



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA CON FLUORESCENCIA
3D PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA
DISUELTA EN EL SUBSUELO**

Tesis que presenta

Rosa María Fuentes Rivas

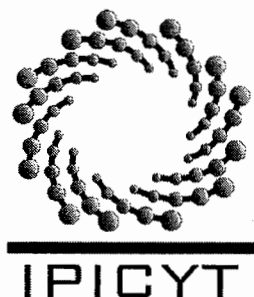
Para obtener el grado de

Doctor (a) en Geociencias Aplicadas

Director de la Tesis:

Dr. José Alfredo Ramos Leal

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto de 2016



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de una metodología con fluorescencia 3d para la caracterización de la materia orgánica disuelta en el subsuelo**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Geociencias Aplicadas fue elaborada por **Rosa María Fuentes Rivas** y aprobada el **cinco de agosto del dos mil dieciséis** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Alfredo Ramos Leal
Didirector de la tesis

Dr. Francisco Martín Romero
Miembro del Comité Tutorial

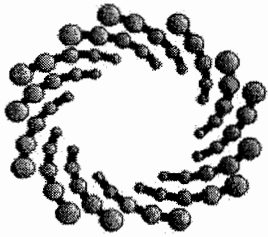
Dr. Germán Santacruz León
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Los resultados de este trabajo se realizaron en el Laboratorio del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA-UAEMex), adscrito a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex). Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Esta tesis fue elaborada bajo la dirección del Dr. José Alfredo Ramos Leal.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (198500) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., así como una beca por escritura de tesis del Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 001 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Geociencias Aplicadas está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 5 días del mes de agosto del año 2016, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Germán Santacruz de León	Presidente	COLSAN
Dr. Sanjeet Kumar Verma	Secretario	IPICYT
Dr. Josué de Lara Bashulto	Sinodal	IPICYT
Dr. José Alfredo Ramos Leal	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTORA EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó la C.

Rosa María Fuentes Rivas

sobre la Tesis intitulada:

Desarrollo de una metodología con fluorescencia 3d para la caracterización de la materia orgánica disuelta en el subsuelo

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Alfredo Ramos Leal

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 5 días del mes de agosto de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos

Agradezco al Dr. José Alfredo Ramos Leal, mi asesor y guía durante el desarrollo del presente trabajo, por brindarme su apoyo incondicional, su comprensión, confianza y compartir conmigo su gran experiencia.

Al Dr. Germán Santacruz de Leon y Dr. Francisco Martín Romero, por enriquecer en todo momento el presente trabajo de investigación, por sus observaciones y constante apoyo que me han permitido fortalecer mi formación.

Al Dr. Josue De Lara Bashulto y Dr. Sanjeet Kumar Verma, por el gran apoyo que me han brindado, gracias.

CONTENIDO

	Página
Constancia de aprobación de tesis	ii
Creditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Relación de tablas	vii
Relación de figuras	ix
Abreviaturas	xii
Abstract	xiii
Resumen	xv
Capítulo 1. Introducción.	1
Capítulo 2. Caracterización de la material orgánica disuelta en agua subterránea del Valle de Toluca mediante Espectrofotometría de Fluorescencia 3D.	7
Capítulo 3. Methodology with 3D Fluorescence Spectroscopy to Characterize Dissolved Organic Matter in Soil.	20
Capítulo 4. Particulate Organic Matter Evolution and 3D Fluorescence of Dissolved Organic Matter in Agricultural Soil Irrigated with Wastewater, in Semi Arid Regions of Mexico.	41
Capítulo 5. Fluorescencia 3D del agua residual en el canal colector urbano-industrial de San Luis Potosí, México.	73
Capítulo 6. Especies de Cromo y Fluorescencia 3D de la Materia Orgánica Disuelta en un Suelo Regado con Agua Residual Industrial.	90
Capítulo 7. Conclusiones Generales y Futuras Investigaciones	117
Referencias Bibliográficas	119

RELACIÓN DE TABLAS

	Capítulo 1	Página
Tabla 1	Profundidad, parámetros <i>in situ</i> , demanda química de oxígeno (DQO) y fluorescencia 3D de las muestras de agua subterránea del Valle de Toluca.....	15
Tabla 2	Fluorescencia 3D de las muestras de agua con mayor valor de demanda química de oxígeno.....	17
Capítulo 3		
Tabla 1	3D fluorescence properties of the dry and wet TCS samples analyzed with a pH of 3 and pH of the soil.....	31
Tabla 2	3D fluorescence properties of the ACS-1 wet soil samples, with 0.01M KNO ₃ extract solution, analyzed at a pH of 3 and a pH of the soil.....	33
Tabla 3	3D fluorescence properties of the three extracts of the ACS-2 wet soil sample, analyzed with at pH of the soil.....	35
Tabla 4	Infrared analysis of the ACS-1 sample.....	37
Capítulo 4		
Tabla 1	Physicochemical characteristics of wastewater, Española River collector.....	50
Tabla 2	Chemical characteristics of wastewater, Española River collector.....	51
Tabla 3	Physicochemical properties of agricultural soil samples, Rancho La Libertad, San Luis Potosí.....	53
Tabla 4	Physicochemical characteristics of soil samples, Rancho la Libertad, San Luis Potosí.....	55
Tabla 5	3D fluorescence characteristics in soil profiles.....	58
Capítulo 5		
Tabla 1	Parámetros <i>in situ</i> del agua residual (canal colector río Española) y agua de noria.....	80

Tabla 2	Concentración de los aniones mayoritarios en el agua residual (canal colector rio Española).....	82
----------------	--	-----------

Tabla 3	Características de Fluorescencia 3D de las muestras de agua de riego y noria de la zona de estudio.....	84
----------------	---	-----------

Capítulo 6

Tabla 1	Características fisicoquímicas de la columna de suelo analizado.....	98
----------------	--	-----------

Tabla 2	Características de textura de la columna de suelo analizado.	98
----------------	--	-----------

Tabla 3	Características fisicoquímicas del agua residual de riego.....	99
----------------	--	-----------

Tabla 4	Concentración de Cr VI en la solución de saturación y capacidad de retención de cromo a lo largo de la columna de suelo (riegos 1-6), Co Cr (VI) 12.0 mg/L.....	101
----------------	---	------------

Tabla 5	Concentración de Cr VI en agua residual y cromo acumulado a lo largo de la columna de suelo (riegos 7-8), Co Cr (VI) 12.0 mg/L.....	102
----------------	---	------------

Tabla 6	Concentración de Cr VI en agua de saturación del suelo Ce , capacidad de retención de Cr q , coeficiente de distribución Kd , pH y ORP a lo largo de la columna de suelo.....	103
----------------	--	------------

Tabla 7	Características de Fluorescencia 3D de la solución del suelo.....	107
----------------	---	------------

Tabla 8	Resultados de Ce, q y Kd a lo largo de la columna de suelo analizado.....	111
----------------	---	------------

RELACIÓN DE FIGURAS

	Capítulo 2	Página
Figura 1	Localización de la zona de estudio y ubicación de los puntos de muestreo.....	10
Figura 2	Comportamiento espacial de los parámetros <i>in situ</i> : a) Temperatura, b) pH, c) Oxígeno disuelto, d) Conductividad eléctrica.....	12
Figura 3	Distribución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el Valle de Toluca.....	12
Figura 4	Tipos de fluorescencia 3D encontrados en muestras de agua subterránea del Valle de Toluca: a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V.....	14
Figura 5	Matriz de Excitación-Emisión de las muestras con demanda química de oxígeno mayor a 20 mg/L: a) pozo 13, b) pozo 23, c) pozo 24, d) pozo 25, e) pozo 41, f) pozo 45.....	16
Figura 6	Distribución de la intensidad de fluorescencia de los picos: a) pico A, b) pico B, c) pico C, d) pico D en la zona de estudio.....	17
	Capítulo 3	
Figura 1	Location of the sampling areas: a) arid climate (ACS) in San Luis Potosi; b) temperate climate (TCS) in the State of Mexico.....	27
Figura 2	Fluorescence spectra of extracts of dry and wet soil samples from the temperate climate (CTS), obtained with HPLC water, at pH 3 and soil pH.....	30
Figura 3	Fluorescence spectra of extracts (solution 0.01M KCl) of ACS-1 wet soil samples at pH 3 and soil pH (8.5).....	32
Figura 4	Fluorescence spectra of three extracts of the ACS-2 wet soil samples at pH of the soil.....	36
Figura 5	Infrared spectra of the soil sample from the arid climate (ACS-1).....	37

Capítulo 4		
Figura 1	Location of agricultural soil and wastewater sampling sites: Rancho Viejo ejido and Española River, San Luis Potosí, Mexico.....	48
Figura 2	Behavior of chemical characteristics in the soil profile. A) pH, sample MS1. B) pH, sample MS2. C) EC, sample MS1, D) EC, sample MS2. E) % OC, sample MS1. F) % OC, sample MS2. G) CEC, sample MS1. H) CEC, sample MS2.....	56
Figura 3	EEM spectra of DOM extracted from soil samples at different depths of profile 1 (MS1): a) 0-15 cm, peaks A and B (natural OM), b) 15-30 cm peaks A and D (natural OM, anthropogenic OM), c) 30-60 cm peaks C and D (anthropogenic OM).....	59
Figura 4	EEM spectra of DOM extracted from soil samples at different depths of profile 2 (MS2): a) 0-10 cm, peaks A, humic acids (Region V) and B, fulvic acids (Region III), b) 10-20 cm, peaks A and B, natural OM, c) 20-30 cm, peaks A and D, aromatic proteins (Region I), d) peaks A and D, e) peaks A and D , f) peaks A and D.....	60
Capítulo 5		
Figura 1	Ubicación de los sitios de muestreo de la zona de estudio, Ciudad de san Luis Potosí.....	77
Figura 2	Variación espacial de los parámetros <i>in situ</i> de cada muestra, determinados durante el muestreo.....	79
Figura 3	Espectros de Fluorescencia 3D del agua residual de riego de cinco sitios de muestreo a lo largo del colector río Española, muestreo 2013.....	85
Figura 4	Espectros de Fluorescencia 3D del agua residual de riego de dos sitios de muestreo del canal colector río Española, (AR6, AR7) y agua de noria (AN), muestreo 2014.....	86

Capítulo 6		
Figura 1	Características fisicoquímicas de las muestras de la columna de suelo analizada.....	97
Figura 2	Diagrama de estabilidad de cromo (Eh-pH) en el agua residual con alto contenido en cromo, concentraciones de Cr VI de 10.78 mM, Cr III de 2.31 mM y pH 3.4, para todo el rango de pH y para el intervalo de medidas de pH y potencial redox de las muestras: a) especies de Cr VI, b) especies de Cr III.....	104
Figura 3	Diagrama de estabilidad de cromo (Eh-pH) en la solución del suelo: a) profundidad (0-10, 20-30, 30-40cm), [Cr VI] 0.134 mM, [Cr III] 0.0287 mM, b) profundidad (10-20, 40-50 cm), [Cr VI] 0.115 mM y [Cr III] 0.0248 mM, para el rango de pH 0-12 y para el intervalo de medidas de pH y potencial redox de las muestras (riegos parciales).	105
Figura 4	Diagrama de estabilidad de cromo (Eh-pH) en la solución del suelo: a) profundidad (0-10 cm), fuerza iónica 0.005 M, [Cr VI] 5.01 mM, [Cr III] 1.07 mM, b) (10-20cm), fuerza iónica 0.004 M [Cr VI] de 4.62 mM y [Cr III] de 0.99 mM , c) (20-30 cm), fuerza iónica 0.001 M [Cr VI] de 0.77 mM y [Cr III] de 0.17 mM, d) (30-50 cm), fuerza iónica 0.001 M [Cr VI] de 0.77 mM y [Cr III] de 0.17 mM, para todo el rango de pH y para el intervalo de medidas de pH y potencial redox de las muestras (riego único).....	106
Figura 5	Espectros de Fluorescencia 3D de la solución de saturación del suelo a lo largo del perfil del suelo.....	108
Figura 6	Isotermas de adsorción de cromo a lo largo de la columna de suelo, tiempo de contacto 30 minutos, Temperatura 25°C.....	112
Figura 7	Difracción de Rayos-X, especies de cromo identificadas en el análisis de la fracción orgánica 0-10 cm de profundidad en la columna de suelo: a) Cr ₅ O ₁₂ , b) Cr ₂ O ₅ , c) CrO ₂ y d) Cr ₇ C ₃	113

ABREVIATURAS

AOM	Anthropogenic Dissolved Organic Matter
CE	Conductividad Electrica
CEC	Cation Exchange Capacity
CI	Carbono Inorgánico
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
COD	Chemical Oxygen Demand
COT	Carbono Organico Total
DO	Dissolved Oxygen
DOM	Dissolved Organic Matter
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EC	Electrical Conductivity
EEM	Excitation-Emission Matrix
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
KCl	Cloruro de Potasio
LMP	Límite Máximo Permisible
MEE	Matriz de Excitación-Emisión
MOA	Materia Orgánica de origen Antropogénico
MOD	Materia Orgánica Disuelta
MOS	Materia Orgánica natural del Suelo
ND	No Determinado
OD	Oxígeno Disuelto
ORP	Oxidation-Reduction Potencial
pH	Hydrogen Potencial
SOM	Soil Organic Matter
STD	Solidos Totales Disueltos
T	Temperatura
TDS	Total Dissolved Solids
TOC	Total Organic Carbon

ABSTRACT

One of the most serious problem we face today is soil resources pollution, surface water and groundwater; their environmental impacts, is evaluated based on pollutants concentrations. A parameter to evaluate for establishing the quality in these resources is organic matter. In water, organic matter is dissolved or suspended and it proceeds from soil, food waste, domestic sewage or factories. Soil, is provided by particulate and dissolved natural organic material (SOM, DOM); although it may be impacted by anthropogenic dissolved organic matter (AOM). The DOM is found in soil solution and it is an important component, due to, its high affinity to pollutants.

The aim of this work was to develop a methodology with 3D fluorescence to characterize DOM in soil, surface water, agricultural land and groundwater. This work is a contribution to the knowledge of characteristics and evolution of DOM, natural and anthropogenic in these environments.

The first analysis was conducted in 49 drinking water sources located near the Toluca-Lerma (Toluca Valley, State of Mexico) industrial zone. 51 percent of samples exceeded the limit for drinking water COD. By analyzing 3D Fluorescence DOM and AOM were identified. Aromatic proteins (AOM) were observed in San Mateo-Lerma, Toluca, Lerma and Ocoyoacac industrial areas. This demonstrates the influence that industrial development has had in the area over water quality. 60 percent of samples showed AOM contamination.

The second research describes the methodology with 3D fluorescence to characterize DOM in soil. The DOM sample was extracted in a dry sample and in a wet sample with HPLC water, 0.01 M KCl solution and 0.01 M KNO₃ solution in temperate soil and arid climate. In temperate soil only DOM was identified, in arid climate sample, aromatic proteins and amino acids (AOM). In extracts with KNO₃ solution the influence of nitrogen was observed, reflected by a shift of the spectrum to 240 nm. The spectra obtained by wet sample extracts, 0.01M KCl solution and

soil pH shows better defined and delimited peaks. The excitation wavelength was unchanged and the emission with little variation. Infra-red results, confirm the presence of anthropogenic organic compounds: carboxylic acids, amines and amides.

The third research conducted, shows 3D fluorescence methodology application in agricultural soil irrigated with industrial wastewater. The aim to observe the DOM evolution throughout the soil profile. The results shown the great contribution of wastewater AOM (TOC 2020 mg/L) and low SOM. The wastewater was considered very high risk salinity and low danger of sodicity so, it should limit its use. 3D fluorescence shown the presence of humic and fulvic acids (DOM); and, aromatic proteins and microbial degradation products (AOM), this last one observed depth greater percentage of clay.

In a fourth investigation, the spatial evolution of AOM was analyzed with 3D fluorescence in collector wastewater, Españita river, and groundwater from San Luis Potosí Valley. 3D fluorescence water showed the presence of DOM and AOM (microbiological degradation products and aromatic proteins). The data suggest that water quality in aquifer of agricultural área, is damaged by intensive use of wastewater in irrigation activities.

Finally, the chromium species were identified in soil solution, from soil irrigated with industrial wastewater; as well as their retention capacity chromium was measured. 3D fluorescence showed the presence of humic and fulvic acids. According to the distribution diagrams chromium species, the predominant type of Cr (VI) was HCrO_4^- and Cr (III) Cr_2O_3 . Most chromium accumulation occurs in the first 10 cm of soil profile and as the Bach tests, with greater affinity for organic matter, evidenced by adsorption isotherms and K_d . The results of X-Ray diffraction were found Cr_2O_5 , Cr_5O_{12} , CrO_2 and Cr_7C_3 chromium species at a depth greater amount of organic matter, confirming chromium removal by precipitation due to reducing conditions of organic matter.

RESUMEN

Uno de los problemas más serios que enfrentamos en nuestros días es la contaminación de los recursos de suelo, agua superficial y agua subterránea; su impacto ambiental es evaluado comúnmente con base en las concentraciones de los agentes contaminantes presentes. Un parámetro a evaluar para establecer la calidad de estos recursos es la materia orgánica. En el agua, esta materia orgánica se encuentra disuelta o suspendida y procede de desechos de alimentos, aguas negras domésticas o de fábricas. En el caso del agua subterránea, puede ser de origen natural o antropogéneo. El suelo a su vez, está provisto de materia orgánica natural particulada (MOS) y disuelta (MOD); aunque, puede ser impactado por materia orgánica disuelta de origen antropogénico (MOA). La MOD, se encuentra en la solución del suelo y es un componente importante, debido a su elevada afinidad por los contaminantes.

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar una metodología con fluorescencia 3D para caracterizar la MOA en agua superficial, suelo agrícola regado con agua residual y agua subterránea. Este trabajo constituye una aportación al conocimiento de las características y evolución de la MOD, de origen natural y MOA antropogénico en estos ambientes.

La primera caracterización de la MOD se realizó en 49 fuentes de abastecimiento de agua potable, ubicadas en las cercanías de la zona industrial Toluca-Lerma (Valle de Toluca, estado de México). El 51 % de las muestras sobrepasó el límite de DQO para agua potable. Mediante Fluorescencia 3D se identificó MOD y MOA. Las proteínas aromáticas (MOA), se observaron en la zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma y la zona industrial de Toluca, Lerma y Ocoyoacac. Lo anterior demuestra la influencia que ha tenido el desarrollo industrial en la zona sobre la calidad del agua. El 60 % de las muestras mostró contaminación por MOA.

La segunda investigación aborda el desarrollo de una metodología con fluorescencia 3D para la caracterización de la MOD en suelo. La MOD fue extraída en muestra seca y húmeda con agua HPLC, solución 0.01 M KCl y solución 0.01

M KNO_3 en suelo de clima templado y clima árido. En suelo de clima templado se identificó MOD. En la muestra de clima árido, además de MOD, proteínas aromáticas y aminoácidos (MOA). En los extractos con solución de KNO_3 se observó la influencia del nitrógeno, reflejada por un desplazamiento del espectro hasta los 240 nm. Los espectros obtenidos con extractos en muestra húmeda, solución 0.01M de KCl y pH del suelo, muestra picos mejor definidos y delimitados. La longitud de onda de excitación permaneció sin cambio y de la de emisión con poca variación. Los resultados de infra rojo confirman la presencia de compuestos orgánicos de origen antropogénico: ácidos carboxílicos, aminas y amidas.

La tercera investigación llevada a cabo muestra la aplicación de la metodología de fluorescencia 3D en suelo agrícola regado con agua residual industrial, con el objetivo de observar la evolución de la MOD a lo largo del perfil del suelo. Los resultados mostraron el gran aporte de MOA del agua residual (2020 mg COT/L) y el bajo contenido de MOS. El agua residual se consideró con muy alto peligro de salinidad y bajo peligro de sodicidad por lo que se debería limitar su uso. La fluorescencia 3D mostró la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos (MOD); así como, proteínas aromáticas y productos de degradación microbiana (MOA), esta última observada a la profundidad de mayor porcentaje de arcilla.

En una cuarta investigación se analizó la evolución espacial de la MOA con fluorescencia 3D en el canal colector de agua industrio-municipal, río Españita y en agua de noria. La fluorescencia 3D del agua, mostró la presencia de la MOD y MOA (productos de degradación microbiana y proteínas aromáticas). Los datos obtenidos sugieren que la calidad del agua en el acuífero colgado de la zona agrícola se ve deteriorada por el uso intensivo de agua residual en las actividades de riego.

Por último, se realizó una parte experimental en donde se identificaron especies de cromo en la solución de un suelo regado con agua residual industrial; así como, su capacidad de retención al Cr. La fluorescencia 3D mostró la presencia de

ácidos húmicos y fúlvicos. La especie predominante de Cr (VI) en la solución del suelo fue HCrO_4^- y de Cr (III) más estable Cr_2O_3 . La mayor acumulación de cromo se da en los primeros 10 cm de la columna de suelo y al igual que en las pruebas Bach, con mayor afinidad por la presencia de materia orgánica, evidenciado por las isotermas de adsorción y el K_d . En los resultados de difracción de Rayos X se encontraron las especie de cromo Cr_2O_5 , Cr_5O_{12} , CrO_2 y Cr_7C_3 , a la profundidad con mayor cantidad de materia orgánica, confirmándose la eliminación de cromo por precipitación, debido las condiciones reductoras producidas por la materia orgánica.

CAPÍTULO

1

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos de suelo, agua superficial y subterránea, es uno de los problemas más serios en nuestros días, su extensión e impactos ambientales son evaluados comúnmente con base en las concentraciones de agentes contaminantes presentes en estos ambientes. Evaluar la calidad o grado de alteración de estos recursos no solo depende de la cantidad de contaminante presente en ellos, si no de establecer la peligrosidad de cada uno de ellos.

El suelo de forma natural está provisto de materia orgánica (MOS), incorporada por el proceso de descomposición de plantas y animales. La MOS incrementa la fertilidad, mejora las condiciones fisicoquímicas, aporta nutrientes esenciales para las plantas, es activador biológico y ayuda a estabilizar el pH. Los métodos utilizados para el análisis de la materia orgánica en el suelo establecen un porcentaje de la materia orgánica en forma particulada (MOS) dejando de lado la importancia que tiene la materia orgánica disuelta (MOD) presente en la solución del suelo.

La MOD en el suelo puede ser de origen natural o antropogénico. La MOD natural consta de sustancias de peso molecular bajo como los ácidos orgánicos y

aminoácidos; así mismo, de moléculas complejas de peso molecular alto como las sustancias húmicas (ácidos humicos y fúlvicos) y enzimas (Yuan et al. 2011; Ran et al. 2013). La materia orgánica de origen antropogénico (MOA) es incorporada al suelo mediante los sistemas de riego con agua residual o bien por el vertido de efluentes industriales, que incluyen una gran variedad de compuestos químicos: hidratos de carbono, proteínas, aminoácidos, ésteres, ácidos carboxílicos, aldehídos, hidrocarburos, alcoholes, fenoles, entre otros (Domenech y Peral 2006).

Determinar la MOS resulta fundamental para establecer la fertilidad y productividad agrícola y forestal de los suelos (Davel y Ortega 2003; Álvarez y Steinbach 2006). Hay suelos que son naturalmente fértiles, pero en muchos lugares son de poca fertilidad o pierden nutrientes. En esos lugares regularmente se recurre al riego con agua residual para compensar esta pérdida de nutrientes.

En diversas partes del mundo se han realizado estudios para evaluar el grado de alteración de recursos terrestres y acuáticos. En México; por ejemplo, 21 millones de hectáreas son de uso agrícola, 6.5 millones son de riego (FAO, 2013) y de éstas, 350,000 ha son regadas con agua residual sin tratamiento. La irrigación con agua residual, al igual que la MOS, provee al suelo de nutrientes, fósforo y materia orgánica (MOA) (Siebe, 1998); sin embargo, la aplicación a largo plazo causa efectos negativos como la acumulación de metales pesados en suelo, situación que afecta la concentración, toxicidad y biodisponibilidad de los metales traza en los ambientes naturales (Brady, 2002), así como a la población microbiana y la fertilidad del suelo (Ahmad *et al.* 2005).

El uso intensivo del agua residual como recurso agrícola en algunos casos ha ocasionado también la alteración de la calidad del agua subterránea, la cual presenta una marcada influencia de contaminación asociada con efluentes de origen municipal e industrial, evidenciada por la presencia de material orgánico y metales pesados (Medina, 1961; Instituto de Geofísica de la UNAM, 1988; Carrillo y Armienta, 1989; Cardona-Benavides, 1990; Carrillo-Rivera, 1992; CNA, 1996; Castillo, 2003; Ramos-Leal *et al.*, 2010; COTAS, 2010; Moran-Ramírez, 2010;

Salazar-Ledesma, 2011). A su vez, esta práctica ha provocado la acumulación de metales pesados en plantas acuáticas, cultivos y suelo de las zonas agrícolas (Sarabia–Meléndez, 2011).

Además del uso de agua residual en riego, la fertilización orgánica y actividades de minería provocan un aumento en las concentraciones de metales pesados en el suelo creando así una gran preocupación debido a su generalizada distribución y múltiples efectos en el ecosistema, debido a que el tipo de metal y su concentración están influenciados por el tipo de suelo, y su movilidad, en función de las características fisicoquímicas, clima y topografía (Tabari *et al.*, 2008; Jimoh y Mahmud, 2012; Mapanda *et al.*, 2005; Krishna y Govil, 2008; Dantu, 2009; Blasioli *et al.*, 2010). Por tanto, el interés por saber el comportamiento de estos elementos en el suelo va en aumento y con ello la cantidad de estudios enfocados a evaluar los riesgos potenciales a los que se puede enfrentar el ser humano (Abollino *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2007; Tabari *et al.*, 2008; Cheraghi *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2012).

Se ha establecido que entre los componentes sólidos reactivos que presenta el suelo, la materia orgánica (MOS) tiene una gran capacidad de sorción hacia los iones metálicos (Benedetti *et al.*, 1996; Ying *et al.*, 2002), debido a que las sustancias no húmicas (carbohidratos, proteínas, péptidos, polifenoles, aminoácidos, grasas, ceras y ácidos de bajo peso molecular) (Sparks, 2003) forman complejos con los iones metálicos (Kalbitz *et al.*, 2000) una vez que éstos se unen a los grupos funcionales presentes (Kalbitz *et al.*, 2000): carboxilos(-COOH), fenoles (-OH), tioles (-SH) y aminas(-NH₂). Además de las sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) que absorben con mayor fuerza a los metales y forman combinaciones estables insolubles en suelos (Mc Bride, 1994).

La MOS puede ser el mayor sumidero para la retención de metales pesados, aunque también puede ser una fuente de materia orgánica disuelta (MOD) que, paradójicamente es el factor de mayor control para el transporte de metales traza

(Burton *et al.*, 2003; Davis, 1984). La reactividad química de la MOS está influenciada por el pH, la fuerza iónica, el grado de mineralización y la relación suelo/agua (Kalbitz *et al.*, 2000). En solución, la MOD puede incrementar la solubilidad de los metales (Davis, 1984; Burton *et al.*, 2003; Mesquita *et al.*, 2004; Martínez y McBride, 1999; Sauvé *et al.*, 2000), formando complejos estables solubles de Me-MOD (McBride y Blasiak, 1979; Stevenson y Fitch, 1981; Vermeer *et al.*, 1998; Davis, 1984).

Algunos estudios reportan que la MOD disminuye la toxicidad y biodisponibilidad de los metales para la fauna acuática y que contribuye a la movilización de algunos metales en el suelo por desorción y disolución mineral hacia los acuíferos (Gustafsson *et al.*, 2003). Sin embargo, otros estudios concluyen que la concentración de carbón orgánico disuelto (COD) es un predictor insuficiente para la movilización de metales en el suelo (Kalbitz *et al.*, 2000). No obstante, las asociaciones de éstos con los grupos funcionales de la MOS no están bien descritas, así como tampoco lo está el papel de la MOD.

Para poder entender los mecanismos de retención y movilidad de metales pesados en suelos es importante entender las interacciones de la materia orgánica sólida y disuelta con los metales pesados en ambientes complejos y dinámicos como los suelos; situaciones aún no exploradas y de las cuales no hay evidencia pero se cree que es determinante en la movilidad y/o retención de metales en los suelos (Leszczyńska *et al.*, 2011).

En ambientes acuáticos, contaminados o no, se determina la cantidad de MO midiendo la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) y DQO; sin embargo, con estos análisis no es posible tener un resultado exacto del tipo de compuesto que se encuentra en ella. Una técnica utilizada para caracterizar la MOD, natural o antropogénica, es la Fluorescencia 3D, ya que aprovecha las características espectrofotométricas de la MOD. Los centros de fluorescencia de la MOD se atribuyen a grupos naturales: material húmico, fúlvico y proteínas fluorescentes (Coble, 1996; Westerhoff *et al.*, 2001), y se reconoce que la fluorescencia es

generada por los núcleos aromáticos altamente sustituidos y los compuestos de peso molecular alto (Senesi *et al.*, 1989). La luz fluorescente que despiden la MOD, ha sido investigada durante años para su caracterización (Mopper y Schultz, 1993; Coble, 1996, 2004; Mayer *et al.*, 1999; McKnight *et al.*, 2001; Newson *et al.*, 2001; Westerhoff *et al.*, 2001).

El método por fluorescencia genera una matriz de excitación-emisión (MEE) que cubre longitudes de onda de 200 nm (longitud de onda corta UV) a 500 nm (luz azul verde visible) respectivamente. Para facilitar su identificación Wen y Westerhoff (2003) construyeron un diagrama integrado por cinco regiones como apoyo para la identificación de los picos obtenidos en la MEE, de manera que con tan solo posicionar los valores de longitud de onda de excitación y de emisión del pico identificado en la MEE es posible saber el tipo de materia orgánica presente.

El método de Fluorescencia 3D ha sido ampliamente utilizado en plantas de tratamiento de agua residual para evaluar la eficiencia del tratamiento, en cambio, no así para estudios de contaminación de acuíferos; así como tampoco, en suelos agrícolas regados con agua residual. En este trabajo se desarrolló una metodología para el análisis de la MOD en suelos con fluorescencia 3D (AMODS-F3D).

AMODS-F3D consiste en: pesar 10 g de suelo húmedo homogéneo, dejar secar al aire y bajo sombra; una vez seca la muestra, pesar y por diferencia de pesos calcular el porcentaje de humedad perdida. Ya conocida la humedad, colocar la cantidad de suelo húmedo equivalente a 5g suelo seco, en un tubo de centrifuga de 50 ml y adicionar 50 ml de agua deionizada (HPLC) para obtener una extracto 1:10 (w/v). Mantener la suspensión en agitación horizontal dos horas a 20°C, dejar reposar 12 hr. Centrifugar la muestra a 500 rpm durante 15 min y filtrar con membranas de nitrocelulosa de 0.45 µm para separar el sobrenadante.

Antes de realizar el análisis de fluorescencia 3D, determinar a los extractos la DQO, obtener 20 ml de dilución del extracto a una concentración de 2 mg DQO/L. Realizar el análisis de fluorescencia sin alterar el pH del suelo. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron con un espectrofluorómetro marca Perkin Elmer, modelo LS55. En la caracterización de las muestras se obtienen 45 espectros de emisión individuales a longitudes de onda de emisión (λ_{em}) entre 250 y 600 nm con intervalos de 5nm y recolectados a las longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) entre 200 nm y 450 nm, con velocidad de escaneo de 1500 nm/min y un tiempo aproximado de 25 min. Aunado a los análisis de los extractos se obtiene el espectro de agua deionizada (blanco) el cual es sustraído a todos los espectros para obtener el espectro corregido de cada muestra.

En los siguientes capítulos se de este documento se presentan los resultados de la aplicación de la metodología desarrollada, utilizando espectroscopia de fluorescencia 3D en diferentes escenarios: agua subterránea, agua superficial y suelo.

CAPÍTULO

2

**CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIAL ORGÁNICA DISUELTA EN
AGUA SUBTERRÁNEA DEL VALLE DE TOLUCA MEDIANTE
ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA 3D.**

CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN AGUA SUBTERRÁNEA DEL VALLE DE TOLUCA MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA 3D

Rosa María FUENTES RIVAS^{1*}, José Alfredo RAMOS LEAL¹,
María del Carmen JIMÉNEZ MOLEÓN² y Mario ESPARZA SOTO²

¹ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT) Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a. Sección. San Luis Potosí, S.L.P., México, C.P. 78216

² Centro Interamericano de Recursos del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, (CIRA-UAEMEX). Carretera Toluca-Atzacomulco, km 14.5, Toluca, Estado de México, México, C.P. 50200

*Autor de correspondencia: rmrivas48@yahoo.com.mx

(Recibido agosto 2014; aceptado febrero 2015)

Palabras clave: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, proteínas aromáticas, demanda química de oxígeno

RESUMEN

La materia orgánica en el agua está compuesta por miles de componentes: partículas macroscópicas, coloides o macromoléculas disueltas. Caracterizar la materia orgánica disuelta en el agua para abastecimiento humano es esencial para establecer sus condiciones físicas y los índices de contaminación del agua. La materia orgánica disuelta en 49 muestras de agua subterránea cercanas a la zona industrial Toluca-Lerma (Valle de Toluca, Toluca, Estado de México) fueron caracterizadas a través de la demanda química de oxígeno (DQO) y por espectroscopia de fluorescencia 3D. De acuerdo con los datos, el 100 % de las muestras alcanzó valores de DQO entre 1 y 35 mg/L. Se asume la posible interferencia de material inorgánico oxidable sobre las medidas de DQO. Aproximadamente el 60 % de las muestras de fluorescencia mostró contaminación por materia orgánica de origen antrópico.

Key words: humic acids, fulvic acids, aromatic proteins, chemical oxygen demand, anthropogenic pollution

ABSTRACT

Organic matter in water consists of thousands of components, including macroscopic particles, colloids or dissolved macromolecules. Characterization of dissolved organic matter in drinking water is essential to establish its physical-chemical properties and water pollution index. In this work, the dissolved organic matter from 49 groundwater sources from the Toluca-Lerma industrial area (Toluca Valley, Toluca, Estado de México) were characterized by chemical oxygen demand (COD) and by 3-D fluorescence spectrophotometry. According to the results, 100 % of the samples had COD values between 1 and 35 mg/L. It was assumed the possible interference from inorganic material on the COD results. Approximately 60 % of the fluorescence samples showed organic matter contamination from anthropogenic origin.

INTRODUCCIÓN

La materia orgánica disuelta (MOD) es una compleja mezcla heterogénea de macro-moléculas, cuyos principales componentes en las aguas dulces son sustancias húmicas, carbohidratos y aminoácidos (Steinberg y Münster 1985, Volk *et al.* 1997, Baker 2001, Engelhaupt y Bianchi 2001, Baker y Spencer 2004). La MOD en las aguas naturales puede ser originada por la descomposición del material biológico procedente de animales, plantas y microorganismos (Spence *et al.* 2011).

La degradación de la calidad del agua subterránea en México es un problema cada vez más común en acuíferos urbanos o cercanos a actividades antrópicas, y en muchos de los casos aún se desconoce la calidad química del agua (Esteller y Ordaz 2002).

La contaminación del agua por materia orgánica puede generarse por vertidos urbanos, actividades ganaderas, así como por escurrimientos agrícolas e industriales. La materia orgánica consiste en millares de componentes, como partículas macroscópicas, coloides o macromoléculas disueltas que pueden causar color, olor, sabor, el desarrollo de microorganismos patógenos o implicar la presencia de materia no biodegradable (USEPA 2004). Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son proteínas (40-60 %), carbohidratos (25-50 %) y aceites y grasas (10 %) (Mostofa *et al.* 2007, Chandrappa y Das 2014).

La concentración de materia orgánica en el agua se determina directamente con la medida del carbono orgánico total (COT) e, indirectamente, midiendo la capacidad reductora del carbono existente con la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Sin embargo, no es posible obtener un resultado exacto del tipo de compuestos que se encuentra en ella.

La técnica usada para caracterizar la materia orgánica disuelta es la fluorescencia 3D. La fluorescencia es la propiedad de algunas moléculas orgánicas e inorgánicas de liberar energía en forma de luz cuando son excitadas por una fuente de alta energía luminosa, la cual eleva los niveles de energía de los electrones dentro de la molécula (Baker y Genty 1999). La fluorescencia de aguas superficiales o subterráneas sin contaminar es generada de forma predominante por ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos) y en menor grado por el grupo amino aromático de proteínas del material orgánico residual de flora y fauna (Baker y Genty 1999). La MOD tiene características espectrofotométricas distintivas por lo que, para tratar de

caracterizarla, la luz fluorescente que despiden ha sido investigada durante muchos años (Mopper y Schultz 1993, Coble 1996, Mcknight *et al.* 2001, Newson *et al.* 2001, Westerhoff y Esparza 2001).

En el análisis por fluorescencia de una muestra de materia orgánica disuelta se genera una matriz de excitación-emisión (MEE) que cubre longitudes de onda de 200 nm (longitud de onda corta UV) a 500 nm (luz azul verde visible). Esto debido a que la muestra puede contener centros de fluorescencia que se atribuyen a grupos naturales tales como material húmico, fúlvico y proteínas fluorescentes (Coble 1996, Westerhoff y Esparza 2001). Aunque se desconoce cómo estos centros de fluorescencia se relacionan con la estructura química de la MOD, se reconoce que la fluorescencia es generada por los núcleos aromáticos altamente sustituidos y por los compuestos de peso molecular alto (Senesi *et al.* 1989).

Las intensidades de los picos proteínicos y de los ácidos húmicos correspondientes a la materia orgánica natural podrían utilizarse para identificar el origen de la MOD ya que el agua natural sin contaminar tiene una relación 1:3 (picos proteínicos: picos húmicos) (Baker *et al.* 2004). Mientras que relaciones mayores podrían indicar la presencia de contaminación antrópica.

En la década de los setenta, en el curso alto del río Lerma se propició un gran asentamiento de industrias. Desde entonces, el Valle de Toluca es una zona industrialmente activa y con un acelerado crecimiento urbano e industrial. Actualmente, el número de industrias sobrepasa las 2500, lo que ha provocado una explotación excesiva del agua en los acuíferos, así como la contaminación de sus cuerpos de agua superficial por el vertido de aguas residuales y escurrimientos agrícolas (Jiménez-Moleón *et al.* 2010).

En esta región se encuentran los acuíferos del alto Lerma, que corresponden al Valle de Toluca y al Valle de Ixtlahuaca-Atlacomulco. En 1970 se perforaron 230 pozos para cubrir la demanda de agua en el Valle de Toluca y el déficit de agua en la Ciudad de México. Sin embargo, la sobreexplotación de los acuíferos ha causado efectos negativos, tales como hundimientos, agrietamientos, reducción de los niveles freáticos y desequilibrio hidrológico de la cuenca (Jiménez-Moleón *et al.* 2010).

Como consecuencia de las descargas industriales y domésticas municipales, el agua superficial del Valle de Toluca se encuentra contaminada. Debido a las características que presenta el subsuelo en esta zona, puede esperarse un deterioro importante en

la calidad del agua subterránea por la presencia de MOD. Sin embargo, dado su heterogeneidad, la caracterización estructural y funcional de la MOD es extremadamente difícil.

La técnica de fluorescencia tiene la ventaja de analizar una mezcla de fluoróforos de propiedades espectrales desconocidos en un amplio rango de longitudes de onda de excitación-emisión, además de ser una metodología confiable, rápida y de bajo costo, no requiere largos tratamientos previos y sólo se necesita un pequeño volumen de muestra.

El objetivo de este trabajo fue identificar el tipo de MOD en el agua subterránea y la posible contaminación antrópica, utilizando espectroscopia de fluorescencia 3D.

MATERIALES Y MÉTODOS

Zona de estudio

El Valle de Toluca se localiza en el centro-oeste del Estado de México (**Fig. 1**). Está separado de la cuenca de México por la Sierra de las Cruces. Forma parte de la cuenca del curso del alto del río Lerma y está rodeado de altas montañas, como el Nevado de Toluca (4690 msnm).

La zona de estudio pertenece a la provincia fisiográfica Faja Volcánica Transmexicana, que se caracteriza por la presencia de basaltos fracturados con alta permeabilidad, intercalados con material escoráceo,

así como por la presencia de derrames de lava con tubificaciones.

El acuífero del Valle de Toluca está formado por materiales detríticos con predominio de gravas, arenas y conglomerados con matriz arcillo limosa, aunque también se pueden diferenciar intercalaciones de horizontes de piroclastos y tobas. Estos materiales detríticos reposan sobre un basamento constituido por material volcánico consolidado cuya naturaleza es variable (Velázquez y Ordaz 1994).

En los valles, estas rocas volcánicas fracturadas están cubiertas por depósitos lacustres y aluviales, cuya permeabilidad es muy variable, por lo que se convierten en acuíferos confinados o semiconfinados con un coeficiente de almacenamiento bajo. El material piroclástico tiene alta porosidad, pero su permeabilidad es baja, en tanto que los depósitos lacustres del Plioceno Tardío se caracterizan por su poca permeabilidad (Velázquez y Ordaz 1994).

Muestreo y análisis

Se localizaron 49 fuentes de abastecimiento de la zona del Valle de Toluca en los municipios de Toluca, Metepec, Lerma, Ocoyoacac, San Mateo Atenco, Temoaya y Xonacatlán (**Fig. 1**). El muestreo se realizó entre los meses de mayo y junio de 2006, en temporada de estiaje. La toma de muestras para materia orgánica (DQO), así como su preservación, se realizaron siguiendo los procedimientos establecidos por la APHA-AWWAFPC (1992).

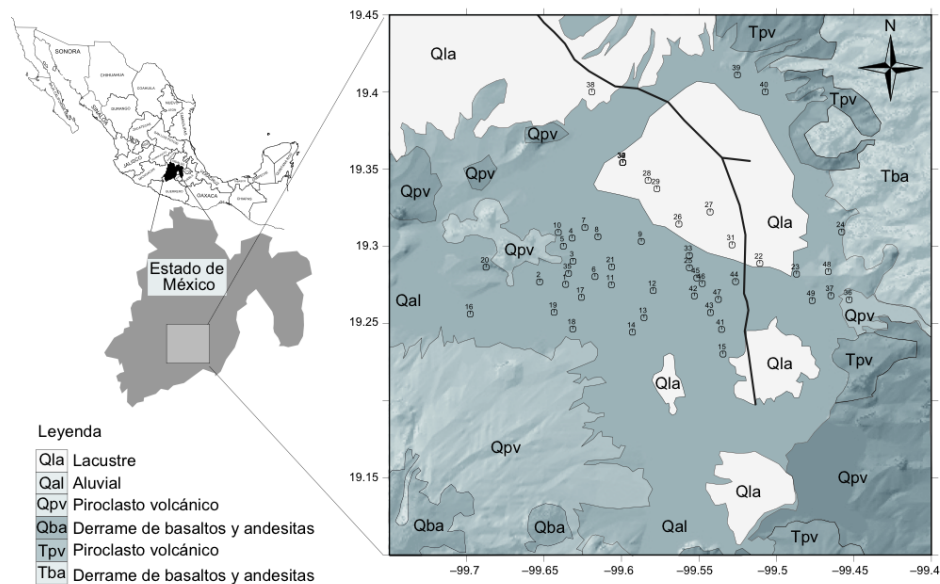


Fig. 1. Localización del área de estudio y ubicación puntos de muestreo

Para la toma de muestras se utilizaron frascos de polietileno previamente sumergidos en una solución de ácido nítrico durante 24 h y enjuagados con agua destilada. Después de su recolección y transporte, las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4 °C hasta su procesamiento en el laboratorio (APHA-AWWAWFPC 1992).

Parámetros *in situ*

A cada una de las muestras se le determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos *in situ*: pH, temperatura (T), oxígeno disuelto (OD) y conductividad eléctrica (CE). Se realizaron tres medidas por parámetro en forma consecutiva y se reportó el valor promedio de las lecturas.

Análisis de DQO

El análisis de cada una de las muestras se realizó por duplicado. La DQO se determinó siguiendo el procedimiento marcado por APHA-AWWAWFPC (1992): Método de reflujo cerrado /Método Espectrofotométrico.

Análisis de fluorescencia

El análisis de fluorescencia se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Westerhoff *et al.* (2001) y se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo LS55. En la caracterización de las muestras se obtuvieron 45 espectros de emisión individuales, los cuales fueron registrados a las longitudes de onda de excitación (I_{exc}) entre 200 nm y 450 nm y longitudes de onda de emisión (I_{em}) entre 280 y 550 nm. Además, se obtuvieron tres tipos de análisis de fluorescencia: el primero pertenece al perfil de MEE, el segundo corresponde a los espectros de emisión y el tercero a los espectros sincronizados.

Los perfiles de la MEE, así como los de exploración de la emisión, fueron hechos sobre un rango de longitudes de onda de excitación (λ_{exc} = 540 nm) y de emisión (λ_{em} = 200 nm). Las muestras de agua se analizaron a una concentración de 2 mg/L de DQO (ajustada por dilución) y con un valor de pH de 3, el cual se ajustó mediante la adición de ácido clorhídrico. A 290 nm, se colocó un filtro que se utilizó en todos los análisis con el fin de eliminar las interferencias de la luz del pico denominado Raleigh de segundo orden (segunda de Raleigh). Los perfiles de las MEE fueron corregidos, al restar a todos los espectros la MEE del agua destilada (factor de corrección blanco) medida durante el análisis de las muestras con la finalidad de eliminar la interferencia que provocan los picos de Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros *in situ*

Los parámetros fisicoquímicos *in situ* de T y pH, no mostraron gran variación espacial (**Fig. 2**). Los valores bajos de temperatura y de pH se identificaron cerca de la zona de recarga (Sierra de las Cruces y Nevado de Toluca) y se incrementa en dirección al flujo del agua subterránea (**Fig. 2a** y **2b**). De acuerdo con los valores de pH estimados, el agua analizada es neutra a levemente alcalina. Los valores máximo y mínimo de pH fueron 8.25 y 6.74, alcanzando un valor promedio de 7.12 (**Fig. 2a**). El valor máximo de temperatura fue de 25.8° C, el mínimo de 14.3 °C y el promedio de 19.9 °C (**Fig. 2b**). Respecto al oxígeno disuelto (OD), los valores localizados en la zona estuvieron en el rango de 1.22 mg/L a 7.8 mg/L y se observó que los valores altos se ubican cerca a la Sierra de las Cruces (**Fig. 2c**).

Con relación a la conductividad se observan significativas diferencias espaciales. El valor más alto de conductividad se encontró en el pozo 33 (598 μ S/cm) ubicado en la zona industrial Lerma, lo que indica un mayor contenido de sólidos disueltos y muestra que el agua se encuentra más mineralizada en esta zona. El valor mínimo se presentó en el pozo 40 (147 μ S/cm), mientras que el valor medio de dicha conductividad fue de 299 μ S/cm. Los pozos en los que se observaron los valores mayores de conductividad se encuentran localizados dentro de los límites del municipio de Lerma (**Fig. 2c**) y corresponden a los pozos de menor profundidad. Por el contrario, los valores bajos se observaron en los límites del municipio de San Mateo Atenco y en parte de los municipios de Metepec y Xonacatlan, en los pozos más profundos (**Fig. 2c**). Los valores de conductividad aumentan hacia la parte central de la zona de estudio, de forma paralela al flujo de agua subterránea (**Fig. 2c**), indicando que la mineralización aumenta con el tiempo de contacto en el acuífero.

Con la medida de la conductividad se evaluó el grado de mineralización del agua en la zona estudiada, por lo que, de acuerdo con lo especificado por Rodier (1998), el 10 % de las muestras mostró una mineralización débil, el 33 % mineralización media y el 57 % mineralización media acentuada. Los pozos en los que se observaron valores mayores de conductividad se encuentran localizados dentro de los límites del municipio de Lerma y corresponden a los pozos de menor profundidad; además de que la mayor mineralización se encontró en los pozos sujetos a mayor explotación.

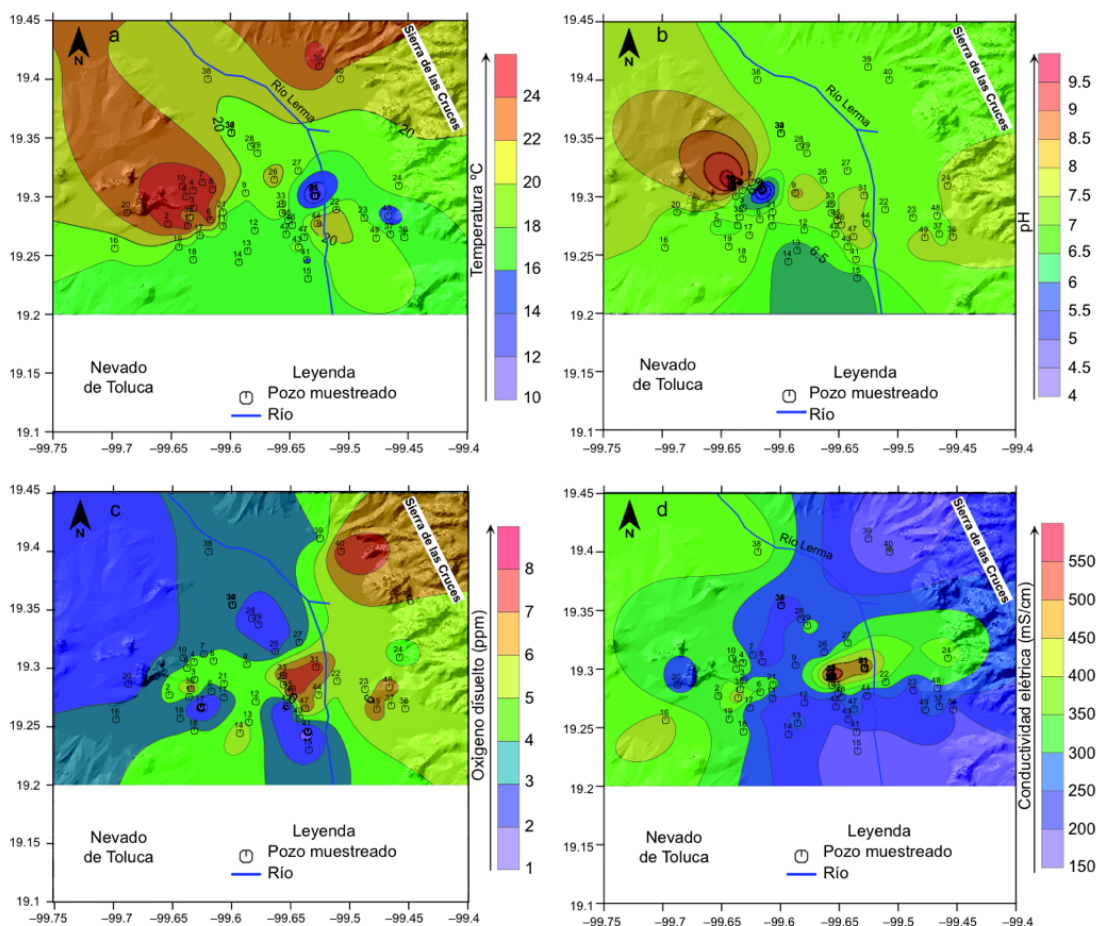


Fig. 2. Comportamiento espacial de los parámetros *in situ*: a) temperatura, b) pH, c) oxígeno disuelto, d) conductividad eléctrica

Demanda química de oxígeno (DQO)

La Norma Oficial Mexicana para agua potable no establece una concentración máxima permitida de DQO en el agua. Sin embargo, la OMS (1998) lo fija en 20 mg/L. Así, el 51 % de las muestras (14 pertenecientes al municipio de Toluca, cinco al de Lerma, tres al de Metepec y dos al de San Mateo Atenco) presentó concentraciones superiores a los 20 mg/L, mientras que el resto de las muestras cumplieron con el límite de la OMS (Fig. 3). La concentración de DQO mostró un valor promedio de 16.0 mg/L y fluctuó en un rango de 1 mg/L a 35 mg/L.

La figura de distribución de DQO en el Valle de Toluca (Fig. 3) evidencia que las mayores concentraciones de DQO se localizan en la zona industrial de Lerma, Toluca y el municipio de Temoaya, disminuyendo hacia las zonas de recarga. Esto revela la influencia de las zonas de recarga sobre los valores de

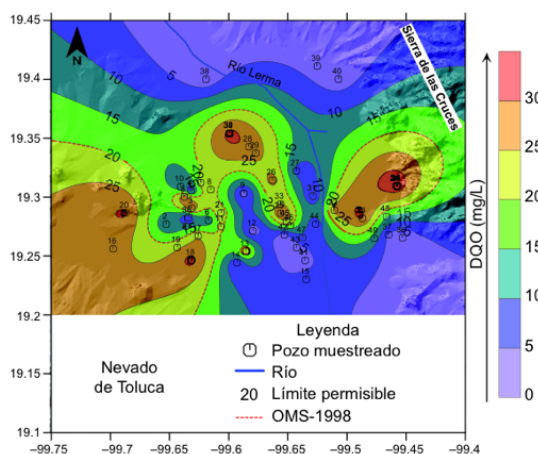


Fig. 3. Distribución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el Valle de Toluca

DQO encontrados, ya que se percibe una dilución de las concentraciones de DQO desde la zona de recarga, aumentando hacia el centro del valle y en dirección al flujo de agua subterránea y al curso del río Lerma.

Fluorescencia 3D

La espectroscopia por fluorescencia ha sido utilizada recientemente para tratar de caracterizar la MOD debido a la simplicidad y facilidad para distinguir entre ciertas clases de materia orgánica, por lo que en este estudio se consideró la aplicación de esta técnica. Con los espectros obtenidos se intentó establecer el origen antrópico de la MOD utilizando las medidas de fluorescencia, según la metodología presentada por Westerhoff (2001). Con base en la MEE, en la intensidad máxima relativa entre cada par de picos y en la presencia o ausencia de MOD, las 49 muestras se clasificaron en cinco tipos:

Tipo I: muestras con dos picos proteínicos (A y B) de alta intensidad de fluorescencia (**Fig. 4a**), observado en el 26 % de las muestras.

Tipo II: muestras con dos picos proteínicos (A y B) de alta intensidad de fluorescencia y un pico húmico (C) a su derecha (**Fig. 4b**), observado en el 14 % de las muestras.

Tipo III: muestras con dos picos húmicos (C y D) de alta intensidad de fluorescencia (**Fig. 4c**), en el 8 % de las muestras.

Tipo IV: muestras con dos picos proteínicos (A y B) de alta intensidad de fluorescencia y dos picos húmicos (C y D) a su derecha (**Fig. 4d**), en el 32 % de las muestras.

Tipo V: muestras con un pico proteínico (B) de alta intensidad de fluorescencia, en el 20 % de las muestras (**Fig. 4e**).

Los resultados obtenidos en las muestras tipo I, II y V serían indicativos de contaminación antrópica en el agua subterránea, debido a que en dichas muestras predominan los picos proteínicos A y B de alta intensidad y por lo tanto la relación de intensidades entre estos y los picos húmicos para aguas no contaminadas 1:3, no se cumple (Baker y Genty 1999, Baker *et al.* 2004 y Mostofa *et al.* 2007; **Cuadro I**).

Las MEE, que se observan en la **figura 5**, fueron obtenidas con las muestras de las fuentes antes mencionadas. En los diagramas MEE, sobre el eje "X" se representa la longitud de onda de emisión de 250 a 600 nm, y sobre el eje de las "Y", la excitación, a longitudes de onda de 200 a 420 nm; las líneas de contorno y los números representan la intensidad de

la fluorescencia (en tercera dimensión, 3D) siendo para este análisis 50 en cada MEE.

En el **cuadro II** se presentan las propiedades generales de la fluorescencia del agua de los pozos con DQO mayor a 20 mg/L, pozos 13, 23, 24, 25, 41 y 45 (**Fig. 5a, b, c, d y f**). Los perfiles de la MEE de estos pozos se muestran en la **figura 5**. Con base en los mapas obtenidos por fluorescencia se identificaron cuatro picos (**Cuadro II**). El pico A fue identificado a longitudes de onda de Ex/Em = 205-210/308-314; de acuerdo con la posición en la que se encuentra el pico, la presencia de proteínas se considera como de posible origen antrópico (relacionado con las aguas residuales municipales). El pico B, al igual que el A, corresponde a la presencia de proteínas (Leenheer y Croué 2003, Baker *et al.* 2004) ya que las aristas del espectro de fluorescencia para estos compuestos fueron de Ex/Em = 220-275/340-350 nm (Westerhoff y Esparza 2001, Baker *et al.* 2004). Por otro lado, el pico C tiene valores de longitud de onda de Ex/Em = 205/434.5; este pico, según Wen y Westerhoff (2003) correspondería a la región de ácidos fúlvicos. Finalmente, el pico D, localizado alrededor de Ex/Em = 320-360/415-420, corresponde a compuestos húmicos (Coble 1996).

La relación de intensidades de los picos proteínicos y los correspondientes a materia orgánica natural (húmicos y fúlvicos) se asocian con un posible origen antrópico de dicha materia orgánica, ya que en el agua natural sin contaminar la relación de estos picos es 1:3 (Baker y Genty 1999, Mostofa *et al.* 2007), como se observa en la muestra 41. Mientras que relaciones de intensidad de los picos proteínicos mayores podrían indicar la presencia de contaminación antrópica, como ocurre en el resto de las muestras.

En la **figura 6** se representa la distribución de la intensidad de fluorescencia de cada pico en la zona de estudio. En el diagrama del pico A (proteínas) la intensidad de la fluorescencia es mayor en la zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma y disminuye en dirección al flujo de agua subterránea (**Fig. 6a**). Los valores máximo y mínimo de intensidad encontrados en el valle fueron 820 nm (pozo 15) y 45 nm (pozo 19). El 74 % de los pozos se ubican entre los valores de intensidad del pico B de 0 a 250 nm (tonos azules), el 26 % restante entre 250 y 820 nm (tonos verde, amarillo, naranja y rojo).

La mayor intensidad del pico B (proteínas) se localizó en las zonas industriales Toluca, Lerma y Ocoyoacac (**Fig. 6b**), en los pozos 4 (490 nm), 31 (540 nm) y 44 (620 nm). La intensidad del pico B, específicamente en la muestra 41, respecto a su correspondiente en el pico C es menor, por lo que cumple con la relación 1:3 establecida para agua no contaminada. El 78%

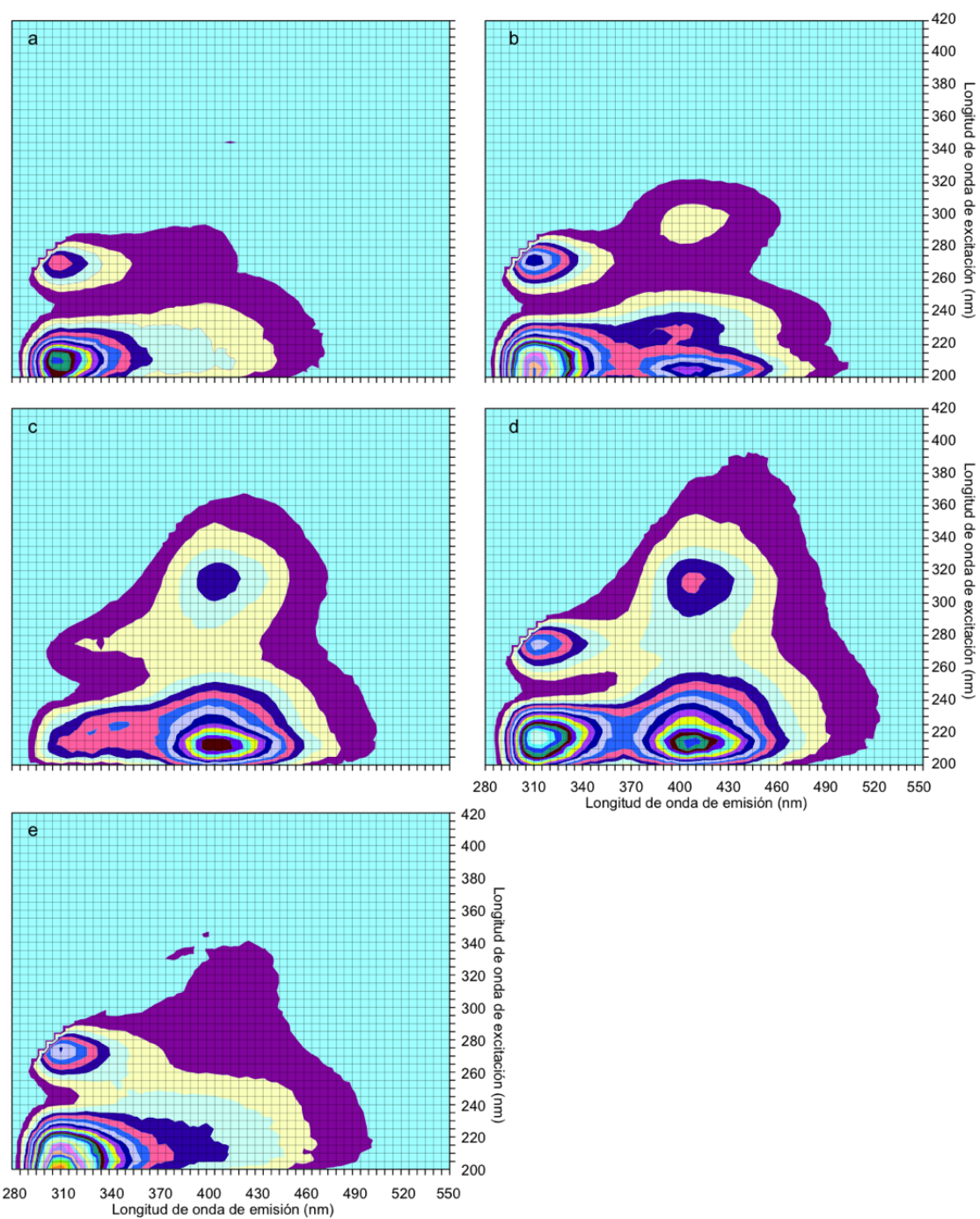


Fig. 4. Tipos de fluorescencia en 3D encontrados en muestras de agua subterránea del Valle de Toluca: a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V

CUADRO I. PROFUNDIDAD, PARÁMETROS *in situ*, DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y FLUORESCENCIA 3D DE LAS MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA DEL VALLE DE TOLUCA

Pozo	Profundidad m	<i>in situ</i>				DQO mg/L	Intensidad de fluorescencia (mn)			
		T(°C)	pH	CE (µS/cm)	OD (mg/L)		Pico A	Pico B	Pico C	Pico D
Pozos municipio Toluca										
1	200	25.80	6.74	453	3.80	13	150	320.00	323	302.00
2	200	25.00	6.81	337	4.40	10		51.00		
3	200	25.00	6.38	278	4.00	31	290	80.00		
4	200	25.00	7.02	364	4.80	6		490.00	270	250.00
5	200	25.00	7.09	340	4.20	30	180	118.00		
6	200	25.00	7.35	358	3.20	11				
7	200	25.00	8.29	265	3.70	23		358.00		
8	200	25.00	4.18	222	4.80	22		338.00		
9	200	25.00	8.25	272	4.20	2			45	
10	200	18.10	9.90	334	3.20	10	90	62.00	91	25.00
16	250	18.40	7.46	422	3.60	26	240	118.00	100	
19	*	17.40	7.36	325	3.37	24	45	152.00		
20	251	22.90	7.35	269	2.25	31	200	98.00		
21	250	18.30	7.32	325	4.60	24	60	52.00		
25	150	18.70	7.26	394	5.20	31	60	52.00		
26	*	20.80	7.36	245	2.73	28	210	110.00		
27	*	19.20	7.40	308	3.45	8	160	82.00	200	62.00
28	*	18.60	7.22	250	1.98	29		78.00		
29	90	18.90	7.15	334	2.68	27	65	310.00	75	25.00
30	*	19.00	7.15	233	3.65	32		111.00	120	
35	175	20.70	7.65	397	7.00	2	189	152.00		
Pozos municipio Metepec										
11	110	18.00	6.82	241	3.20	21	50			
12	*	17.00	6.84	213	4.50	1		137.00	123	
13	300	16.50	6.28	282	4.90	25		60.00		
14	*	17.00	6.07	209	5.80	4	440	395.00	990	980.00
15	300	17.50	6.26	177	2.60	7	820	305.00		
17	*	17.40	7.32	249	1.22	25	350	115.00		
18	*	17.40	7.36	325	4.22	32		84.00		
Pozos municipio Lerma										
22	200	20.30	7.22	341	5.00	27	130	71.00	65	
23	25	17.90	6.97	226	5.50	31	60	171.60		12.89
24	4	19.70	7.60	380	4.50	34	171	61.70		9.90
31	175	19.00	7.55	502	7.80	5		540.00		
32	280	21.00	7.66	415	5.50	28	90	60.00	100	
33	150	19.20	7.46	598	7.80	25		50.00		
34	210	22.10	7.50	389	3.80	25	65	50.00		
Pozos municipio Ocoyoacac										
36	300	17.00	7.62	195	5.60	1	440	170.00	410	92.00
37	200	17.60	7.20	287	5.60	4	120	50.00	138	
48	150	14.30	7.48	294	6.60	15	300	120.00		
49	180	20.00	7.85	257	6.80	13	420	620.00	320	320.00
Pozos municipio San Mateo Atenco										
41	68	15.50	7.33	196	1.43	13	400	133.00	373	
42	*	17.50	7.10	203	1.36	2	360	149.00	397	100.00
43	*	18.90	7.15	216	4.03	3		335.00	455	
44	*	22.70	7.40	213	5.19	6	620	270.00	650	
45	122	17.02	7.72	265	7.50	35		99.00	147	62.00
46	175	17.01	7.70	278	6.50	20	248	95.00	250	65.00
47	190	16.50	7.93	289	7.00	9	325	155.00		
Pozos municipio Temoaya										
38	200	20.10	7.04	391	3.20	1	360	145.00	360	98.00
Pozos municipio Xonacatlan										
39	210	24.60	7.16	166	4.00		201	105.00	152	48.00
40	220	21.00	7.07	147	8.00	2	320	139.00	645	115.00

*no se tiene valor

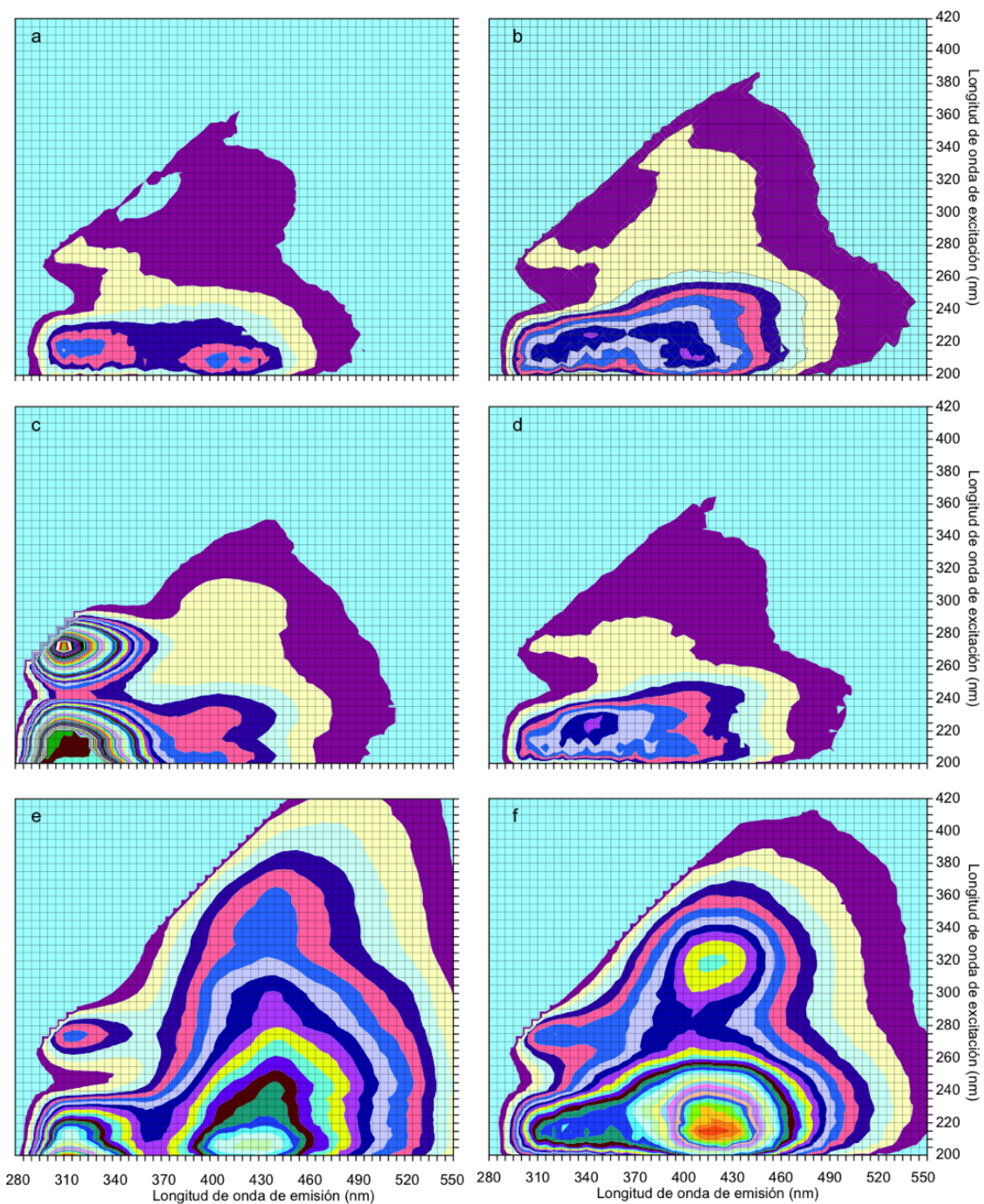
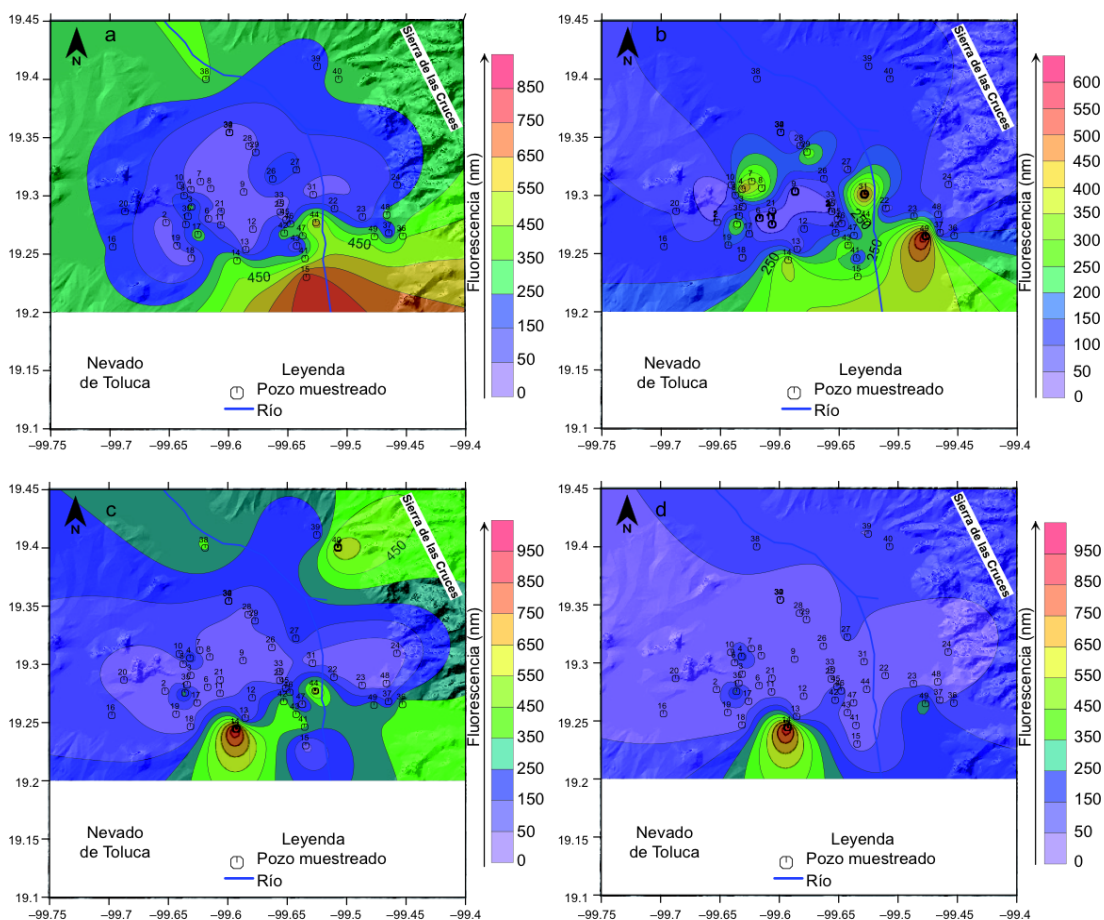


Fig. 5. Matriz de excitación-emisión de las muestras con demanda química de oxígeno mayor a 20 mg/L: a) pozo 13 b) pozo 23, c) pozo 24, d) pozo 25, e) pozo 41 y f) pozo 45

CUADRO II. FLUORESCENCIA 3D DE LAS MUESTRAS DE AGUA CON MAYOR VALOR DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Propiedades generales	Pozos				
	Lerma		Toluca	San Mateo Atenco	
	23	24	25	41	45
Carbono orgánico total (mg/L)	19.41	15.14	15.33	9.53	7.93
pH	7.3	8.5	8.2	7.9	7.5
Propiedades de fluorescencia intensidades/coordenadas (excitación/emisión (nm))					
Pico A	60.00(210/311)	171.7(210/308)	60.5(205/314)	133.8(275/318.5)	99.5(270/309)
Pico B	17.23(270/314)	61.76(270/309)	16.2(275/325)	373.6(205/434.5)	
Pico C					
Pico D	12.9(320/408)	9.9(345/415.5)			

**Fig. 6.** Distribución de la intensidad de fluorescencia de los picos a) Pico A, b) Pico B, c) Pico C y d) Pico D en la zona de estudio

de las muestras cae dentro del rango de intensidad de fluorescencia entre 0 a 200 nm, el 22 % restante entre 200 y 620 nm. Al igual que el pico A, la intensidad del pico B disminuye en dirección al flujo de agua subterránea y al curso del río Lerma.

La mayor intensidad de fluorescencia de picos C, asociada a la presencia de ácidos fúlvicos, se observó en los pozos 14 (990 nm), ubicado en el municipio de Metepec, 44 (650 nm), en la zona industrial San Mateo Atenco-Lerma y 40 (645 nm), en Xonacatlan. Este último muy cercano a la zona de recarga Monte de la Cruces (**Fig. 6c**).

El 75.5 % de las muestras analizadas (37 en total) se encuentran entre 0 y 250 nm de intensidad de fluorescencia, mientras el 24.5 % (12 de 49) entre 250 nm y 990 nm. Respecto a la intensidad de fluorescencia de los picos D, el valor mayor de intensidad se observó en las muestras 14 (980 nm), 49 (320 nm) y 1 (302 nm). La primera ubicada en el municipio de Metepec, la segunda en Ocoyoacac y la tercera en Toluca (**Fig. 6d**). De acuerdo con estos resultados, la mayor intensidad de los picos identificados se observa en las zonas industriales San Mateo Atenco-Lerma, Toluca y el municipio de Metepec, específicamente en la zona centro del área de estudio.

CONCLUSIONES

Los parámetros fisicoquímicos T y pH no mostraron gran variación espacial, aunque para CE y OD, el rango de variación espacial fue bastante amplio. Solo la CE excede el límite máximo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (42 % de las muestras). El 33 % mostró mineralización media y el 57 % mineralización media acentuada.

El 51 % de las muestras sobrepasó el límite de DQO para agua potable que establece la OMS (20 mg/L). Por análisis de fluorescencia se identificó la presencia de material protéinico y de origen natural en el agua subterránea.

Con base en la MEE y en la intensidad máxima relativa entre cada par de picos, así como por la presencia o ausencia de material orgánico disuelto, las 49 muestras analizadas se clasificaron en cinco tipos de fluorescencia 3D.

El pico A, asociado a proteínas se distribuye en la zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma.

El pico B, asociado a proteínas se distribuye en la zona industrial de Toluca, Lerma y Ocoyoacac.

El pico C, asociado a ácidos fúlvicos se presenta en la zona de Metepec y zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma.

El pico D, asociado a ácidos húmicos se encontró puntualmente en Metepec, Ocoyoacac y Toluca.

La relación de intensidades 1:3 entre picos protéinicos: húmicos, indica la posible contaminación antrópica en el 60 % de las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Esta publicación ha sido posible gracias al apoyo financiero de la Universidad Autónoma del Estado de México, a través de la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados, proyectos 2005/2005 y 2506/2007U.

REFERENCIAS

- APHA-AWWA y WPCF (1992). Standard methods for examination of water and wastewater. 17va. edición, American Public Health Association and Water Pollution Control Federation. Washington, D.C., EUA, 1714 pp.
- Baker A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 948-53.
- Baker A., Ward D., Lieten S.H., Periera R., Simpson E.C. y Slater M. (2004). Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. *Wat. Res.* 38, 2934-2938.
- Baker A. y Genty D. (1999). Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *J. Hyd.* 217, 19-34.
- Baker A. y Spencer R.G.M. (2004). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 333, 217-232.
- Chandrappa R. y Das D.B. (2014). Sustainable water engineering: Theory and practice. Jhohn Wiley and Sons. New Delhi, India, 432 pp.
- Coble P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 4, 325-346.
- Engelhaupt E. y Bianchi T.S. (2001). Sources and composition of high-molecular-weight dissolved organic carbon in a southern Louisiana tidal stream (Bayou Trepagnier). *Limnol. Oceanogr.* 46, 917-926.
- Esteller M.V. y Díaz-Delgado C. (2002). Environmental effects of aquifer overexploitation: A case study in highlands of Mexico. *Environ. Manage.* 29, 266-278.
- Jiménez-Moleón M.C., Fuentes R.M., Mota-González M.T. e Islas-Espinoza M. (2010). Groundwater hydrochemistry of an overexploited aquifer: the case of the Toluca Valley, Mexico. *Water Pollution X. WIT Transactions on Ecology and the Environment* 135, 27-37.

- Leenheer J.A. y Croué J.P. (2003). Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A-26A.
- McKnight D.M., Boyer E.W., Westerhoff P.K., Doran P.T., Kulbe T. y Andersen D.T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38-48.
- Mopper K. y Schultz C.A. (1993). Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.* 41, 229-238.
- Mostafa K.M.G., Yoshioka T., Konohira E. y Tanoue E. (2007). Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in groundwater, river and lake water. *Water Air and Soil Pollut.* 184, 157-176.
- Newson M., Baker A. y Mounsey S. (2001). The potential role of freshwater luminescence measurements in exploring runoff pathways in upland catchments. *Hydrol. Process.* 15, 989-1002.
- Senesi N.T.M., Miano M.R., Provenzano y Brunetti G. (1989). Spectroscopic and compositional comparative characterization of IHSS reference and Standard fulvic and humic acids of various origin. *Sci. Total Environ.* 82, 143-156.
- Spence A., Simpson A.J., McNally D.J., Moran B.W., McCaul M.V., Hart K., Paull B. y Kelleher B.P. (2011). The degradation characteristics of microbial biomass in soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2571-2581.
- Steinberg C.E.W. y Münster U. (1985). Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater. En: *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterisation* (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw y P. MacCarthy, Eds.). Wiley, Nueva York, EUA, pp. 105-145.
- USEPA (2004.) EPA-822R04005. Drinking water standards and health advisories. National Primary Drinking Water Standards. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C., EUA, 20 pp. [en línea] <http://water.epa.gov/drink/standardsrisk-management.cfm>.
- Velázquez L. y Ordaz A. (1994). Provincias hidrogeológicas de México Boletín de la sociedad geológica mexicana 52, 15-32.
- Volk C.J., Volk C.B. y Kaplan L.A. (1997). Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water. *Limnol. Oceanogr.* 42, 39-44.
- Wen C. y Westerhoff P. (2003) Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectral for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701-5710.
- Westerhoff P., Chen W. y Esparza M. (2001). Fluorescence analysis of a Standard Fulvic Acid Tertiary Treated Wastewater. *J. Environ. Qual.* 30, 2037-2046.

CAPÍTULO

3

**METHODOLOGY WITH 3D FLUORESCENCE SPECTROSCOPY TO
CHARACTERIZE DISSOLVED ORGANIC MATTER IN SOIL.**

METHODOLOGY WITH 3D FLUORESCENCE SPECTROSCOPY TO CHARACTERIZE DISSOLVED ORGANIC MATTER IN SOIL.

Fuentes-Rivas, R. M.^{a*}, Ramos-Leal, J.A.^b, Moran-Ramírez, J.^a, Esparza-Soto, M.^c

^aPosgrado en Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección. San Luis Potosí, SLP. 78216, México.

^bDivisión de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección. San Luis Potosí, SLP. 78216, México

^cUniversidad Autónoma del Estado de México, Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km 14.5. Unidad San Cayetano, C.P. 50200. Toluca, Estado de México, México.

Resumen

La materia orgánica disuelta (MOD) es un componente presente en la solución del suelo y juega un papel importante en los procesos biológicos y la química del suelo. En el presente estudio se analizaron tres muestras de suelo, una de clima templado y dos de clima árido con el principal objetivo de establecer una metodología para caracterizar la MOD en el perfil de suelo utilizando fluorescencia 3D. La MOD fue extraída de las tres muestras de suelo, mismas que fueron recolectadas en fracciones: 0-15 y 15-30 cm de profundidad en suelo de clima templado y cada 10 cm hasta los 50 y 60 cm de profundidad, en suelo de clima árido. En cada muestra se obtuvieron extractos en muestra seca y húmeda. Los extractos se prepararon con: agua grado HPLC, solución 0.01 M KCl y solución 0.01 M KNO₃, como soluciones de extracción, simulando la solución del suelo. A los extractos con agua se les determinó demanda química de oxígeno (DQO). El análisis por espectroscopía de fluorescencia 3D se realizó a una concentración de

2mg/L de DQO y dos valores de pH: pH 3 y pH del suelo. Según los resultados de cada espectro de fluorescencia, en suelo de clima templado se identificaron dos picos (A y B), que corresponden a Ácidos Húmicos y Ácidos Fúlvicos, procedentes de la materia orgánica natural del suelo (MOS). En la muestra de clima árido, además de MOS, también se observó la presencia de material orgánico de origen antropogénico (MOA), pico D. En los extractos con solución de KNO_3 se observó la influencia de nitrógeno, reflejada en un desplazamiento del espectro. Los espectros obtenidos con agua son muy similares a los encontrados con solución 0.01M de KCl, a diferencia de que en estos últimos se observan picos mejor definidos. No se observó influencia del pH en la forma y ubicación del pico, únicamente en la intensidad de fluorescencia. En muestras de suelo de clima templado se identificaron sustancias húmicas y fúlvicas. En muestras de zonas áridas, además de MOS, se observaron proteínas aromáticas y aminoácidos. Se propone realizar el análisis de fluorescencia con extracto de solución de KCl, a pH del suelo y suelo húmedo, debido a que se tienen picos mejor definidos y facilitan su identificación y ubicación en los espectros de fluorescencia.

Palabras Clave: materia orgánica disuelta, solución del suelo, espectroscopía de fluorescencia 3D, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, proteínas.

Abstract

Dissolved organic matter (DOM) is a component of the soil solution and plays an important role in the biological and chemical processes that occur in the soil. In the present study, we analyzed three soil samples, one from a temperate climate and two from an arid climate, for the primary purpose to establish a methodology using 3D fluorescence spectroscopy to characterize the DOM in the soil profile. DOM was extracted from the three soil samples. The one collected from the temperate climate was taken in fractions at soil depths between 0-15 and 15-30 cm. The two from the arid climate were collected every 10 cm, up to 50 cm deep for one sample and up to 60 cm for the other. That is, a total of 13 soil samples were collected. Dry and wet extracts were obtained from each sample. The extracts were prepared

with HPLC water, 0.01 M KCl and 0.01 M KNO₃ used as extraction solutions to simulate the soil solution. Chemical oxygen demand (COD) was determined for the extracts with water. The 3D fluorescence spectroscopy was performed at a concentration of 2 mg/L of COD and with two pH values (pH = 3 and soil pH). According to the results of each fluorescence spectrum, two peaks (A and B) were identified in the soil from the temperate climate, corresponding to humic and fulvic acids from natural organic matter (SOM) in the soil. SOM was also observed in the sample from the arid climate, in addition to the presence of organic matter from anthropogenic origins (AOM), peak D. Nitrogen was observed to have caused a shift in the spectra of the extracts obtained using the KNO₃ solution. The spectra obtained with water were very similar to those obtained with the 0.01M KCl solution, though the peaks of the latter were better defined. No influence of pH on the shape and location of the peak was observed, only on the fluorescence intensity. Humic and fulvic substances were identified in the soil samples from the temperate climate. SOM as well as aromatic proteins and amino acids were identified in the samples from the arid zones. A fluorescence analysis was proposed for the extract solution obtained with KCl with wet soil at a soil pH since it has better defined peaks, which facilitates identifying and locating them in the fluorescence spectra.

Keywords: dissolved organic matter, soil solution, 3D fluorescence spectroscopy, humic acids, fulvic acids, proteins.

1 Introduction

Soil organic matter (SOM) consists of a variety of components and is composed of three types of compounds: plant and animal residues in different states of decay (humus and humates), organic residues from vegetation, animals and microorganisms that have not been greatly altered (Jackson 1976). The determination of SOM is key to determining the productivity of agricultural and forest soil (Davel and Ortega 2003; Álvarez and Steinbach 2006). Different analytical techniques exist to determine SOM, two of which have been widely disseminated and used the loss-on-ignition method (Davies 1974) and the wet

oxidation method (Walkley - Black 1934). Two other but less common methods are ultraviolet visible spectrophotometry and the determination of isotope ^{14}C . The latter identifies the origin of the organic matter present in a sample (Domenech and Peral 2006). The techniques mentioned above have been widely compared and their comparative advantages have been identified (Miyazawa et al. 2000; Dieckow et al. 2007; Atencio-Pulgar 2014).

While the above techniques can be used to quantify the natural organic matter in a soil sample and even determine its origin, these methods cannot identify the type of organic compound present. The methods that are most often used to analyze soil organic matter determine the percentage of particulate organic matter, neglecting the importance of dissolved organic matter in the soil solution.

Dissolved organic matter (DOM) is an important part of the soil solution, and is sometimes defined as the fraction that passes through a 0.45 μm membrane (Kalbitz et al. 2000; Zsolnay 2003; Traversa et al. 2008). It is made up of a mixture of aromatic and aliphatic compounds. DOM is considered an important fraction of the SOM because of its solubility, mobility and the fact that it contains labile organic molecules that serve as nutrients and an energy source for microorganisms (Brooks et al. 1999). It is also important because of its role in the pollutant transport (Zsolnay 2003).

The origin of DOM in the soil may be natural or anthropogenic. Natural DOM consists of substances with low molecular weight such as organic acids and amino acids, in addition to complex molecules with high molecular weight such as humic substances (humic and fulvic acids) and enzymes (Yuan et al. 2011; Ran et al. 2013) resulting from the gradual decomposition and final mineralization of macro-organic matter due to the microbial activity of the soil (Gustafsson et al. 2003). Humic acids have a higher molecular weight than fulvic acids and represent the largest fraction extractable from humic substances (Schulin et al. 1995). They have a polymeric structure composed of aromatic macromolecules with amino acid, carbohydrate and peptide compounds as well as aliphatic compounds that form chelates with aromatic groups (Stevenson 1994; Yuan et al. 2011).

DOM from anthropogenic origins enters the soil from irrigation systems and polluted effluents. Anthropogenic organic matter includes a large variety of chemical compounds: carbon hydrates, proteins, amino acids, esters, carboxylic acids, aldehydes, hydrocarbons, alcohols and phenols, among others (Domenech and Peral 2006). One way to identify natural or anthropogenic dissolved organic compounds in a liquid sample is through 3D fluorescence spectroscopy. Out of a number of analytical characterization methods that have been mentioned, fluorescence spectroscopy is very useful because of its ability to provide information about the chemical properties of the fluorescent fraction of the DOM. In addition, analyses can be performed with low concentrations because of its sensitivity (Leenheer and Croué 2003). It is also low-cost and requires only a small portion of the sample.

The 3D fluorescence spectroscopy technique performs synchronized excitation-emission scans and generates an excitation-emission matrix (EEM). This is a very suitable method to analyze fluorophore mixtures with unknown spectral properties. The analysis is performed on a range excitation-emission wavelengths to examine total luminescence (Boehme et al. 2004) and has been widely used to analyze natural water as well as wastewater (Coble 1996; 2007; Baker A. 2001; Yoshioka et al. 2002; Chen y Westerhoff 2003; Ogawa and Tanoue 2003; Hayakawa et al. 2003; 2004; Sugiyama et al. 2004; Baker and Spencer 2004; Mostofa et al. 2007; Birdwell and Valsaraj 2010; Fu et al. 2010). It has been used to a lesser extent for studies of soil (McDowell 2003; Cilenti and Provenzano 2005; Pizzenghello et al. 2006; Traversa et al. 2008; D' Andrilli et al. 2010; Xue et al. 2013). The main of this study was to develop a methodology using 3D fluorescence spectroscopy to characterize dissolved organic matter in soil.

2 Materials and methods

2.1 Soil samples

Three soil samples were taken at random in different climates (**Fig. 1**), one from a temperate climate (TCS) divided into fractions corresponding to depths of 0-15 cm

and 15 -30 cm and two from an arid climate (ACS) taken every 10 cm up to depths of 50 cm (ACS-1) and 60 cm (ACS-2). The soil samples were divided until reaching an approximate weight of 200 g. Roughly 100g was air dried, homogenized, manually ground and sifted using a < 2 mm screen prior to the analysis. The remaining 100g were set aside without changes, thereby obtaining two samples soils one dry and one wet.

2.2 Liquid extract to measure dissolved organic matter (DOM) in the soil profile

Liquid extract from dry soil. To obtain the liquid extracts from the dry soil sample, 5 g of soil were weighed and mixed with 50 ml of extract solution (HPLC water, 0.01M KCl, 0.01M KNO₃) in 50 ml centrifuge tubes to obtain a 1:10 (w/v) extract. The suspension was horizontally shaken for two hours at a temperature of 20°C, and the sample was then left at rest for 12 hours. Following this, it was centrifuged at 500 rpm for 15 min and filtered with a vacuum system using 0.45 µm nitrocellulose membranes to separate the supernatant. The HPLC grade water is free from organic and inorganic compound and does not have any UV absorbance.

Liquid extract from wet soil. For the liquid extract from wet soil, 10 g of wet soil were weighed and air dried in the shade. Once dry, the sample was weighed again and the relative moisture percentage was calculated according to the weight differences. After the relative moisture was known the amount of wet soil was weighed to thereby obtain an extract ratio of 1:10 (w/v). As with the dry extract, this was shaken horizontally for 2 hours at a temperature of 20°C, left to rest for 12 hours and centrifuged at 500 rpm for 15 min to separate the supernatant.

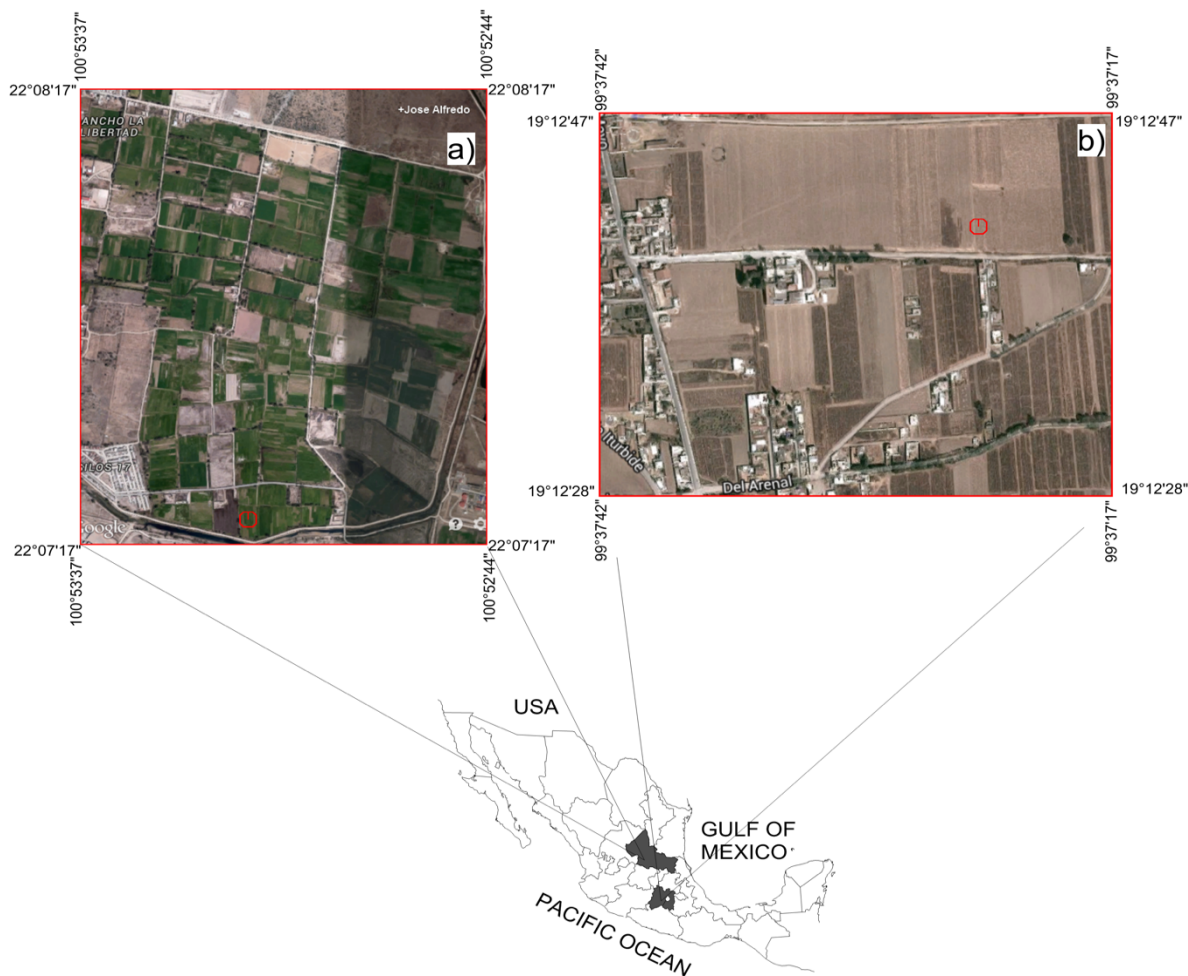


Fig. 1. Location of the sampling areas: a) arid climate (ACS) in San Luis Potosi; b) temperate climate (TCS) in the State of Mexico.

In developing the methodology to characterize the dissolved organic matter, the soil samples were treated with three different solutions to obtain the extracts: HPLC water, 0.01M KCl solution (Shuang et al. 2013) and 0.01M KNO₃ solution (McLaren et al. 1973). These were used to simulate the soil solution. The extracts obtained and analyzed were: two extracts of the TCS sample, one dry soil and the other wet soil, using HPLC grade water and both analyzed at pH 3 and pH of the soil; one extract of wet soil (ACS-1) using HPLC grade water and analyzed at pH 3 and pH of the soil; and three extracts of the ACS-2 soil sample using 1) HPLC grade deionized water, 2) 0.01M KCl solution and 3) 0.01 M KNO₃ solution and

analyzed at pH of the soil, ensuring this remained the same as at the time of sampling.

2.3 The 3D Fluorescence Spectroscopy Analysis

Before conducting the 3D fluorescence analysis, the chemical oxygen demand (COD) of the extracts with water was determined. Based on the COD value, 20 ml of dilution of the extract were prepared to a concentration of 2 mg COD/L. HPLC grade deionized water was used for the dilution, and the solutions described above were used as applicable. Several dilutions per subsample were thereby obtained. The fluorescence analyses of the temperate climate sample (TCS) and the ACS-1 arid climate sample were performed with two pH values, at pH 3 by acidifying the sample with HCl (Chen and Westerhoff 2003) and a pH value equal to that of the soil so as not to change its characteristics.

The fluorescence spectra were obtained with a Perkin Elmer brand spectrofluorometer, model LS55. This spectrophotometer uses a 150 watts xenon lamp as an excitation source and is automatically controlled with WINLAB software. To characterize the samples, 45 scans were obtained from individual emissions at emission wavelengths (λ_{em}) between 250 and 600 with intervals of 5 nm, and at excitation wavelengths (λ_{exc}) between 200 nm and 450 nm. The scanning speed was 1500 nm/min and it took approximately 25 minutes to generate the excitation-emission matrix (EEM). In addition to the analysis of the extracts, the spectrum of the deionized water (considered a target) was obtained and subtracted from all the spectra to obtain the spectrum of each corrected sample.

2.4 Infrared Spectroscopy Analysis

To complement this investigation, an infrared (IR) analysis was performed with each water extract of sample ACS-1; this because, only in this sample was observed the anthropogenic organic matter presence. Using this IR analysis, it was possible to more specifically identify the functional group of the anthropogenic organic matter in each extract. Only a drop of extract was required to conduct the analysis.

3 Results and Discussion

3.1 Fluorescence of temperate climate soil (TCS) samples

Table 1 shows the fluorescence characteristics of the soil samples from the temperate climate (TCS). According to the results from each EEM spectrum (**Fig. 2**), two peaks (A and B) were identified for the samples of dry and wet soil at both depths. Peaks A in the dry sample are located at an excitation-emission wavelength of $330\text{-}340_{\text{ex}}/370\text{-}423_{\text{em}}$ with an intensity value of 46 for both. Peaks B are located at excitation-emission wavelengths of $200_{\text{ex}}/399\text{-}426_{\text{em}}$. Peaks A in the spectra of the wet soil extract are located at excitation-emission wavelengths $340_{\text{ex}}/370_{\text{em}}$ and peaks B at $200_{\text{ex}}/386\text{-}404_{\text{em}}$. According to Westerhoff (2003), peaks A and B are associated with the presence of humic acid and fulvic acid, both from natural organic matter in the soil.

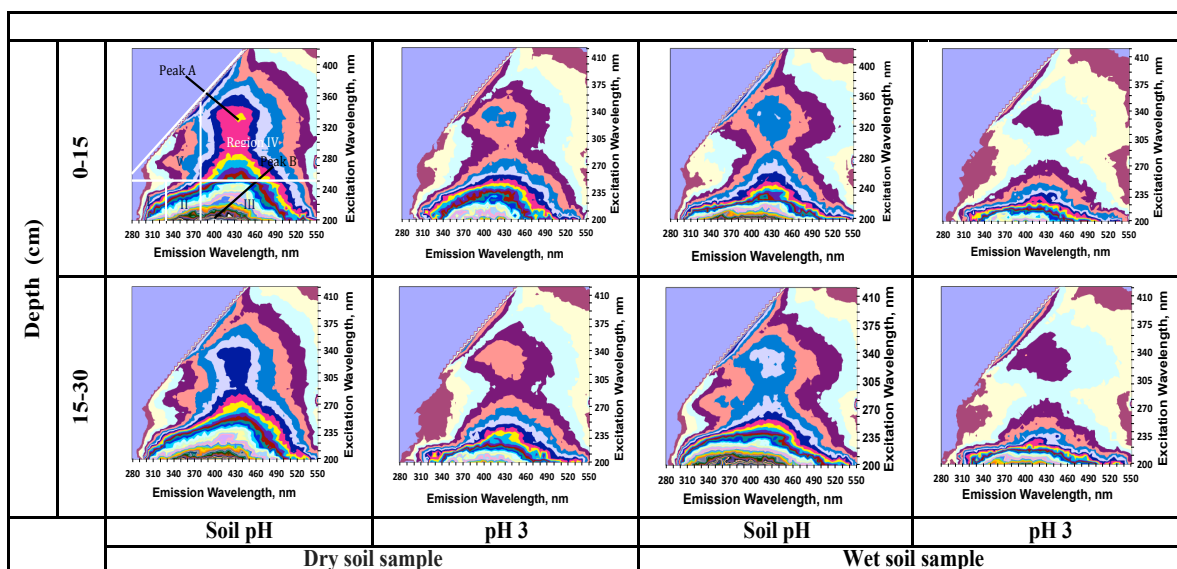


Fig. 2. Fluorescence spectra of extracts of dry and wet soil samples from the temperate climate (CTS), obtained with HPLC water, at pH 3 and soil pH.

The EEM spectra of the TCS extracts of dry and wet soil demonstrate a progressive behavior with respect to depth, where only humic and fulvic acids are present in the layers corresponding to 0-15 cm and 15-30 cm, and the intensity does not change for peaks A while it increases for peaks B. The fluorescence spectra of the dry soil extracts at pH 3 do not have well-defined peaks and the excitation-emission wavelengths between the peaks differ from one depth to another.

The peaks in the EEM spectra of the wet soil at pH 3 and soil pH are better defined. Nevertheless, the fluorescence intensity for peaks B is slightly greater at pH of the soil. Given these results, an analysis with wet samples could be performed in order to determine the characteristics of the dissolved organic matter, since the excitation wavelength values of the peaks identified with these extracts are reproducible. In addition, the emission wavelengths of peaks A are constant and differ very little from peaks B.

Table 1. 3D fluorescence properties of the dry and wet TCS samples analyzed with a pH of 3 and pH of the soil.

Sample	Depth (cm)	Intensity (Excitation/Emission (nm))	
		Peak A	Peak B
pH 3			
DS1	0-15	46(330/423)	239(200/426)
DS2	15-30	46(340/370)	252(200/399)
WS1	0-15	40(340/370)	202(200/386)
WS2	15-30	52(340/370)	257(200/404)
soil pH (7.5)			
DS1	0-15	72(330/430)	440(200/400)
DS2	15-30	61(310/430)	363(200/397)
WS1	0-15	46(310/430)	346(200/425)
WS2	15-30	50(310/420)	413(200/386)

DS (dry sample) , WS (wet sample)

3.2 Fluorescence for soil samples from the arid climate (ACS)

Sample ACS-1

Given the preliminary results obtained from the dry and wet soils samples with the different pH values, we decided to obtain the extract of the wet sample using the extraction solution 0.01M of KNO₃ in order to simulate the soil solution and observe the influence of an extraction solution other than water on the shape and definition of the peaks. The fluorescence properties of sample ACS-1 (**Fig. 3**) indicate the presence of organic matter from natural origins peaks A and B (humic and fulvic acids) in the upper 30 cm of the profile, and a decrease in their intensity at greater depths. In addition, anthropogenic organic matter is observed from 30 to 60 cm of depth (peak D), which is associated with the presence of aromatic proteins and amino acids. According to the data from the site where the samples were collected,

this agricultural soil is irrigated with untreated wastewater, which explains why this type of organic matter could be present.

Unlike the fluorescence spectra of the extracts obtained with water, those obtained with KNO_3 solution were observed to have a slight shift, with the shape of the spectrum beginning at the excitation wavelength 240 nm. The Uv visible spectroscopy found that the wavelength corresponding to nitrogen absorption was between 200 – 240 nm. The spectra shown in Figure 3 are interrupted from 200 nm to 240 nm, at the very same wavelength of the absorption of the nitrogenated species. This may be interfering and causing the spectrum to shift, thereby resulting in a change in the wavelength values of the peaks (Table 2) as well making it difficult to identify their correct location.

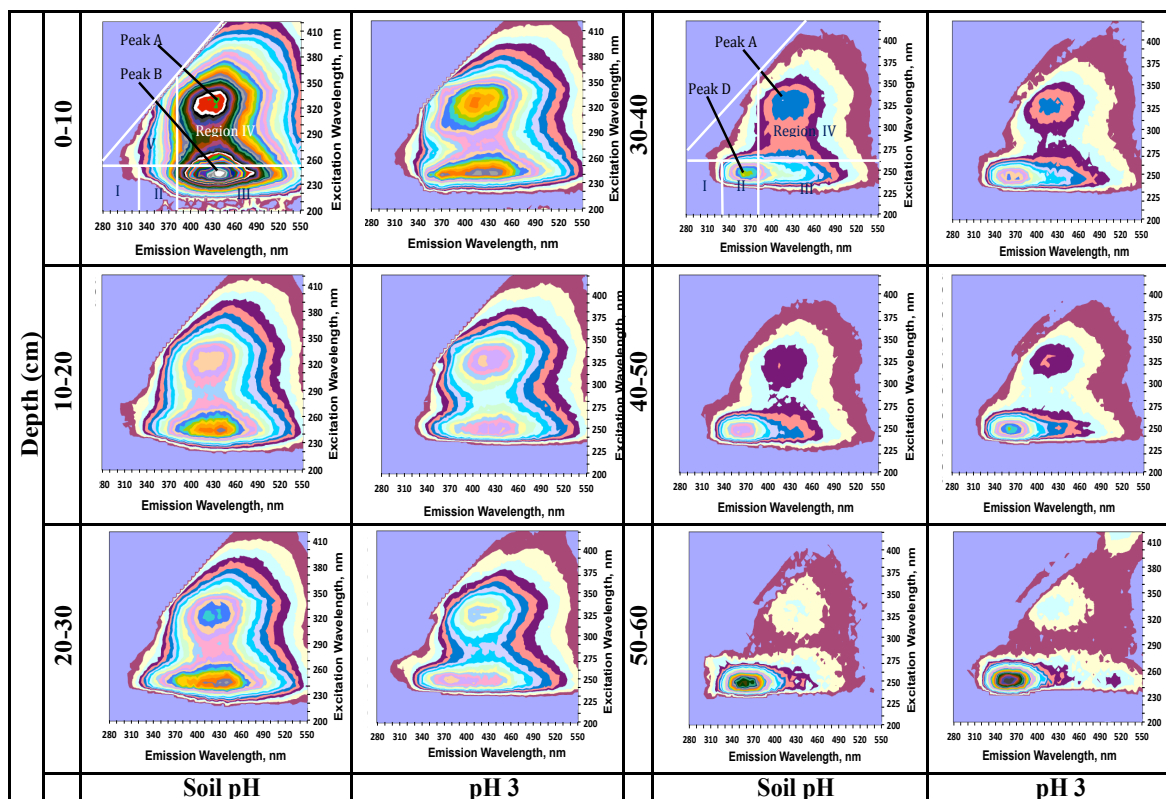


Fig. 3. Fluorescence spectra of extracts (solution 0.01M KNO_3) of ACS-1 wet soil samples at pH 3 and soil pH (8.5).

The excitation-emission wavelengths of peaks A, B and D at pH of the soil were: 320-330_{ex}/414-436_{em}, 245_{ex}/432-438_{em} and 245-250_{ex}/353-360_{em} respectively, with a decrease in the fluorescence intensity at greater depths. The wavelengths at pH 3 were 325-335_{ex}/410-427_{em} (A), 240-250_{ex}/370-477_{em} (B) and 245-250_{ex}/359-364_{em} (D), respectively. A difference of 5 nm was founded between the excitation and emission wavelengths obtained at pH 3 and the excitation wavelength range of the three peaks obtained at pH of the soil, and the fluorescence intensity decreases.

Table 2. 3D fluorescence properties of the ACS-1 wet soil samples, with 0.01M KNO₃ extract solution, analyzed at a pH of 3 and a pH of the soil.

Depth (cm)	Fluorescence properties intensity (Excitation/Emission (nm))		
	Peak A	Peak B	Peak D
Soil pH (8.5)			
0-10	178(330/436)	248(245/436)	
10-20	80(320/429)	115(245/438)	
20-30	89(320/414)	118(245/432)	
30-40	27(320/419)		77(245/360)
40-50	25(320/428)		77(250/368)
50-60			55(245/353)
pH 3.0			
0-10	149(325/410)	165(240/370)	
10-20	77(325/411)	76(250/439)	
20-30	65(330/415)	82(250/477)	
30-40	25(325/427)		66(245/359)
40-50	25(325/410)		92(250/359)
50-60	7(335/411)		63(250/364)

A direct effect of the pH on the fluorescence intensity is observed, to a greater extent than the effect on the definition or shape of the peaks (Zhao et al. 2010). This is consistent with Chen et al. (2003) changed the pH value of a sample during their analysis in order to reduce the complexation of some of the metals with the organic matter in the water. The organic matter in the soil can form soluble complexes with the metals as well as with the clay or iron that may be present. Nevertheless, this analysis did not observe any significant effect of pH on the location or the shape of the peak.

Sample ACS-2

Three extracts of the second ACS sample were obtained: HPLC water, 0.01 M KNO_3 and 0.01 M KCl. All of these extracts were measured at soil pH. **Figure 4** shows the fluorescence spectra for each type of extract, in which the presence of organic matter with natural origins is observed (peaks A and B) throughout the soil profile. This result is consistent since, unlike ACS-1, this agricultural soil is irrigated with a dug well. Table 3 shows the fluorescence characteristics of the ACS-2 extracts for each of the extraction solutions used.

According to excitation and emission wavelengths results, the shapes of the peaks of the extracts with KCl solution are better defined than those of the extracts with water. And when comparing the extract obtained with water to that of the KCl solution, the peaks in the spectra generated with the KCl extract solution are also better delimited, while little change is observed in the wavelength emission data. Therefore, to obtain extracts of organic matter in the soil the use of a 0.01M KCl solution is proposed with a wet soil sample and without changing the pH. The latter is recommended when the behavior of the DOM in soil needs to be identified or its influence or participation in some of the processes occurring in the soil need to be determined, since changing the pH value could generate incorrect data about its behavior.

Table 3. 3D fluorescence properties of the three extracts of the ACS-2 wet soil sample, analyzed with at pH of the soil.

Depth (cm)	Fluorescence properties: intensity (Excitation/Emission (nm))					
	HPLC water		0.01 M KCl		0.01 M KNO ₃	
	Peak A	Peak B	Peak A	Peak B	Peak A	Peak B
0-10	142(325/429)	554(210/441)	134(320/428)	361(210/423)	107(330/433)	207(250/438)
10-20	167(325/435)	427(210/435)	170(320/417)	409(210/410)	157(330/431)	208(255/434)
20-30	75(365/439)		77(320/433)	206(210/417)	101(345/437)	107(255/443)
30-40	123(330/435)	306(210/426)	117(320/417)	299(210/423)	121(330/429)	149(255/444)
40-50	82(325/429)	227(210/419)	82(320/438)	193(210/415)	89(335/435)	129(255/433)

The results found in the spectra obtained with water are very similar to those found with the 0.01M KCl solution. To compare the physical characteristics of the shape and wavelength values of the three extracts, a fluorescence analysis with the 0.0M KCl extract solution is recommended using wet soil and soil pH. This will provide better results and facilitate the identification and location of the peaks in the fluorescence spectra. Nevertheless, in terms of the time it takes to conduct the fluorescence analysis, dry soil is recommended to ensure the sample is well preserved. If an analysis with wet soil is desired, this should be conducted within 8 days in order to avoid the effect of the soil's microbiological activity.

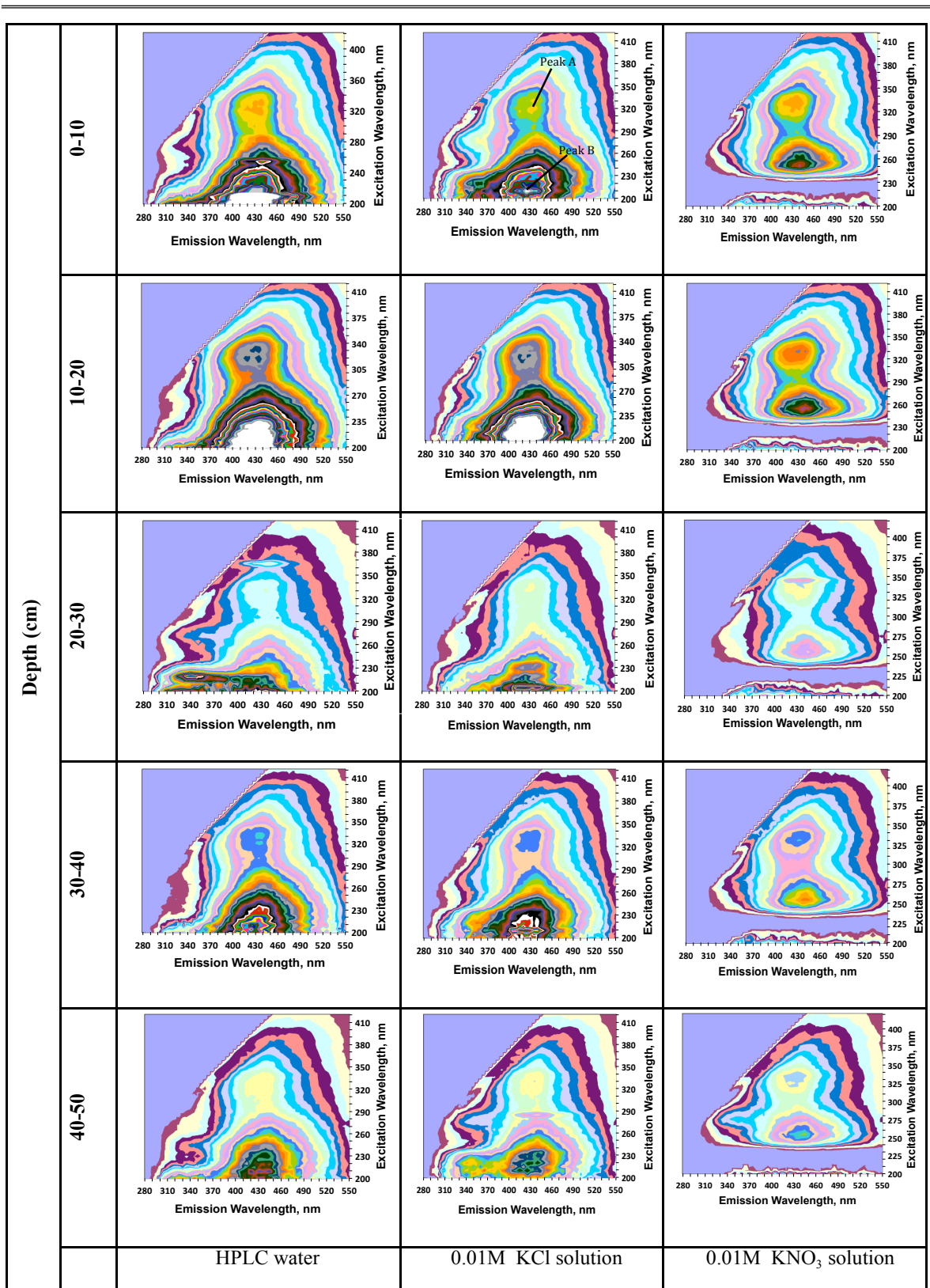


Fig. 4. Fluorescence spectra of three extracts of the ACS-2 wet soil samples at pH of the soil.

3.3 Infrared spectroscopy of ACS-1

The IR results (Table 4) show the presence of groups related to amino acids and proteins. The groups found are: -CONH_2 and -CONHR present in primary and secondary amides, respectively, group -C-C=O in carboxylic acids, and group -NH_2 in primary amines. All of these are organic compounds with anthropogenic origins.

Table 4. Infrared analysis of the ACS-1 sample.

Frequency ranges (cm^{-1}) intensities	Group or class
3440-3420	-CONHR in secondary amides
3460-3280	-NH_2 in primary amides
1680-1660	-CONH_2 in primary amides
550-465	-C-C=O in carboxylic acids

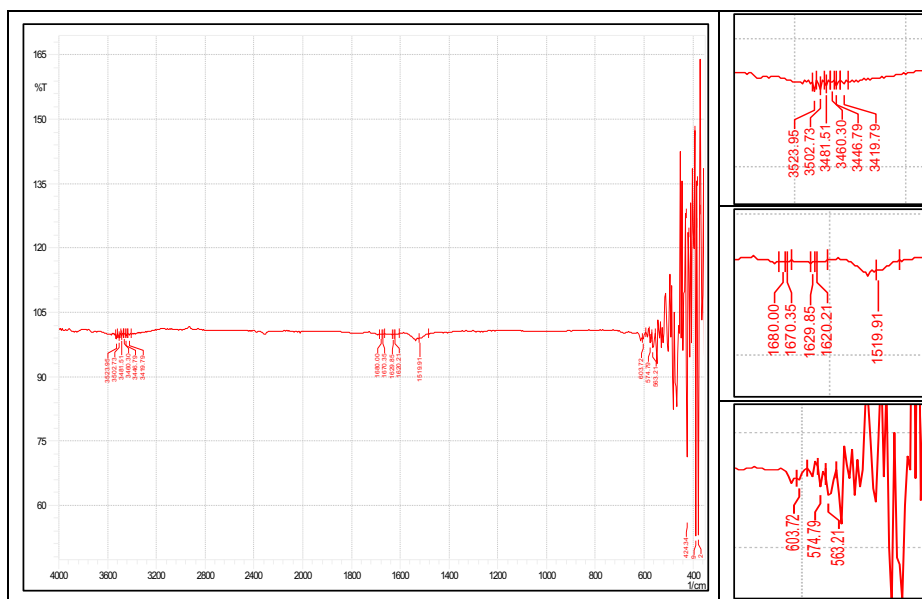


Fig. 5. Infrared spectra of the soil sample from the arid climate (ACS-1)

4 Conclusions

The fluorescence analyses of extracts that represent the soil solution indicate the presence of natural organic matter (humic and fulvic acids) in the three samples

analyzed. The fluorescence spectra of the dry soil extracts, show the influence of pH on the intensity of the fluorescence, which is seen to be significantly reduced.

The EEM spectra of wet soil to pH 3 and soil pH have well-defined peaks as well as a higher intensity. Therefore, these spectra can be considered a basis for determining the characteristics of dissolved organic matter, given that the excitation wavelength values of the peaks identified in these extracts are reproducible.

The fluorescence spectra throughout the soil profile have a progressive behavior, and the peaks are better defined and delimited with wet soil extracts using KCl solution and soil pH. In addition, the excitation wavelengths remain unchanged and there is little variation in the emission wavelength.

The infrared results confirm the presence of organic compounds with anthropogenic origins, which identified the functional groups associated with carboxylic acids, amines and amides.

Acknowledgements

This study was jointly financed by the Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT, Spanish acronym) (Potosino Institute for Scientific and Technological Investigation) and the Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA, Spanish acronym) (Interamerican Water Resource Center) of the Autonomous University of the State of Mexico.

References

Akagi J, Zsolnay A, Bastida F (2007) Quantity and spectroscopic properties of soil dissolved organic matter (DOM) as a function of soil sample treatments: air-drying and pre-incubation. *Chemosphere* 69(7): 1040–1046.

Baker A 2004 Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sew-age-impacted rivers. *Environ Sci Technol* 35(5): 948-953.

Baker A y Spencer RGM (2004) Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci Total Environ* 333: 217-232.

Boehme J, Coble P, Conmy R, Stovall-Leonard A (2004) Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico. *Mar Chem* 89(1–4): 3–14.

Birdwell J E, Valsaraj K T (2010) Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation emission matrix fluorescence spectroscopy. *Atmos Environ* 44: 3246-3253.

Brooks PD, McKnight DM, Bencala KE (1999) The relationship between soil heterotrophic activity, soil dissolved organic carbon (DOC) leachate, and catchment-ACSle DOC export in headwater catchments. *Water Resour Res* 35:1895–1902.

Cilenti A, Provenzano MR y Senesi N (2005) Characterization of dissolved organic matter from saline soils by fluorescence espectroscopy. *Environ Chem Lett* 3(2): 53-56.

Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, Booksh K (2003) Fluorescence excitation–emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ Sci Technol* 37(24): 5701–5710.

Coble PG (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem* 4: 325-346.

Coble PG (2007) Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem Rev* 107: 402-418.

D'Andrilli J, Chanton JP, Glaser PH, Cooper WT (2010) Characterization of dissolved organic matter in northern peatland soil pore waters by ultra high resolution mass spectrometry. *Org Geochem* 41: 791–799.

Domenech X, Peral J (2006) *Química Ambiental de sistemas Terrestres*. Edit. Reverte. España.

Fu P Q, Kawamura K, Kanaya Y, Wang Z F (2010) Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China. *Atmos Environ* 44: 4817–4826.

Gustafsson JP, Pavlina Pechová DB (2003) Modeling Metal Binding to Soils: The Role of Natural Organic Matter. *Environ Sci Technol* 37 (12): 2767-2774.

Hayakawa K, Sekino T, Yoshioka T, Maruo M, Kumagai M (2003) Dissolved organic carbon and fluorescence in Lake Hovsgol: factors reducing humic content of the lake water. *Limnology* 4: 25–33.

Hayakawa K (2004) Seasonal variations and dynamics of dissolved carbohydrates in Lake Biwa. *Org Geochem* 35: 169-179.

Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E (2000). Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Sci* 165: 277-304.

Leenheer JA, Croué JP (2003) Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ Sci Technol* 37(1): 18A–26A.

McDowell WH, Magill AH, Aitkenhead-Peterson JA, Aber JD, Merriam JL, Kaushal SS (2004) Effects of chronic nitrogen amendment on dissolved organic matter and inorganic nitrogen in soil solution. *Forest Ecol Manag* 196:29–41.

CAPÍTULO

4

**PARTICULATE ORGANIC MATTER EVOLUTION AND 3D
FLUORESCENCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN
AGRICULTURAL SOIL IRRIGATED WITH WASTEWATER, IN SEMI
ARID REGIONS OF MEXICO.**

**PARTICULATE ORGANIC MATTER EVOLUTION AND 3D FLUORESCENCE
OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN AGRICULTURAL SOIL IRRIGATED
WITH WASTEWATER, IN SEMI ARID REGIONS OF MEXICO.**

Fuentes-Rivas, R. M.^a, Santacruz de León, G.^b, Ramos-Leal, J. A.^a, García-Pulido,
D.^c, Moran-Ramírez, J.^a, Martín-Romero, F.^d.

^aDivisión de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección. San Luis Potosí, SLP. 78216, México.

^bPrograma Agua y Sociedad, El Colegio de San Luis, A.C. Parque de Macul No. 155. Fracc. Colinas del Parque, San Luis Potosí, S.L.P. 78299, México.

^cUniversidad Autónoma del Estado de México, Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km 14.5. Unidad San Cayetano, C.P. 50200. Toluca, Estado de México, México.

^dDepartamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F.

Abstract

Most of agricultural soils in semi arid regions are deficient in natural organic matter (SOM), and wastewater irrigation is a widespread palliative. Five composed samples of wastewater and ten agricultural soil samples from San Luis Potosí, Mexico were physicochemically characterized. With fluorescence spectrophotometer, dissolved organic matter (DOM) in soil profiles was analyzed and characterized in two soil profiles. Fluorescence spectroscopy was used for the analysis and characterization of dissolved organic matter (DOM) in two soil profiles was obtained at different depths. As well temperature (T), dissolved oxygen (DO),

electrical conductivity (EC), oxidation-reduction potential (ORP), cations and anions majority were principally determined in water samples. Results showed a large contribution of DOM from wastewater, up to 2020 mg L⁻¹, added to soil by irrigation; however, low soil organic matter in irrigated soil were found. The wastewater presented very high salinity and low sodicity hazards. 3D fluorescence spectra evidenced the presence of natural organic matter (SOM): humic and fulvic acids, as well as anthropogenic organic matter (AOM), like aromatic proteins and microbial degradation products. AOM were found in profiles with the highest clay contents.

Resumen

La mayoría del suelo agrícola en regiones áridas presenta una deficiencia de materia orgánica y para compensarla se recurre al uso de agua residual como recurso de riego por su alto contenido de carbono orgánico. Cinco muestras compuestas de agua residual y diez de suelo de la zona agrícola del municipio de San Luis Potosí fueron colectadas a diferentes profundidades para su análisis. Se determinaron parámetros fisicoquímicos in situ: Temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), potencial oxido-reducción (ORP) y sólidos totales disueltos (STD), y en laboratorio aniones y cationes mayoritarios: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻. Mediante un espectrofotómetro de fluorescencia se realizó la caracterización de la materia orgánica disuelta en muestras de agua y suelo. Los resultados muestran el gran aporte de materia orgánica del agua residual empleada para el riego, con valores de hasta 2020 mg/L; así mismo, el bajo contenido de materia orgánica en el suelo agrícola regado. Los resultados fisicoquímicos indican que la alta conductividad eléctrica del agua representa un riesgo de salinización para los suelos, pero no de sodicidad a corto plazo. Los espectros de fluorescencia 3D del perfil del suelo, evidencian la presencia de materia orgánica de origen natural: ácidos húmicos y fúlvicos; así como, materia orgánica de origen antropogénico: proteínas

aromáticas y productos de degradación microbiana, esta última observada en los perfiles donde se presenta el mayor porcentaje de arcilla.

Keywords: anthropogenic, salinity, fulvic acids, aromatic proteins, microbial degradation products, agricultural soil.

1. Introduction

Soil organic matter (SOM) comprises all substances of biological origin, i.e. vegetal and animal residues (Hernández-Soriano et al., 2013; Lehmann et al., 2007). SOM is essential in soil biogeochemical processes (Bot and Benites, 2005). SOM improves soil structure and soil minerals, it lightens clay soils, reduces soil erodability and improves water retention and infiltration especially in sandy soils (Caravaca et al., 2001; Corral-Nuñez et al., 2014; Edward, 2000; Ibarra et al., 2007; Kirkby and Morgan, 1984; Mavi, 2012; Navarro and Navarro, 2003; Sustaita et al., 2000).

The main SOM sources are: 1) Allochthonous or external, such as surface runoff from uphill soils, or runoff seeping through leaves, twigs, trunks and litter (Qualls and Haines, 1991; Zech and Guggenberger, 1996). 2) Autochthonous or generated sources in the soil, by SOM decomposition, are released by microbial metabolites and root exudates; it includes humic and fulvic acids (Guggenberger et al., 1994; Guggenberger and Kaiser, 2003; McDowell and Likens, 1988). And 3) Anthropogenic, made of synthetic organic substances, usually of industrial origin (Mostofa et al., 2009), are often found in wastewater.

SOM is found in two phases: solid as particulate organic matter and liquid as DOM, an important constituent of soil solution that plays a role in many chemical and biological processes in soils. DOM can be defined as organic matter that passes through a 0.45 μm mesh sieve (Kalbitz et al., 2000; Zsolnay, 2003). DOM is less than 0.25% of all SOM (Ohno et al., 2007) but plays crucial ecological roles linking

the geosphere and hydrosphere, the biosphere and abiotic realms (Akagi et al., 2007). DOM is considered the most labile and reactive of SOM's multicomponents (Ohno et al., 2007), which is mobile, soluble, and usually contains labile organic or easily assimilable molecules that are nutrients and energy sources for microorganisms (Brooks et al., 1999; Herbert and Bertsch, 1995). DOM can determine soil formation and structure (Lundström et al., 1995; Stevenson, 1994), and intervenes in transport of nutrients and pollutants (Kalbitz and Popp, 1999; Zsolnay, 2003). It may however be a quality issue in water bodies.

To compensate for low SOM contents, direct expansion of compost or wastewater is carried out on agricultural plots. Worldwide, agricultural use is 70% of all water uses (FAO 2013). Lack of natural water sources has driven the recent increase of agricultural irrigation that uses domestic or municipal wastewaters (Chen et al., 2011; FAO, 2013; Morugan-Coronado et al., 2011). Globally, 20 million hectares (ha) or 10% of all irrigated lands, are irrigated with treated or untreated wastewaters (Brzezinska et al., 2011; FAO, 2013). In Mexico, irrigated lands are 6.1 million ha (Nikolskii-Gavrilov et al., 2014), of which 250,000 ha are irrigated with wastewater (Jiménez, 2005). Arid and semiarid lands represent 60% of all land in Mexico and 73.5% in the state of San Luis Potosi; wastewater irrigation is a common practice there (CONAGUA, 2011).

For agriculturalists without access to natural water sources, the benefit of wastewater irrigation AOM and nutrient contents is reduced use of chemical fertilizers (FAO, 2013). In natural water organic matter measured as chemical oxygen demand (COD) is 9-16 mg L⁻¹ (Metcalf and Eddy, 2003) compared to 260-900 mg COD L⁻¹ in wastewaters that entrain domestic and industrial waste (Chen et al., 2011; Feigin et al., 1991; Metcalf and Eddy, 2003). Thus wastewater has become essential in aridland agriculture (Feigin et al., 1991; Gotosa et al., 2011; Levy et al., 2011; Rusan et al., 2007).

Physicochemical effects of wastewater on soils have been identified (Abedi-Koupai et al., 2006; Bhardwaj et al., 2007; Ferreira da Fonseca et al., 2007; Gotosa et al., 2011; Rusan et al., 2007; Walker and Lin, 2008). But beyond positive and negative effects of wastewater irrigation on SOM content little research has been carried out (Bernier et al., 2013; Chen et al., 2011; Jüeschke, 2009). Knowledge on addition or removal of wastewater OM by a combination of physical, biological and chemical processes refers mostly to superficial soil horizons (Quanrud et al., 1996; Quanrud et al., 2003; Westerhoff and Pinney, 2000; Xue et al., 2009). DOM levels in soil, wastewater DOM additions, and their relation to soil physicochemical parameters are little known despite their relevance to (aridland) agriculture.

The aims of this study were, first, to know the content and AOM contribution of wastewater used for irrigation; second, to know, spatially, the content of SOM and characterize the DOM by spectroscopy 3D fluorescence and observe the evolution of dissolved organic matter along the soil profile in agricultural area irrigated with wastewater from the municipality of San Luis Potosí.

2. Materials and Methods

2.1 Study site

The study area is located in a narrow plain (1850 y 1900 m above the sea level) in the vicinity of the city of San Luis Potosí, in semiarid Mexico (**Fig. 1**). Predominant soils are haplic xerosols combined with rendzinas, haplic phaeozems and leptosols to compensate for low SOM contents with expansion compost direct or wastewater, is carried out on agricultural plots. Worldwide, agricultural use is 70% of all water uses (FAO 2013). All have characteristics which, combined with climatic conditions (low rainfall, high evaporation, low humidity, etc.), can limit agricultural productivity. Wastewater irrigation is common since the 1920s (Cirelli, 2004) and considered an important nutrient source which can augment soil productivity (Salazar-Ledesma, 2011). Irrigation wastewater is pumped from the Españita river, now a collector for domestic and industrial wastewater from the city of San Luis Potosí.

2.2 Sampling and irrigation water characterization

Three composite samples were taken in March 2014 from the Española river on the same day at five different locations to observe spatial variability of contaminants concentration a day. Today, Española river is the collector of domestic and industrial wastewater from San Luis Potosi City, wastewater is conducted and used to irrigate the agricultural soils (**Fig.1**). Samples were collected in polyethylene bottles, previously submerged in a solution of nitric acid for 24 hours and rinsed with distilled water. After collection, the samples were refrigerated at 4 ° C until its analysis at the laboratory. Field parameters were measured for each sample: temperature (T), pH, dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS), electric conductivity (EC) and oxidation-reduction potential (ORP). In the laboratory of the Comisión Nacional del Agua (National Water Commission), majority anions and cations were determined: chlorine (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) and ammonium (NH_4^+) as well as COD, according to the methods described in APHA-AWWAWFPC, 1992.

2.3 Sampling and agricultural soil characterization

Eight points were selected at random in a 200 ha irrigated area of ejido (communal property) Rancho Viejo. At each point, one 0-30 cm deep and one 30-60 cm deep sample were obtained. Soil samples were divided to obtain 100g weight, samples were air-dried, homogenized, passed through a ($\text{Ø}2\text{mm}$) sieve before analysis, and cations determined: sodium (Na^+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), potassium (K^+), as well as anions: nitrate (NO_3^-), phosphate (PO_4), chloride (Cl^-) and calcium carbonate (CaCO_3) from solutions in the water quality laboratory at CIRA.

To assess soil fertility, SOM proportion and cation exchange capacity (CEC) were measured. Texture was measured to assess cation and anion retention and adsorption capacities as functions of clay and sand contents. pH and EC were obtained from soil solutions as per official guidelines (DOF 2000).

SOM measurement used an "organic carbon digester". The determination of texture following the Bouyoucos method (DOF 2000) and a 0-60 scale Bouyoucos hydrometer. To determine and classify soil sodicity and alkalinity as a function of soil water infiltration or retention capacities, a sodium-adsorption relation (SAR) was calculated based on Na, Mg and Ca concentrations observed in the extracts of each sample.

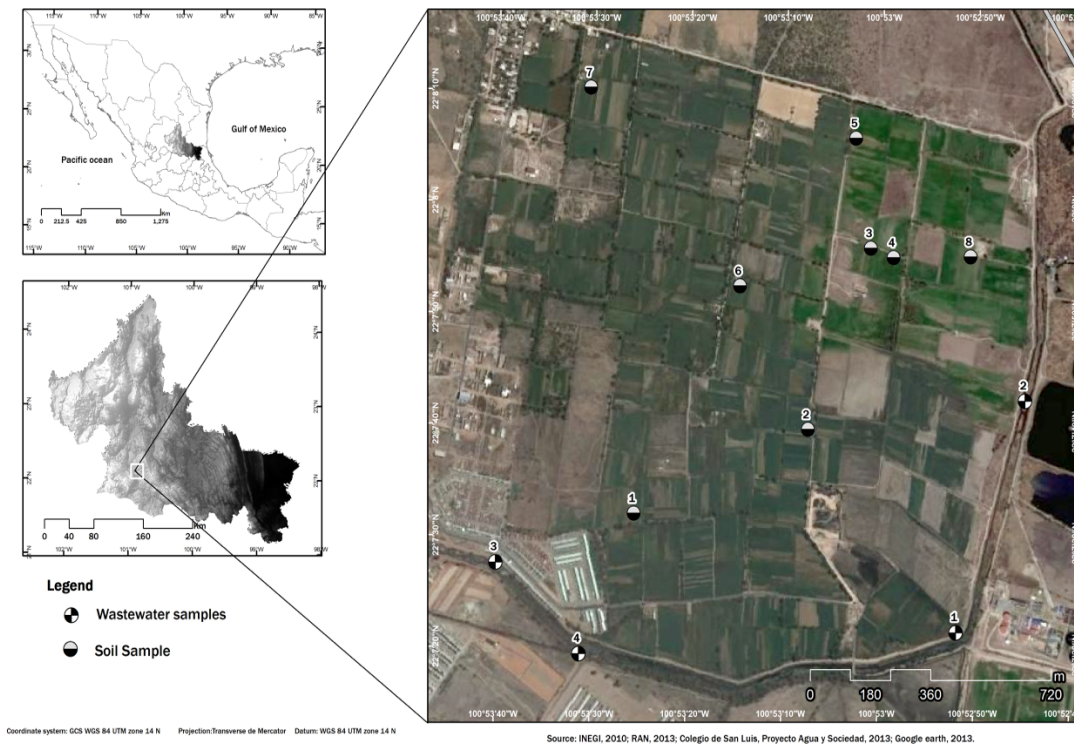


Fig. 1 Location of agricultural soil and wastewater sampling sites: Rancho Viejo ejido and Española River, San Luis Potosí, Mexico.

A second sampling was carried out down two soil profiles of the same wastewater-irrigated area (**Fig. 1**) to organic matter characterization and to observe its evolution. From the first profile samples were obtained every 10 cm until reaching the 60-cm depth. The second profile was divided in three portions at depths 0-15cm, 15-30cm and 30-60cm. In total 9 samples were obtained, air-dried, homogenized, ground manually and passed through a ($\varnothing 2\text{mm}$) sieve. Official

guidelines (DOF, 2000) were followed to determine: soil pH and EC, measured in a soil/water 1:1 mix; CEC; soil organic carbon (OC) via digestion in a carbon analyzer; and texture via the hydrometer method.

2.4 Liquid extract for soil DOM characterization

Moist soil (4 g) was mixed into water (40 mL) in a 50 mL centrifugation tube to obtain two 1:10 (w/v) extracts. The suspension was agitated horizontally for two hours at 20°C and then centrifuged (500 rpm) for 15 min, separated and the supernatant was filtered using nitrocellulose membranes ($\varnothing 0.45 \mu\text{m}$) and a vacuum filtration system (Fuentes-Rivas et al., forthcoming; Chen et al., 2003). Chemical Oxygen Demand (COD) was obtained from the soil extracts.

2.5 3D fluorescence analysis

The wastewater samples and soil extracts were diluted to a 2 mg COD L⁻¹ concentration by adding HPLC-grade deionized water to the wastewater samples and 0.01M KCl solution to the soil extracts. The wastewater samples were then acidified with HCl to pH 3, to minimize metal complexation with dissolved organic carbon (Drewes et al., 2006) and allow for sample scanning. The analyses of moist soil extracts were performed without pH alteration (Fuentes-Rivas et al. forthcoming; Chen et al., 2003). Fluorescence spectra were obtained with a LS55 Perkin Elmer spectrofluorometer using a 150-watt xenon lamp as an excitation source and Winlab software for automated control.

The sample characterization yielded 45 individual synchronized emission spectra at 250-600 nm emission wavelengths (λ_{em}) at 5 nm intervals and recovered at 200-450 nm excitation wavelengths (λ_{exc}). Scanning velocity/speed was 1500 nm/min and generation time of the excitation-emission matrix (EEM) was 25 minutes approximately. Along with the analyses of extracts, the spectrum of HPLC-grade water was obtained and this blank was subtracted from all spectra to obtain the corrected spectrum of each sample (Chen et al. 2003). This technique allowed for synchronized excitation-emission scans and the resultant EEM (Chen et al. 2003).

The EEM allows for analyses of spectral properties and thereby identification of the components of an unknown mixture of fluorophores; it uses multiple λ_{em} and λ_{exc} with different intensities to find total luminescence (Boehme et al. 2004). Integration under the EEM volume used five excitation-emission regions (Chen et al. 2003).

3. Results and discussion

3.1 Wastewater physicochemical characterization (Españita River collector)

In situ and laboratory wastewater parameters (**Table 1**) showed pH between 6.8-8.5 and, consistent with industrial discharges, low dissolved oxygen (DO) and negative oxidation-reduction potential (ORP) (between -192.3 and -305.2) denoting reducing conditions, which explain low concentrations of phosphate, sulfate and oxidized species of nitrogen like nitrates and nitrites. Electrical Conductivity (EC) values varied from 1062 $\mu\text{S cm}^{-1}$ to 2953 $\mu\text{S cm}^{-1}$ indicating high salinity, which along with (4.4-15.4) SAR values placed wastewater in C3S1, C3S2 and C4S1 categorised by US Salinity Laboratory as high-very high salinity and medium to low sodicity hazard, thereby limiting their use.

Table 1. Physicochemical characteristics of wastewater, Españita River collector.

Sample	T °C	Ph	TDS g/L	DO %	COD mg/L	EC $\mu\text{S/cm}$	SAR	ORP mV
1° Españita river	21.5	6.8	2.1	12.3	1690.0	2953.0	15.4	-305.2
2° Españita river	22.0	6.8	1.6	36.4	1307.0	2360.0	8.90	-252.0
3° Españita river	18.7	8.5	0.9	10.2	317.0	1285.0	4.40	-192.3
4° Colector industrias I	25.8	6.9	1.8	16.6	2022.0	2768.0	11.9	-220.3
5° Españita river	20.7	7.6	0.75	10.7	749.0	1062.0	4.70	-207.0

The presence of nitrogen species in water, such as ammonia, are indicative of partial organic matter degradation. Ammonium concentrations reported for the analyzed water are higher than those found for nitrite and nitrate (**Table 2**). Nitrite concentrations decrease along the Española river, while nitrate remains constant and even augments elevenfold, in the last stretch, to reach 11.0 mg L⁻¹. This agrees with the fact that nitrate is the most stable form of nitrogen in aerated waters (Metcalf and Eddy, 2003). Nitrogen content in urban wastewater is most often given by domestic discharges dominated by organic and ammoniacal nitrogen with few other nitrogen species. In usual concentrations of domestic wastewater, ammoniacal nitrogen is 12–50 mg L⁻¹ (Metcalf and Eddy, 2003). With up to 5.4 mg NH₄⁺ L⁻¹ (**Table 2**), the wastewater under study was a mixture of domestic and industrial discharges with a larger proportion of the latter. These nitrogen contents have driven wastewater irrigation in the study area.

Table 2. Chemical characteristics of wastewater, Española River collector.

Sample	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L
1° Española river	14.8	39.0	7.00	0.0	5.36
2° Española river	25.7	69.0	0.12	1.0	0.40
3° Española river	22.4	7.0	0.35	1.0	0.99
4° Colector Industrias I	7.9	6.0	0.00	1.0	1.23
5° Española river	8.0	21.0	0.00	11.0	1.26

Wastewater organic matter reported as chemical oxygen demand (COD) values (317-2020 mg COD L⁻¹) were higher than most often reported (Metcalf and Eddy, 2003) and up to two orders of magnitude higher than reported in irrigation wastewater (20 mg COD L⁻¹) (Bernier et al., 2013). Wastewater organic matter additions (30-50 mg COD L⁻¹) to soils containing up to 48% OM would not induce significant physicochemical changes in soil (Brzezinska et al., 2011). High

wastewater OM levels in our samples relative to other studies it could involve high SOM, as shown in following sections.

3.2 Physicochemical characteristics of agricultural soil (Rancho Viejo)

EC (78.62-384.65 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and SAR (0.76-1.53) in the soil profiles showed no salinity or sodicity conditions (**Table 3**) but rather normal soils as per the USDA classification (USDA, 2015). This seemed linked to adequate drainage given by sandy-loam and loamy-sand textures. Sandy soil and drainage conditions seemed to considerably diminish the effects of salinity added by wastewater. This was favorable considering that irrigation is linked to salt concentrations in (semi) arid agricultural areas (Bagarello et al., 2006; Walker and Lin, 2008). In the valley of San Luis Potosi there is low rainfall; the annual average is 358 mm/year and the actual evapotranspiration is 347 mm / year, which corresponds to 97.5% of total precipitation (Carranco-Lozada et al. 2016).

Predominant agricultural soils in the study area are haplic xerosols with low SOM content, characteristic of (semi)arid areas. The predominant crop was alfalfa (*Medicago sativa*), under furrow irrigation. Maximum SOM was 8.93 and 7.12%, at 0-30 cm. Modal values were less than 4.6% and lower values were in the 30-60 cm layer. Sample 6 had both the highest topsoil and one of the lowest deep-layer SOM values (**Table 3**). OM values below 6% (Sarabia et al., 2011) and even 2% (Salazar-Ledesma 2011) are common in the region. The topsoil SOM values were similar to those reported elsewhere (Filip et al., 1999; Jüeschke et al., 2008; Ramirez-Fuentes et al., 2002).

The values reflect the low natural organic matter content in soils analyzed. Some studies considered normal values between 1% and 6% (Chen et al, 2011, Troeh Thompson, 1988). Fassbender (1982) point out that the surface horizons of agricultural soils have values between 0.1% to 10% of SOM and tends to diminish in horizons B. Bot and Benites (2005) indicate that most soils contain between 2%

to 10% of SOM. According to Mexican guidelines (DOF, 2000), samples are classified as medium to very low-SOM with values lower than 3.5%, although some samples can be classified as high-SOM.

Table 3. Physicochemical properties of agricultural soil samples, Rancho La Libertad, San Luis Potosí.

Sample	pH	EC μS/cm	SAR	N-NO ₃ (mg/L)	OC g/Kg	OM %	CEC cmol/Kg	Texture		
								Sand %	Silt %	Clay %
1 A	6.89	384.65	1.27	9.00	4.13	7.10	13.18	65.8	4.0	30.2
1 B	8.08	194.02	1.07	8.57	1.43	2.46	12.36	63.8	16.0	20.2
2 A	6.74	109.42	1.53	3.70	2.01	3.45	14.21	73.8	4.0	22.2
2 B	7.05	95.88	1.33	ND	2.28	3.92	14.02	73.8	10.0	16.2
3 A	6.94	124.49	1.38	5.02	2.67	4.60	9.95	57.8	14.0	28.2
3 B	7.40	94.75	1.24	ND	1.08	1.85	10.32	58.6	14.0	27.4
4 A	7.13	113.57	1.16	5.57	3.11	5.35	13.87	68.6	10.0	21.4
4 B	7.40	106.03	1.06	ND	1.00	1.71	12.88	68.6	10.0	21.4
5 A	6.44	191.10	1.07	3.93	1.23	2.11	10.15	58.6	14.0	27.4
5 B	7.49	78.62	0.83	ND	0.00	0.00	10.81	74.6	6.0	19.4
6 A	6.25	187.82	0.85	8.45	5.18	8.92	14.02	78.6	2.0	19.4
6 B	7.34	108.11	0.83	ND	0.91	1.56	13.18	76.4	2.0	21.6
7 A	7.36	229.32	0.81	4.37	2.19	3.77	14.79	82.4	0.0	17.6
7 B	8.58	173.63	0.86	ND	1.03	1.77	11.20	76.4	0.0	23.6
8 A	8.30	264.26	0.89	4.92	1.82	3.13	13.81	82.4	4.0	13.6
8 B	8.89	374.56	0.76	ND	1.01	1.73	14.06	78.4	4.0	17.6

ND not determined

The low clay content (13.6% - 30.2%) could be explained by low SOM in the predominantly loamy-sand and sandy-loam textures of the study area (Table 3). Nadava et al. (2011) report 1.4 % OM in soil with 86% sand. Values of 3.3 g organic carbon (OC) kg⁻¹ in soils containing 80% sand rise to 11 g kg⁻¹ in soils with 62% clay (Bernier 2013). OM augments with clay content because clay protects

OM molecules thereby slowing down decomposition and impeding further mineralization by soil microorganisms (Bot and Benites, 2005; Mavi et al., 2012; Rice, 2002). Overall, SOM in a fine-texture soil is two to four times higher than in a coarse texture soil under similar climatic conditions (Bot and Benites, 2005; Prasad, 1997). Values below 1.7% SOM in regosols have been reported (Ibarra et al., 2007). Soils generated from basalt materials are more fertile than those originating from granite material (Bot and Benites, 2005).

CEC also reflects OM content (Bot and Benites 2005) and texture. CEC values were 9.95-14.79 cmol kg⁻¹ (**Table 3**), which are low values according to the Mexican guidelines (DOF 2000) similar to those found in a nearby area (Salazar-Ledesma 2011). CEC was comparable to 8.6-12.6 cmol kg⁻¹ values in 80%-sand soils while 70.3 cmol kg⁻¹ CEC is found in 65%-clay soils, both of which were soils irrigated with treated wastewater (Bernier et al. 2013). Wastewater-irrigated soils have recorded 9.8 cmol kg⁻¹ CEC in Spain (52 mg COD L⁻¹) (Morugan-Coronado et al. 2012) and 65.6 cmol kg⁻¹ in clayey soils (Bhardwaj et al. 2007). Also reported are 5.2-14.7 cmol kg⁻¹ CEC in soils containing 85% sand or more (Mavi et al. 2012).

The values reported here result from high sand and low OM contents. Wastewater COD did not translate into a SOM increment. This is similar to 1% OM increments in wastewater irrigated soils in Pennsylvania (Walker and Lin 2008) and 35.3 g OM kg⁻¹ in soils with higher clay contents irrigated with (86.8 mg BOD L⁻¹) treated wastewater (Bhardwaj et al. 2007).

The values reported here result from high sand and low OM contents. Wastewater COD did not translate into a SOM increment. This is similar to 1% OM increments in wastewater irrigated soils in Pennsylvania (Walker and Lin, 2008) and 35.3 g OM kg⁻¹ in soils with higher clay contents irrigated with (86.8 mg BOD L⁻¹) treated wastewater (Bhardwaj et al., 2007). Due to texture characteristics presented in analyzed soil, high content of sand and low organic matter content allow good drainage of residual water, which justifies the high permeability of the soil and low

residence time of dissolved organic matter. So it is possible to infer that soil does not act as retention barrier of pollutants from wastewater.

3.3 Physicochemical characteristics of agricultural soil profiles (Rancho Viejo)

The soil profile pH was 8.39-9.24; the 0-20 cm layer was in the slightly alkaline range (7.4-8.5) while the 20-60 cm layer was highly alkaline (pH > 8.5) (**Table 4**). EC either augmented with depth (sample MS1: 247.81-317.70 $\mu\text{S cm}^{-1}$) or diminished (sample MS2: 455.52-283.22 $\mu\text{S cm}^{-1}$) (**Fig. 2**). Both EC value ranges were low denoting a non-saline soil. Bot and Benites (2005), refers salinity and extremes in soil pH (acid or alkaline) result in poor biomass production and, thus in reduced additions of organic matter to the soil, consistent with data reported in this study.

Table 4. Physicochemical characteristics of soil samples, Rancho la Libertad, San Luis Potosí.

Depth (cm)	pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	CEC (Cmol/Kg)	OC (g/Kg)	Texture		
					% clay	% Silt	% sand
MS1							
0-15	8.80	247.81	15.66	0.233	10.0	30.0	60.0
15-30	9.14	244.39	12.54	0.177	18.0	42.0	40.0
30-60	9.13	317.70	13.78	0.086	41.0	46.0	13.0
MS2							
0-10	8.39	455.52	14.26	0.218	11.0	45.0	44.0
10-20	9.17	296.92	12.29	0.153	34.0	54.0	12.0
20-30	8.78	232.97	12.99	0.174	31.0	65.0	4.0
30-40	9.24	274.08	12.69	0.100	42.0	53.0	5.0
40-50	9.30	251.24	12.44	0.070	38.0	49.0	13.0
50-60	9.07	283.22	12.55	0.050	22.0	41.0	37.0

OC was 0.218-0.233 mg g^{-1} in the top 10 cm and diminished with soil depth. The largest descent occurred at 60-cm depth with 0.05 mg OC g kg^{-1} , reaching 24% of the value at the surface (**Fig. 2**). These descents concur with other studies (An et

al., 2004; Friedel et al., 2000; Jüeschke et al., 2004). The OC values were very low and, considering 58% carbon in OM (Thompson, L.M. and Troeh, F.R., 1988), OM was 0.4017% (MS1 0-15), 0.3051% (MS1 15-30) y 0.148% (MS1 30-60) in sample one and 0.277% (MS2 0-10), 0.263% (MS2 10-20), 0.299% (MS2 20-30), 0.172% (MS2 30-40), 0.120% (MS2 40-50) y 0.086% (MS2 50-60) in sample two. pH affects humus formation, in strongly acid or highly alkaline soils, the growing conditions for micro-organisms are poor, resulting in low levels of biological oxidation of organic matter (Bot and Benites, 2005).

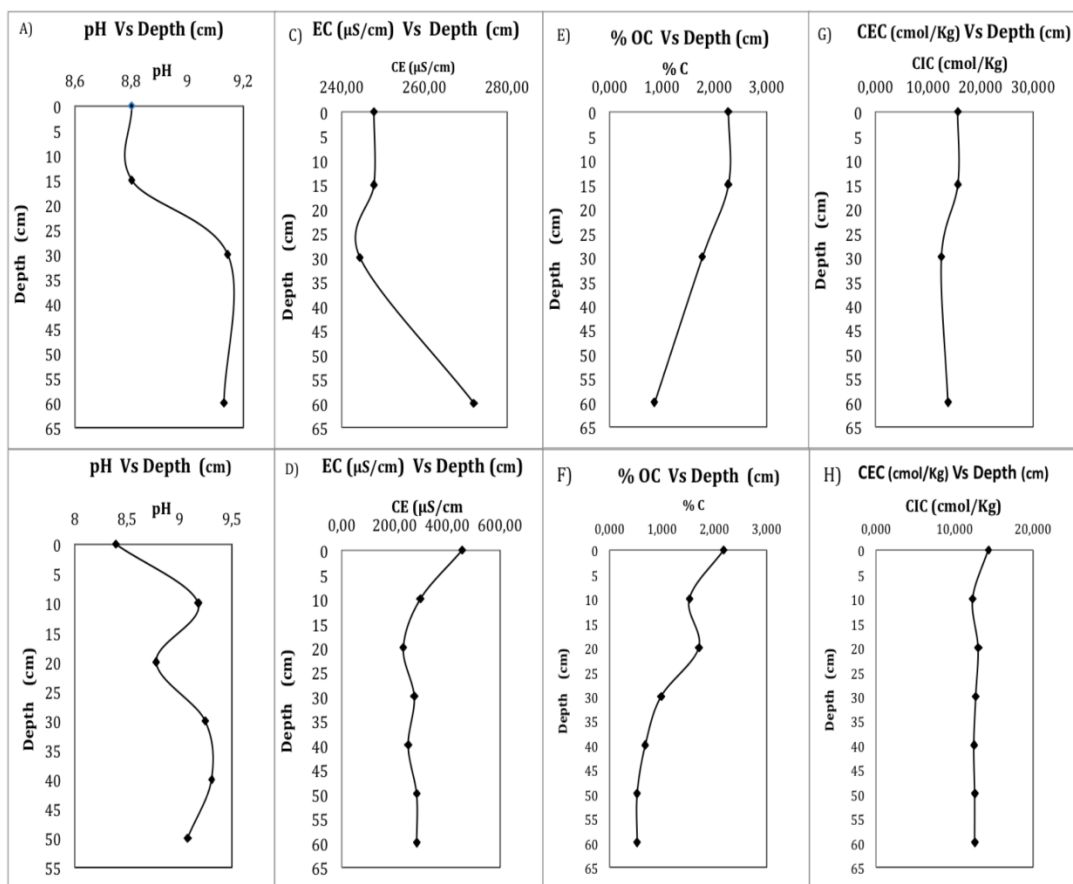


Fig. 2. Behavior of chemical characteristics in the soil profile. A) pH, sample MS1. B) pH, sample MS2. C) EC, sample MS1, D) EC, sample MS2. E) % OC, sample MS1. F) % OC, sample MS2. G) CEC, sample MS1. H) CEC, sample MS2.

The distribution of particle size indicated high silt and sand contents in most samples, except at 15-cm depth where sand percentage was higher. SOM was characteristic of arid land sandy soils (Chen et al., 2011). This seems to suggest that AOM added to the soil by wastewater was not being retained, due to the high sand compositions in sandy-loam and loamy-sand soils; unlike the clay fraction, these do not help retain OM. While some reports mention that AOM added by wastewater is readily degradable (An et al., 2004; Fine et al., 2002; Meli et al., 2002; Saadi et al., 2006) others find a SOM increase by a factor of 1.4 in wastewater-irrigated soils with high organic load (Alvarez-Bernal et al., 2006; Kaushik et al., 2005).

CEC, the total amount of negative charges available on the surface of soil particles, was low and varied little in the soil profiles: 15.66 Cmol kg⁻¹ (0-15cm), 12.54 (15-30cm) y 13.78 (30-60cm) in sample MS1, and 14.26 (0-10 cm), 12.29 (10-20cm), 12.99 (20-30cm), 12.69 (30-40cm), 12.44 (40-50cm) y 12.55 (50-60cm) in sample MS2 (**Fig. 2**). CEC depends on soil texture and SOM. Generally, CEC augments with clay and SOM content; in the soil profiles studied here, SOM was low because CEC could be associated with the clay fraction.

3.4 3D fluorescence of DOM in the soil profiles

SOM analysis (Walkley and Black, 1934) found 0-9.83% values in points 1A-8B. 3D fluorescence (Chen et al., 2003) was used to reveal DOM in two soil profiles. The synchronized spectra showed four main fluorescence peaks (**Fig. 3**). Sample MS1 showed two similar peaks at 0-15 and 15-30 cm depths (**Table 5**): A (320_{exc}/417_{em} wavelengths, 85.58 and 63.55 intensities) and B (245_{exc}/380-434_{em}). Peak C at 30-60 cm (275_{exc}/356_{em}) was well defined unlike peak D (200_{exc}/313_{em}) at same depth. Peaks A and B were associated to Humic Acids (Region V) and Fulvic Acids (Region III) and natural SOM (Chen et al., 2003 Traversa et al., 2008; Xue, 2013). Peak C was related with microbial products (Region IV) and peak D with aromatic proteins (Region I) corresponding to anthropogenic AOM.

DOM in sample M2S was related to humic acids (peak A) and fulvic acids (peak B) at 0-30 cm depth, and aromatic proteins (peak D) at 30-60 cm depth. Peak A remained through the whole profile and peak B was present at 0-30 cm depth only. Peak D appeared at 30-60 cm. A shift in MS1 and MS2 spectra at 0-30 cm depth, absent in MS1 at 30-60cm, was observed at 220 nm, the wavelength at which nitrogen absorbs light. This suggested recent fertilization (Fuentes Rivas et al., forthcoming). If nitrogenate species concentration such as nitrates are high, it possible to observe a displacement in the fluorescence spectrum at 220 nm, wavelength nitrogen absorption, this can be indicative of recent fertilization or organic matter mineralization.

Table 5. 3D fluorescence characteristics in soil profiles.

Depth (cm)	Fluorescence intensity (Excitation/Emission(nm))			
	Peak A	Peak B	Peak C	Peak D
MS1				
0-15	80.58(320/417.50)	117.08(245/434)		
15-30	63.55(320/417.50)	97.14(245/380.50)		
30-60			28.75(275/356.50)	262.16(200/313.50)
MS2				
0-10	178.31(330/436.50)	248.05(245/436.50)		
10-20	80.44(320/429.00)	115.53(245/438.50)		
20-30	89.17(320/414.50)	118.58(245/432.00)		
30-40	27.97(320/419.50)			77.80(245/360.50)
40-50	25.55(320/428.50)			77.10(250/368.00)
50-60				55.81(245/353.50)

Sample MS2 aromatic proteins at 30-60 cm depth (**Fig. 3**) were linked to higher clay content: 42% at 30-40 cm and 38% at 40-50 cm depth. A similar high clay content (41%) was found at 30 cm in sample MS1. Previous studies have established a relationship between soil texture and particulate SOM: adsorption of the latter onto the clay fraction of soil is a significant form of its preservation

(Bruun et al. 2010; Clemente et al. 2011; Mayer and Xing 2001; Mayer et al. 2004). In muddy source rocks too, most soluble OM concentrates in the clay fraction; but the link between soluble OM and clay fraction is not well understood at present (CaiJ 2004; CaiJ et al. 2009; CaiJ et al. 2010; Ding et al. 2011).

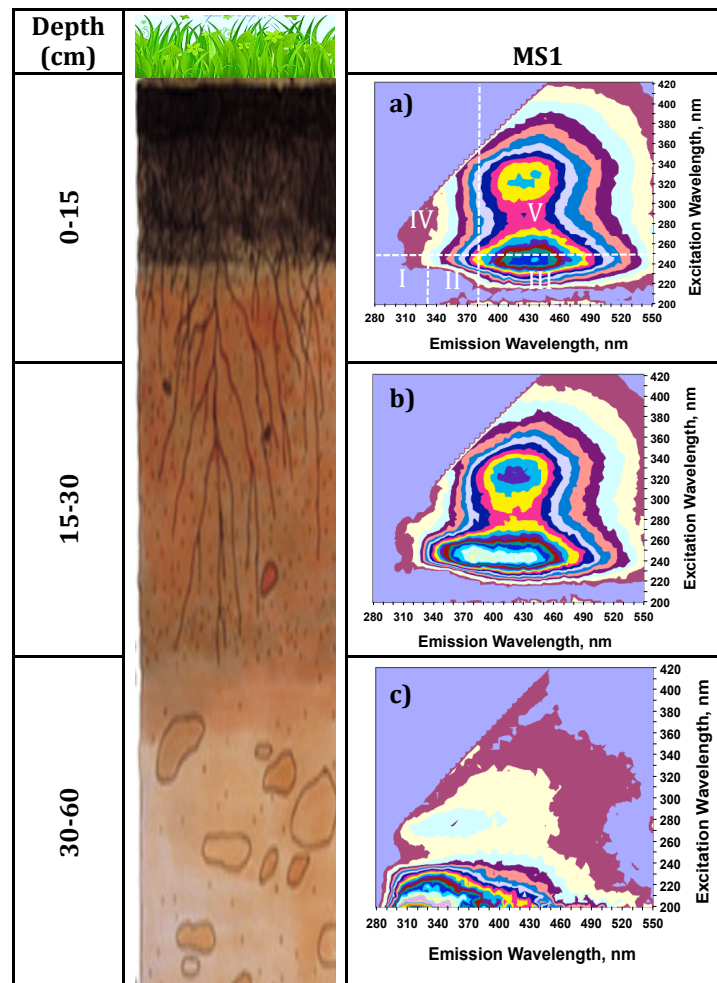


Fig. 3. EEM spectra of DOM extracted from soil samples at different depths of profile 1 (MS1): a) 0-15 cm, peaks A and B (natural OM), b) 15-30 cm peaks A and D (natural OM, anthropogenic OM), c) 30-60 cm peaks C and D (anthropogenic OM).

Fluorescence intensity is high in the top 10 cm (both samples) and diminishes with depth (**Fig. 4**). This was connected with the main influence of pH on fluorescence:

fluorescence intensity decreases with pH (2-3) while pH increase augments fluorescence proportionally (Zhao et al. 2010). Very low pH inhibit biological activity and thus the SOM mineralization rate; conversely, at pH 6-7.2 bacteria more actively degrade SOM. Here, soil was slightly alkaline in the top 10 cm (pH 8.0) and highly alkaline deeper down (pH 9.0), suggesting low microbial activity (Mavi 2012). Higher clay contents and low microbial activity combined to preserve soil DOM.

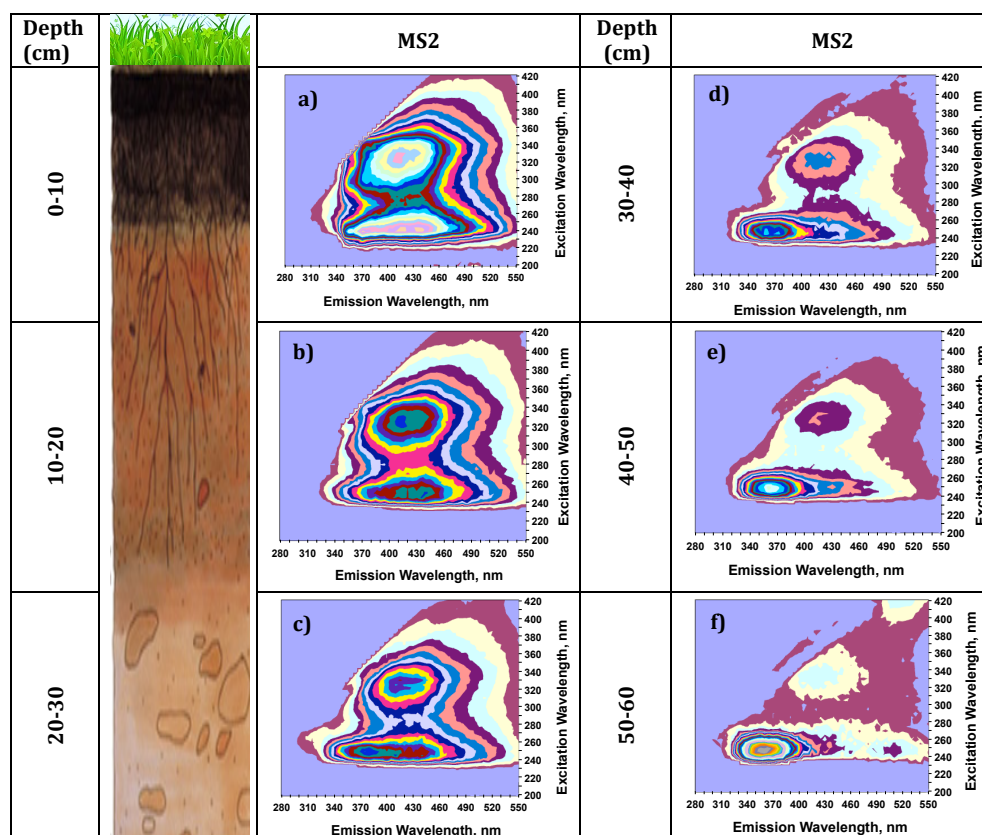


Fig. 4. EEM spectra of DOM extracted from soil samples at different depths of profile 2 (MS2): a) 0-10 cm, peaks A, humic acids (Region V) and B, fulvic acids (Region III), b) 10-20 cm, peaks A and B, natural OM, c) 20-30 cm, peaks A and D, aromatic proteins (Region I), d) peaks A and D, e) peaks A and D, f) peaks A and D.

4. Conclusion

In the vicinity of discharges into the Española river collector, pH was slightly acid, dissolved oxygen was low and redox potential negative. This indicated reducing conditions which in turn explained the low concentrations of sulfates and nitrogenated species such as nitrates and nitrites.

Electric conductivity (1062 – 2953 μ S/cm), indicative of high salinity combined with the sodium-absorption relation (4.40-15.4), implied high to very high salinity hazard, and medium to low sodicity hazard, thereby limiting wastewater use.

The wastewater had concentrations of up to 5.4 mg NH₄⁺ L⁻¹ and 11.0 mg NO₃⁻ L⁻¹. These nitrogen contents have driven the agricultural use of wastewater in the study area. The addition of organic matter was substantial with values up to 2020 mg COD L⁻¹.

Nevertheless, it is not reflected in the content of organic matter in the soil (0-8.92%).

The agricultural soil under analysis did not present salinity or sodicity conditions and so was classified as normal. The texture was sandy loam or loamy sand which provided adequate drainage conditions. Soil organic carbon and cation exchange capacity was very low and characteristic of sandy arid land soils.

3D fluorescence spectra of the soil profiles evidenced natural organic matter, humic and fulvic acids, as well as anthropogenic organic matter, aromatic proteins and microbial degradation products.

The anthropogenic organic matter was only observed in the profile samples with highest clay contents.

A majority of fluorescence spectra showed a shift between 200 and 220 nm, possibly due to interference from nitrogenated species from irrigation wastewater or recent soil fertilization.

3D fluorescence ascertained the depth at which anthropogenic dissolved organic matter was retained; it also highlighted its evolution in the soil profile.

The soil does not act as retention barrier of pollutants from wastewater.

Acknowledgements

This study was funded by Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) and Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA).

References

Abedi-Koupai J, Mostafazadeh-Fard B, Afyuni M, Bagheri M R. 2006. Effect of treated wastewater on soil chemical and physical properties in an arid region. *Plant, Soil and Environ.* 52, 335–344.

Akagi J, Zsolnay A, Bastida F. 2007. Quantity and spectroscopic properties of soil dissolved organic matter (DOM) as a function of soil sample treatments: air-drying and pre-incubation. *Chemosphere*, 69(7), 1040–1046.

Alvarez-Bernal D, Contreras-Ramos S M, Trujillo-Tapia N, Olalde-Portugal V, Frias-Hernandez J T, Dendooven L. 2006. Effects of tanneries wastewater on chemical and biological soil characteristics. *Appl. Soil Ecol.* 33, 269–277.

An P L, Hua J M, Franz M, Winter J, Gallert C. 2004. Changes of chemical and biological parameters in soils caused by trickling sewage. *Acta Hydroch. Hydrob.* 32, 286–303.

Bagarello V, Iiovino M, Palazzolo E, Panno M, Reynolds W D. 2006. Field and laboratory approaches for determining sodicity effects on saturated soil hydraulic conductivity. *Geoderma*, 130, 1-13.

Bernier M H, Levy G J, Fine P, Borisover M. 2013. Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples. *Geoderma*. 209–210, 233–240.

Bhardwaj A K, Goldstein D, Azenkot A, Levy G J. 2007. Irrigation with treated wastewater under two different irrigation methods: effects on hydraulic conductivity of a clay soil. *Geoderma*. 140, 199–206.

Boehme J, Coble P, Conmy R, Tovall-Leonard A. 2004. Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico. *Mar. Chem.* 89(1–4), 3–14.

Bot A, Benites J. 2005. The importance of soil organic matter: the key to drought resistant soil, sustained food and production. FAO, Rome.

Brzezinska M, Sokołowska Z, Alekseeva T, Alekseev A, Hajnos M, Szarlip P. 2011. Some characteristics of organic soils irrigated with municipal wastewater. *Land Degrad. Dev.* 22, 586–595.

Brooks D M, Pando-V L, Ocmin-P A. 1999. Comparative behavioral ecology of cotingas in the northern Peruvian Amazon. *Ornitol. Neotrop.* 10, 193–206.

Bruun T B, Elberling B, Christensen BT. 2010. Lability of soil organic carbon in tropical soils with different clay minerals. *Soil Boil. Biochem.* 42, 888–895.

Cai J G, Lu L F, Ding F. 2009. Significance of interaction between soluble organic matter and clay minerals in muddy source rocks (in Chinese). *J Tongji Univ. (Nat. Sci.)*, 37, 1679–1684

Cai J G. 2004. *Organo Clay Complexes in Muddy Sediments and Rocks* (in Chinese). Beijing: Sci. Press.

Cai J G, Lu L F, Song M S. 2010. Characteristics of extraction of organoclay complexes and their significance to petroleum geology (in Chinese). *Oil Gas Geol.* 31, 300–308.

Caravaca F, Lax A, Albaladejo J. 2001. Soil aggregate stability and organic matter in clay and fine silt fractions in urban refuse –amended semiarid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1235 – 1238.

Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, Booksh K. 2003. Fluorescence excitation–emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37(24), 5701–5710.

Chen Y, Dosoretz C G, Katz I, Jüeschke E, Marschner B, Tarchitzky J. 2011. Organic matter in wastewater and treated wastewater-irrigated soils: properties and effects. In: Levy, G., Fines, P., Bar Tal, A. (Eds.), *Treated Wastewater in Agriculture*. Wiley-Blackwell Publishing Ltd., UK.

Cirelli C. 2004. *Agua desechada, agua aprovechada: cultivando en las márgenes de la ciudad*. Ed. El Colegio de San Luis. México. ISBN: 970-762-010-2. 224 p.

Clemente J S, Simpson A J, Simpson M J. 2011. Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls. *Org. Geochem.* 42, 1169–1180.

CONAGUA. 2011. Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.PDF>.

Corral-Nuñez G, Opazo-Salazar G, GebreSamuel G, Tiftonell P, Gebretsadik A, Gebremeskel Y, Tesfay G, Van Beek C L. 2014. Soil organic matter in Northern Ethiopia, current level and predicted trend: a study case of two villages in Tigray. *Soil Use Manage.* 30, 487–495.

Ding F, Cai J G., Xu X Y. 2011. Characteristics of soluble organic matter combined with <math><2\ \mu\text{m}</math> clay fraction of source rocks and its significant (in Chinese). *J Tongji Univ. (Nat. Sci.)*. 39, 1710–1714.

DOF. 2000. NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación, México D.F.

Drewes JE, Quanrud D, Amy G, Westerhoff P. 2006. Character of organic matter in soil-aquifer treatment systems. *J. Environ. Eng.* 132 (11), 1447–1458.

Edwards L M, Burney J R, Richter G, MacRae A H. 2000. Evaluation of compost and straw mulching on soil-loss characteristics in erosion plots of potatoes in Prince Edward Island. *Agr. Ecosyst. Environ.* 81, 217–222.

FAO. 2013. FAO Statical Yearbook, World Food and Agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.

Fassbender H. 1982. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. 3ª. Reimpresión. II CA San José Costarica. 422 p.

Feigin A, Ravina I, Shalhevet J. 1991. Irrigation with treated sewage effluent. Management for environmental protection. Springer, Berlin Heidelberg New York.

Fine P, Hass A, Prost R, Atzmon N. 2002. Organic carbon leaching from effluent irrigated lysimeters as affected by residence time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1531–1539.

Ferreira da Fonseca A, Herpin U, Monteiro de Paula A, Victória RL, Melfi AJ. 2007. Agricultural use of treated sewage effluents: agronomic and environmental implications and perspectives for Brazil. *Science in Agriculture (Piracicaba, Brazil)*. 64, 194–209.

Filip, Z., Kubat, J., 2001. Microbial utilization and transformation of humic substances extracted from soils of long-term field experiments. *Eur. J. Soil Biol.* 37, 167–174.

Friedel JK, Langer T, Siebe C, Stahr K. 2000. Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biol. Fert. Soils.* 31, 414–421.

Fuentes-Rivas R M, Ramos-Leal J A, Moran-Ramírez J, Esparza-Soto M. Methodology with 3D Fluorescence Spectroscopy to Characterize Dissolved Organic Matter in Soil. Forthcoming.

Gotosa J, Nezandonyi K, Kanda A, Mushiri S M, Kundhlande A, Nyamugure T. 2011. Effects of irrigating *Eucalyptus grandis* plantations with a mixture of domestic and pulp and paper mill effluent on soil quality at a site in northern Zimbabwe. *J. Sustain. Develop. in Africa.* 13, 136–149.

Guggenberger G, Zech W. 1994. Formation and Mobilization Pathways of Dissolved Organic-Matter - Evidence from Chemical Structural Studies of Organic-Matter Fractions in Acid Forest Floor Solutions. *Org. Geochem.* 21 (1), 51-66.

Guggenberger G, Kaiser K. 2003. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* 113 (3-4), 293-310.

Herbert B E, Bertsch P M. 1995. Characterization of dissolved and colloidal organic matter in soil solution: A review. In: Carbon Forms and Functions in Forest Soils. Soil Sci. Soc. Ame. J. 63-88.

Hernandez-Soriano M C, Sevilla-Perea A, Kerre B, Mingorance M D. 2013. Stability of organic matter in anthropic soils: a spectroscopic approach. In Maria C. Hernandez-Soriano (Ed.), Soil Processes and Current Trends in Quality Assessment, 231-247.

Ibarra C D, Ruiz C J A, González E R D, Flores G J G. 2007. Distribución espacial del contenido de materia orgánica de los suelos de Zapopan, Jalisco. Revista Terra Latinoamericana. Órgano Científico de la Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C. ISSN 1870-9982. Junio 2007, volumen 25, número 2, 187.

Jiménez B. 2005. Treatment technology and standards for agricultural wastewater reuse: a case study in Mexico. Irrigation and Drainage Journal 54(1), 23-35.

Jüeschke E, Marschner B, Tarchitzky J, Chen Y. 2004. Effects of irrigation with wastewater effluents on chemical and biological properties of organic soil components. In: 12th International Meeting of IHSS (Eds L. Martin-Neto, D. Milori and W.T.L. Da Silva). Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, Sao Pedro, Brazil.

Jüeschke E, Marschner B, Tarchitzky J, Chen Y. 2008. Effects of treated wastewater irrigation on the dissolved and soil organic carbon in Israeli soils. Water Sci. Technol. 57, 727–733.

Jüeschke E. 2009. Effluent irrigation and agricultural soils. Effects on the dynamics of organic carbon and microbial activity in agricultural soils in Israel. Verlag Dr. Kovac, Hamburg

Kalbitz K, Popp P. 1999. Seasonal impacts of β -hexachlorocyclohexane concentration in soil solution. Environ. Pollut. 106, 139- 141.

Kalbitz K, Solinger S, Park J, Michalzik H, Matzner B E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Sci.* 165, 277-304.

Kaushik A, Nisha R, Jagjeeta K, Kaushik C P. 2005. Impact of long term irrigation of a sodic soil with distillery effluent in combination with bioamendments. *Bioresource Technol.* 96, 1860–1866.

Kirkby M J, Morgan R P. 1984: *Erosión de suelos*. Editorial Limusa, México.

Quanrud D M, Arnold R G, Wilson L G, Gordon H J, Graham D M, Amy G L. 1996. Fate of organics during column studies of soil aquifer treatment. *J. Environ. Eng., ASCE* 122 (4), 314–321.

Quanrud D M, Hafer J, Karpiscak M M, Zhang H M, Lansey K E, Arnold RG. 2003. Fate of organics during soil-aquifer treatment: sustainability of removals in the field. *Water Res.* 37 (14), 3401–3411.

Lehmann J, Kinyangi J, Solomon D. 2007. Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. *Biogeochemistry*, 85, 45-57.

Levy G J, Fine P, Bar-Tal A. 2011. *Treated Wastewater in Agriculture. Use and Impacts on the Soil Environment and Crops*. Wiley-Blackwell.

Lundström C C, Gill J, Williams Q, Perfit M R. 1995. Mantle melting and basalt extraction by equilibrium porous flow. *Science* 270, 1958-1961.

Mavi M S. 2012. Dissolved organic matter dynamics and microbial activity in salt-affected soils. Doctoral thesis. Department soils school of agriculture food and wine. The University of Adelaide Australia. 146.

Mayer L M, Xing B S. 2001. Organic matter surface area relationships in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 250–258.

Mayer, L M, Schick L L, Hardy K R. 2004. Organic matter in small mesopores in sediments and soils. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68, 3863–3872.

McDowell W H, Likens G E. 1988. Origin, Composition, and Flux of Dissolved Organic-Carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecol. Monogr.* 58 (3), 177-195.

Meli S, Porto M, Belligno A, Bufo S A, Mazzatura A, Scoppa A. 2002. Influence of irrigation with lagooned urban wastewater on chemical and microbiological soil parameters in a citrus orchard under Mediterranean condition. *Sci. Total Environ.* 285, 69–77.

Metcalf, Eddy. 2003. *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, New York, NY.

Morugán-Coronado A, García-Orenes F, Mataix-Solera J, Arcenegui V, MataixBeneyto J. 2011. Short-term effects of treated wastewater irrigation on Mediterranean calcareous soil. *Soil Till. Res.* 112, 18–26.

Mostofa K M G, Sakugawa H. 2009. Spatial and temporal variations and factors controlling the concentrations of hydrogen peroxide and organic peroxides in rivers. *Environ. Chem.* 6, 524–534.

Navarro Blaya S, Navarro García G. 2003. *Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida*. 2a ed. Mundi-Prensa. Madrid, España.

Nadav I, Tarchitzky J, Lowengart-Aycicegi A, Chen Y. 2011. Soil surface water repellency induced by treated wastewater irrigation: physio-chemical characterization and quantification. *Irrig. Sci.* DOI 10.1007/s00271-011-0291-3.

Nikolskii-Gavrilov I, Aidarov I P, Landeros-Sánchez C, Herrera-Gómez S, Bakhlaeva-Egorova O. 2014. Evaluation of Soil Fertility Indices of Freshwater Irrigated Soils in Mexico Across Different Climatic Regions. *J. Agr. Sci.* 6 (6), 98-107.

Ohno T, Fernandez I J, Hiradate S, Sherman J F. 2007. Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties. *Geoderma.* 140(1–2), 176– 187.

Quails R G, Haines B L, Swank W T. 1991. Fluxes of dissolved organic nutrients in a deciduous forest. *Ecology.* 72, 254-266.

Prasad R, Power J F. 1997. Soil fertility management for sustainable agriculture. New York, USA, Lewis Publishers.

Ramírez-Fuentes E, Lucho-Constantino C, Escamilla-Silva E, Dendooven L. 2002. Características y dinámica del carbono y nitrógeno en los suelos irrigados con aguas residuales para diferentes períodos de tiempo. *Technology Bioresource.* 85, 179-187.

Rice C W. 2002. Organic matter and nutrient dynamics. In: *Encyclopedia of soil science.* New York, USA, Marcel Dekker Inc. 925– 928.

Rusan M J M, Hinnawi S, Rousan L. 2007. Long term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Desalination.* 215, 143–152.

Saadi I, Borisover, M, Armon R, Laor Y. 2006. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere.* 63, 530–539.

Salazar-Ledesma M. 2011. Evaluación del grado de contaminación de la zona Noreste del acuífero somero del Valle de San Luis Potosí, asociado al riego con agua residual. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de México, UNAM.

Sarabia-Meléndez I F, Cisneros-Almazán R, Aceves de Alba J, Durán-García H M, Castro-Larragoitia J. 2011. Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (2), 103-113.

Stevenson F J. 1994. *Humus Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

Sustaita F, Ordaz V, Ortiz C, De León F. 2000. Cambios en las propiedades físicas de dos suelos de la región semiárida debido al uso agrícola. *Agrociencia.* 34, 379-386.

Thompson L M, Troueh F R. 1988. *Los suelos y su fertilidad*. Revert S.A. Barcelona. España.

Traversa A, D'Orazio V, Senesi N. 2008. Properties of dissolved organic matter in forest soils: Influence of different plant covering. *Forest Ecol. Manag.* 256, 2018–2028

USDA. 2015. United States Department of Agriculture. Natural Resources conservation service. Illustrated guide to soil taxonomy. National Soil Survey Center, Lincoln, Nebraska.

Walkley A, Black I A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Sci.* 63, 251-263.

Walker S, Lin H. 2008. Soil property changes after four decades of wastewater irrigation: a landscape perspective. *Catena.* 73, 63–74.

Westerhoff P, Pinney M. 2000. Dissolved organic carbon transformations during laboratory-scale groundwater recharge using lagoon-treated wastewater. *Waste Manage.* 20, 75– 83.

Xue S, Zhao Q, Wei L, Rena N. 2009. Behavior and characteristics of dissolved organic matter during column studies of soil aquifer treatment. *Water Res.* 43, 499–507.

Xue S, Zhao O, Wei L, Song Y, Tie M. 2013. Fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter fractions in soils in soil aquifer treatment. *Environ. Monit. Assess.* 185, 4591–4603.

Zech A, Guggenberger G. 1996. Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems. In: Piccolo, A. (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Elsevier, Amsterdam. 101–170

[Zhao Y, ÉI X S, Xi B D, Wei D, Wei Z M, Jiang Y H, Li M X, Yang TX.](#) 2010. Effect of pH on the fluorescence characteristic of dissolved organic matter in landfill leachate. [Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi](#) 2010 Feb; 30 (2), 382-386

Zsolnay A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma.* 113, 187 – 209.

CAPÍTULO

5

**FLUORESCENCIA 3D DEL AGUA RESIDUAL EN EL CANAL
COLECTOR URBANO-INDUSTRIAL DE SAN LUIS POTOSÍ,
MÉXICO.**

FLUORESCENCIA 3D DEL AGUA RESIDUAL EN EL CANAL COLECTOR URBANO-INDUSTRIAL DE SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO.

Rosa María Fuentes-Rivas^a, José Alfredo Ramos Leal^b, German Santa Cruz de Leon^c, Janete Moran Ramírez^a, Veronica Martínez Miranda^d

^a Posgrado en Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección, San Luis Potosí, 78216, México. rosa.fuentes@ipicyt.edu.mx

^b División de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección, San Luis Potosí, 78216, México.

^c Programa Agua y Sociedad, El Colegio de San Luis, A.C

^d Centro Interamericano de Recursos del Agua, Carretera Toluca Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca Estado de México, 50200, México.

Resumen

Se analizó la evolución espacial de las características de la materia orgánica disuelta con fluorescencia 3D, en siete muestras compuestas de agua del canal colector de agua industrio-municipal, rio Españita, y una de agua de noria, con el objetivo de establecer las condiciones del agua utilizada como recurso de riego de la tierra agrícola del Valle de San Luis Potosí. A las muestras se les determinaron parámetros *in situ*: pH, OD, ORP, CE y alcalinidad; mientras que en laboratorio se midió: carbono orgánico total (COT), carbono inorgánico (CI), nitratos, demanda química de oxígeno (DQO) y el análisis por espectroscopia de fluorescencia 3D. Los resultados de fluorescencia 3D del agua muestran la presencia de la materia orgánica natural (ácidos húmicos y fúlvicos), productos de degradación microbológica y proteínas aromáticas de origen antropogénico, respectivamente.

El agua residual a lo largo del canal colector, río Españita, presenta atenuación natural marcada. Los datos obtenidos sugieren que la calidad del agua en el acuífero colgado, en la zona agrícola se ve deteriorada por el uso intensivo de agua residual en las actividades de riego en esta área.

Introducción

El uso del agua residual para el riego de la tierra agrícola es una práctica que se realiza en todo el mundo (Feigin, *et al.*, 1991), principalmente en los países en desarrollo, en donde el tratamiento de agua es costoso (Friedel, *et al.*, 2000). La irrigación con agua residual provee al suelo de nutrientes, fósforo y materia orgánica (Siebe, 1998). Sin embargo, la aplicación a largo plazo, causa efectos negativos como la acumulación de metales pesados en el suelo; así como, la migración de estos y la materia orgánica disuelta (MOD) hacia el acuífero. En las zonas áridas, el agua es un recurso muy escaso, por lo que el uso del agua residual municipal e industrial en la agricultura compensa tal carencia. Un ejemplo de ello es la ciudad de San Luis Potosí (SLP); en ella, la industria surge en la segunda mitad del siglo XX con gran auge y diversificación, lo que provocó el crecimiento de la superficie urbana de 1,760 hectáreas en 1960 a 14,000 hectáreas en el año 2000 y de ese modo la extensión de la mancha urbana sobre terrenos yermos, provocando un desplazamiento importante de los cultivos periurbanos (López-Álvarez, 2012).

A raíz de estos acontecimientos, la demanda de agua para uso doméstico e industrial fue en aumento, al igual que los volúmenes de agua residual. Actualmente el agua residual se desaloja hacia el lado norte, este y sureste de la ciudad de San Luis Potosí mediante de un sistema de drenaje combinado en el cual se mezclan aguas residuales municipales, industriales y pluviales (Salazar-Ledesma, M., 2011). El agua residual de la porción sureste de la ciudad, con elevada carga orgánica contaminante y metales pesados, se concentra en el lago artificial “Tanque Tenorio” y otra fracción es conducida hacia la zona agrícola para el riego de cultivos (Carranza-Álvarez, *et al.* 2008). El colector río Españita recibe la aportaciones del sur de la ciudad por medio de los colectores La Lonja, Camino

Real a Guanajuato e Industrias. Existen descargas de la zona industrial, este canal en su totalidad es a cielo abierto rectificado entre las calles Eje 102 A Eje 106 teniendo una longitud de aproximadamente 9,300 m, con vertido final en el Tanque Tenorio.

Estudios realizados en el área de estudio, reportan que el uso intensivo del agua residual como recurso agrícola en la zona centro de San Luis Potosí (ZCSLP) ha ocasionado la degradación de la calidad del agua subterránea, principalmente en el acuífero colgado, el cual presenta una marcada influencia de contaminación asociada con efluentes de origen municipal e industrial, evidenciada por la presencia de material orgánico y metales pesados; aunque estos últimos en concentraciones dentro de norma (Carrillo y Armienta 1989, Ramos-Leal, J.A. *et al.* 2010, Salazar-Ledesma M. 2011). Así mismo, otros estudios han analizado el grado de contaminación del canal colector, río Españita, evidenciando concentraciones de contaminantes fuera de norma.

Sin embargo, a pesar de contar con datos que muestran la presencia de material orgánico en el agua residual y del acuífero colgado, no se tienen aún datos del tipo de compuesto orgánico presente en ella. La técnica utilizada para caracterizar la MOD es la Fluorescencia, debido a que aprovecha las características espectrofotométricas de la MOD. Los centros de fluorescencia de la MOD se atribuyen a grupos naturales: material húmico, fúlvico y proteínas fluorescentes y, se reconoce que la fluorescencia es generada por los núcleos aromáticos altamente sustituidos y los compuestos de peso molecular alto (Westerhoff *et al.* 2001).

El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo la caracterización de la materia orgánica en el agua del canal colector, analizar su evolución y establecer el riesgo de su uso en el riego de la tierra agrícola de San Luis Potosí; lo anterior, mediante el análisis espacial de las características fisicoquímicas del agua después de haber recibido un tratamiento y agua del colector río Españita. Así mismo, el uso

de la espectroscopía de fluorescencia 3D para identificar el tipo de materia orgánica disuelta presente en el agua y su comportamiento en el canal.

Materiales y Métodos.

En el desarrollo de este estudio se llevó a cabo una campaña de muestreo en octubre de 2013 en donde se recolectaron cinco muestras compuestas de agua residual de la zona centro de San Luis Potosí (AR1-AR5) y otra en marzo de 2014 (AR6, AR7), en la que se tomaron dos muestras más de agua residual, todas ellas ubicadas en siete puntos a lo largo del trayecto del canal colector río Española (Figura 1). Aunado a estas muestras se recolectó una muestra de agua de noria ubicada en la zona agrícola (AN). A las muestras se les determinaron parámetros *in situ*: T, pH, CE, OD, ORP, STD y Alcalinidad; mientras que, en laboratorio se determinó la DQO, COT, NO₃, NO₂, NH₄ y fluorescencia 3D.

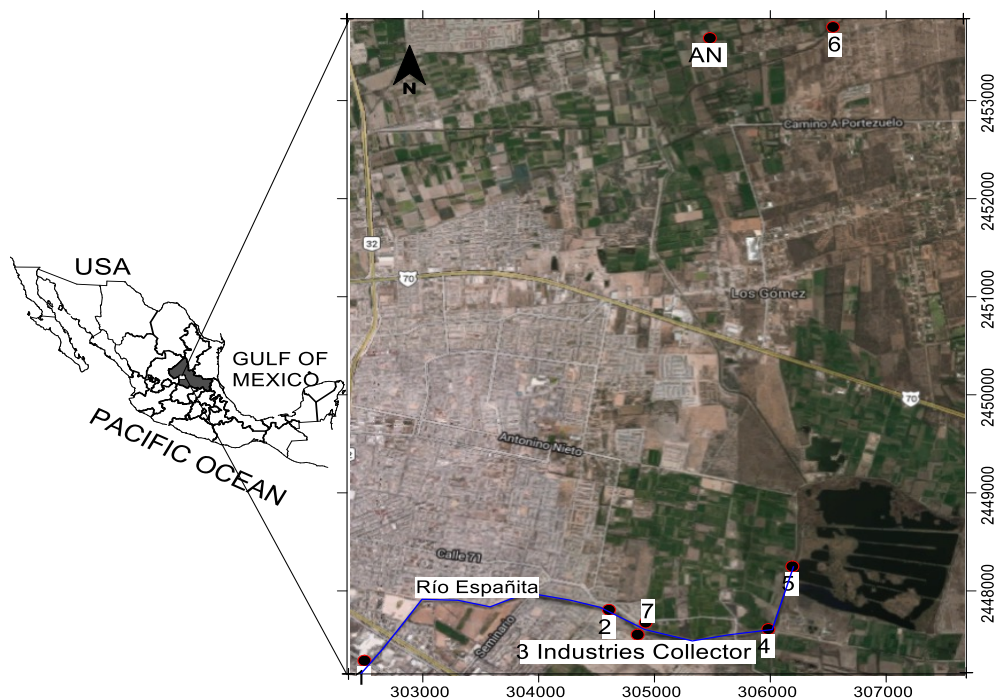


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo de la zona de estudio, Ciudad de san Luis Potosí.

La recolección de muestra para materia orgánica (DQO) y el resto de los parámetros; así como su preservación, se realizó siguiendo los procedimientos establecidos por la APHA-AWWAWFPC (1992).

El análisis de fluorescencia 3D se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Chen *et al.* (2001), el cual consiste en analizar la muestra de agua a un valor de DQO de 2 mg/L. Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia marca Perkin Elmer, modelo LS55, el cual utiliza una lámpara de xenón de 150 watts como fuente de excitación. En la caracterización de las muestras se obtuvieron 45 espectros de emisión individuales a longitudes de onda de emisión (λ_{em}) entre 250 y 600 nm con intervalos de 5 nm, recolectados a longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) entre 200 nm y 450 nm.

Resultados y discusión.

Parámetros in situ.

Los parámetros *in situ* de las muestras de agua residual y agua de noria se muestran en la **figura 2**, algunos de ellos presentaron poca variación espacial a lo largo del canal colector. El agua mostró bajas concentraciones de oxígeno disuelto (OD) y variaron en un rango de 1.7 % a 36.4 % (0.167-3.10 mg/L). En la mayoría de los sitios analizados, la concentración de OD estuvo por debajo de 1.3 mg/L. La concentración de OD en agua, en la salida de la planta de tratamiento (AR7) fue muy parecida a las encontradas en el canal. La cantidad de OD en los primeros cuatro sitios de muestreo del colector río Españita no mostraron mucho cambio, desde la zona industrial hasta la planta de tratamiento Tanque Tenorio, excepto los puntos AR5 y AR6. Los resultados muestran el incremento de la concentración de OD en el sitio AR5 a 3.1 mg/L y la disminución en el punto AR6 a 0.17 mg/L, posiblemente por la influencia de algún tipo de descarga de agua residual municipal. Sin embargo, a pesar de este incremento, el valor de OD es muy bajo respecto del que se encontró en la muestra de agua de noria analizada (6.6 mg/L).

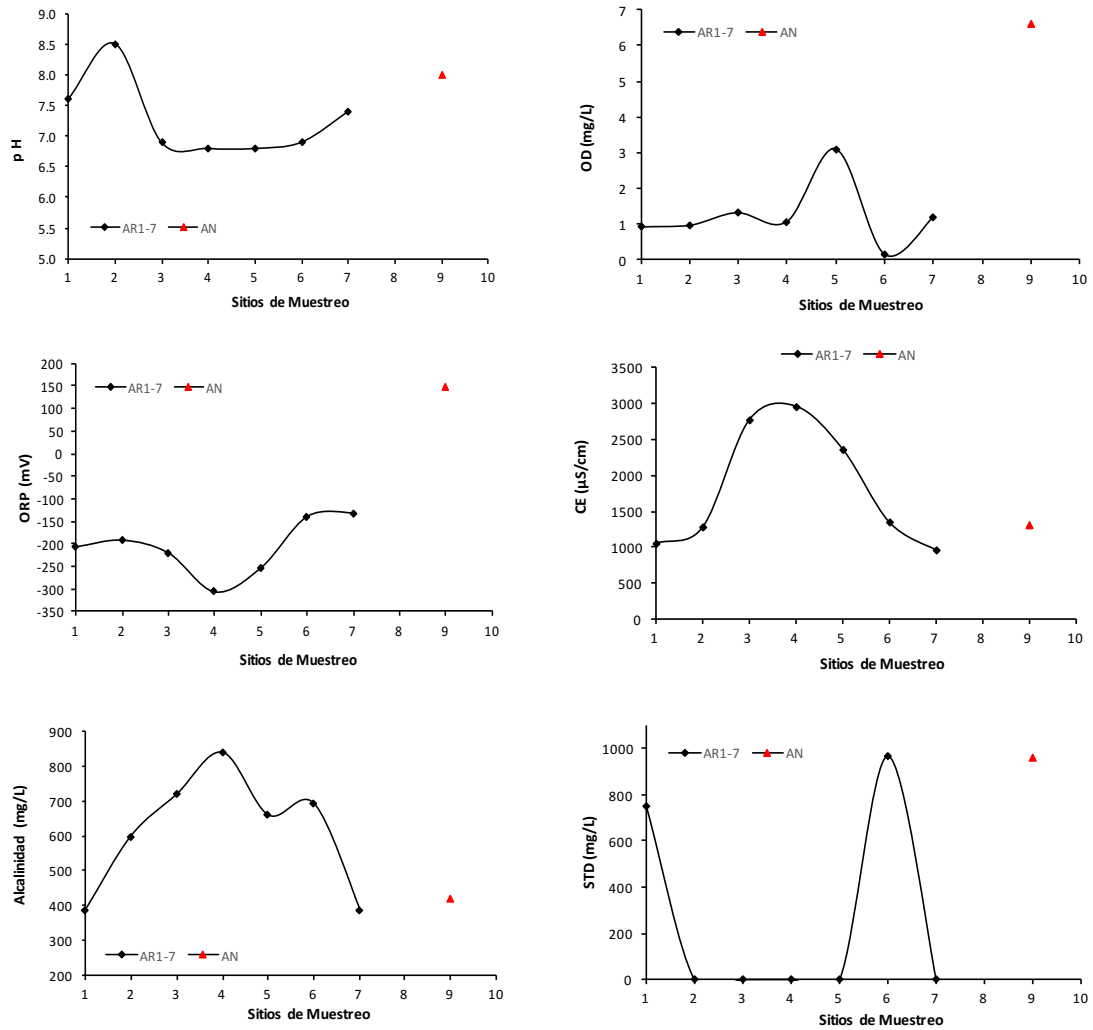


Figura 2. Variación espacial de los parámetros *in situ* de cada muestra, determinados durante el muestreo.

El colector industrias I descarga al Río Españita a la altura del fraccionamiento Las Mercedes y conduce el agua del canal Industrial I y el colector Industrial Eje-116; su caudal proviene de la zona Industrial, por lo que corre fuertemente contaminado, provocando que la concentración de oxígeno disuelto se vea reducida hasta cero. Así mismo, el potencial de óxido-reducción (ORP) evidencia un ambiente reductor y este aspecto es congruente con la baja concentración de oxígeno disuelto presente en el agua (**figura 2**). Estas características físicas pueden estar asociadas a la cantidad de industrias metálicas existentes en la zona industrial, ya que la mayoría de ellas descarga residuos como aceites lubricantes

solubles, desengrasantes, petróleo, entre otros. Los valores de oxígeno disuelto y ORP encontrados son congruentes con otros estudios llevados a cabo en el área de estudio (Montante-Montelongo, 1998; Núñez-Curiel, 2005; Carranza-Álvarez et al., 2008; Ramos-Leal et al., 2010; Sarabia-Meléndez et al., 2011).

Los valores de pH a lo largo del colector de agua residual oscilaron entre 6.8 y 8.5. En el segundo punto de muestreo (AR1) el pH aumentó a 9. Mientras que, desde el punto de muestreo AR3 hasta AR6 no se observó cambio y se mantuvieron cerca de 6.8, ligeramente ácido, excepto para el agua procedente de la planta de tratamiento (7.4). El incremento de pH hasta 8.5 puede estar asociado a algún tipo de descarga de agua residual en este punto. El valor de pH en el agua de noria fue de 8.0. La norma oficial mexicana para agua de riego establece que el valor de pH óptimo del agua para este uso debe oscilar entre 7 y 8 (Norma Técnica Ecológica NTE-SLP-AR-001/05 de San Luis Potosí). Los datos obtenidos muestran un valor de pH óptimo justo en el cárcamo de bombeo hacia la zona agrícola (**Tabla 1**).

Tabla 1. Parámetros *in situ* del agua residual (canal colector río Españita) y agua de noria.

Muestra	T °C	pH	STD mg/L	OD % (mg/L)	ORP mV	CE µS/cm	Alcalinidad mg/L
AR1	20.7	7.6	753.0	10.7 (0.92)	-207.0	1062.0	387.0
AR2	18.7	8.5	0.9	10.2 (0.98)	-192.3	1285.0	600.0
AR3	25.8	6.9	1.8	16.6 (1.32)	-220.3	2768.0	720.0
AR4	21.5	6.8	2.1	12.3 (1.06)	-305.2	2953.0	840.0
AR5	22.0	6.8	1.6	36.4 (3.10)	-252.0	2360.0	660.0
AR6	21.0	6.9	970	1.70 (0.17)	-140.0	1350.0	693.0
AR7	18.4	7.4	2.5	12.9 (1.20)	-133.0	970.0	390.0
AN	18.5	8.0	961	65.8 (6.60)	148	1300.0	420.0

Los valores de conductividad eléctrica se comportaron de manera similar a la alcalinidad. La conductividad eléctrica aumentó a más del 100% en la descarga de la zona industrial (colector industrias), AR3, respecto del sitio de muestreo AR1. El rango de variación de la conductividad eléctrica (CE) fue de 236-2953 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los valores de CE en AR3, AR4 y AR5 son considerados muy altos, en los puntos AR2 y AR6 altos y bajo en el punto de muestreo AR1. Un valor elevado de CE indica elevadas concentraciones de sales disueltas. El uso doméstico del agua provoca un aumento en el valor de la CE, misma que generalmente se encuentra en el intervalo 1,000-2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Metcalf y Eddie, 2003). Por lo anterior la medida de la CE resulta muy útil para detectar descargas procedentes de industrias alimenticias y químicas. Además, la conductividad determina la posibilidad de usar el agua residual como recurso de riego, ya que muchas plantas son sensibles al contenido en sales disueltas, y la exposición del terreno a riegos prolongados con aguas muy conductoras puede dar lugar a su inutilización como terreno de cultivo.

El contenido de STD fue muy similar en cuatro puntos de muestreo; mientras que, concentraciones elevadas se observaron en los sitios de muestreo AR1 y AR6, este último ubicado en el acceso a la planta de tratamiento de agua Tanque Tenorio. Los STD en la descarga del colector industrias fueron muy bajos, al igual que los encontrados en el agua a la salida de la planta de tratamiento y que se conduce a la zona agrícola.

Parámetros fisicoquímicos.

Los parámetros fisicoquímicos se reportan en la tabla 2; en ella se muestra los resultados de seis aniones analizados y la demanda química de oxígeno. La concentración del ión cloruro en el agua osciló entre 7.9 y 165.6 mg/l, observándose los valores más bajos en la descarga del canal colector industrias; mientras que, las concentraciones más altas se observaron en la entrada y salida de la planta de tratamiento Tanque Tenorio. De acuerdo con las concentraciones de los aniones encontrados en el agua, las siete muestras analizadas están dentro del límite máximo permisible para cloruros y sulfatos establecidos por la norma

oficial mexicana. Aunque, la muestra cuatro rebasan el límite para nitritos, fluoruros y el ión amonio. La concentración de cloruros en el agua de noria es muy similar a la encontrada en la salida de la planta de tratamiento. Así mismo, el agua de noria cumple con los límites permitidos por la norma oficial mexicana para recurso de riego.

Los datos de DQO encontrados a lo largo del río Españita, variaron en un rango de 152-2022 mg/L, el valor más alto se observó en el punto de descarga del canal industrias, a partir de este punto, la concentración de DQO disminuye hasta alcanzar los 137 mg/L en la entrada de la planta de tratamiento; evidenciando la atenuación natural del material degradable presente; sin embargo, llama la atención el aumento de este parámetro en el agua de salida de la planta de tratamiento.

Tabla 2. Concentración de los aniones mayoritarios en el agua residual (canal colector río Españita).

Muestra	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	NO ₂ ⁻ mg/l	PO ₄ ³⁻ mg/l	F ⁻ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	DQO mg/l
AR1	8.0	21.0	11.00	0.0	3.0	1.9	1.3	749.0
AR2	22.4	7.0	1.00	0.4	2.9	1.5	1.0	317.0
AR3	7.9	6.0	1.00	0.0	1.1	1.2	1.2	2022.0
AR4	14.8	36.0	0.00	7.0	0.8	1.7	5.4	1690.0
AR5	25.7	69.0	1.00	0.1	0.9	0.8	0.4	1307.0
AR6	64.6	53.5	0.35	ND	237.0	ND	ND	152.0
AR7	165.6	7.7	23.30	ND	10.7	ND	ND	402.0
AN	137.3	5.3	0.17	ND	0.0	ND	ND	4.0
LMP	250	400	1.0	10.0	1.5	1.5	1.5	400*

ND no determinado, LMP límite máximo permisible

Cinco de las muestras de agua residual analizadas rebasan el rango permitido para Demanda Química de Oxígeno (DQO) marcado por la Norma Técnica Ecológica NTE-SLP-AR-001/05 de San Luis Potosí (Tabla 2); la cual establece como límite 400mg/L. Los resultados de DQO demuestran que a lo largo del canal colector, el agua residual experimenta una atenuación natural debido a la disminución de la concentración del punto de muestreo AR3 al punto AR6. Sin embargo, a la altura de la descarga del canal industrial este valor aumenta considerablemente hasta 2022 mg/L y disminuye nuevamente hasta 402 mg/L cerca de la zona agrícola y la planta de tratamiento de agua residual.

Las concentraciones de las especies nitrogenadas como nitratos disminuyen a lo largo del canal colector; por el contrario, las concentraciones de nitritos permanecen constantes en todo el trayecto excepto en el sitio AR4. Llama la atención la concentración del ión nitrato a la salida de la planta de tratamiento ya que supera al límite permitido por la norma. Así mismo, las concentraciones de los iones SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y F^- en la mayoría de los puntos de muestreo se encuentran dentro del límite permitido por la norma oficial mexicana. La presencia de especies nitrogenadas como amonio y nitritos en el agua residual son indicativos de contaminación reciente, el ion amonio disminuye y se mantiene entre 1.0 y 1.3 mg/L del primero al tercer punto de muestreo.

Fluorescencia 3D de la Materia Orgánica Disuelta.

De acuerdo con los datos de fluorescencia obtenidos (Tabla 3), los resultados de fluorescencia 3D del agua de riego analizada, presentan cuatro picos A, B, C y D (figura 3). Los picos A y B se ubicaron en un rango de longitudes de onda de excitación/emisión de $305\text{-}360_{\text{ex}}/415\text{-}455_{\text{em}}$ y $210\text{-}245_{\text{ex}}/331\text{-}457_{\text{em}}$, ambos con intensidades de 19-92 y 134-413 respectivamente. Los picos A y B según Chem y Westerhoff, 2001 se encuentran dentro de las regiones correspondientes a los ácidos húmicos y fúlvicos, mientras que los picos C y D ($270\text{-}280_{\text{ex}}/327\text{-}354_{\text{em}}$ y

200-225_{ex}/319-349_{em}) dentro de las regiones de productos microbiales y proteínas aromáticas, procedentes de agua residual municipal doméstica.

Tabla 3. Características de Fluorescencia 3D de las muestras de agua de riego y noria de la zona de estudio.

Propiedades de Fluorescencia, intensidad (Excitación/Emisión(nm))				
Muestra	Pico A	Pico B	Pico C	Pico D
AR1	49 (335/434)	149 (245/448)	83 (275/335)	344 (220/340)
AR2	27 (340/433)		34 (275/341)	246 (200/324)
AR3	36 (360/455)	413 (245/457)	83 (275/327)	305 (225/347)
AR4	19 (305/415)		54 (275/356)	211 (205/325)
AR5	46 (340/432)	134 (210/331)	33 (270/343)	215 (200/319)
AR6	36 (310/413)		54 (280/354)	233 (215/349)
AR7	92 (340/431)	263 (225/415)	71 (280/350)	246 (220/343)
AN			32 (275/355)	141 (220/338)

AR agua residual, AN agua de noria

La materia orgánica disuelta de origen antropogénico se observó a lo largo del canal colector; sin embargo, la intensidad de fluorescencia disminuyó notablemente en los puntos de muestreo AR2 y AR6 (**figuras 3 y 4**). La mayor intensidad de fluorescencia se registró en la descarga del canal industrias y a diferencia del resto de los sitios analizados, en el espectro de fluorescencia 3D de este punto se observó un quinto pico a la misma longitud de onda de emisión de los picos A y B, la cual está asociada a la materia orgánica natural disuelta (455_{ex}/305_{em} nm). Este pico, de acuerdo con la literatura consultada corresponde a sustancias húmicas del tipo húmico. Aunque puede pertenecer algún tipo de material sintético (**figura 3**).

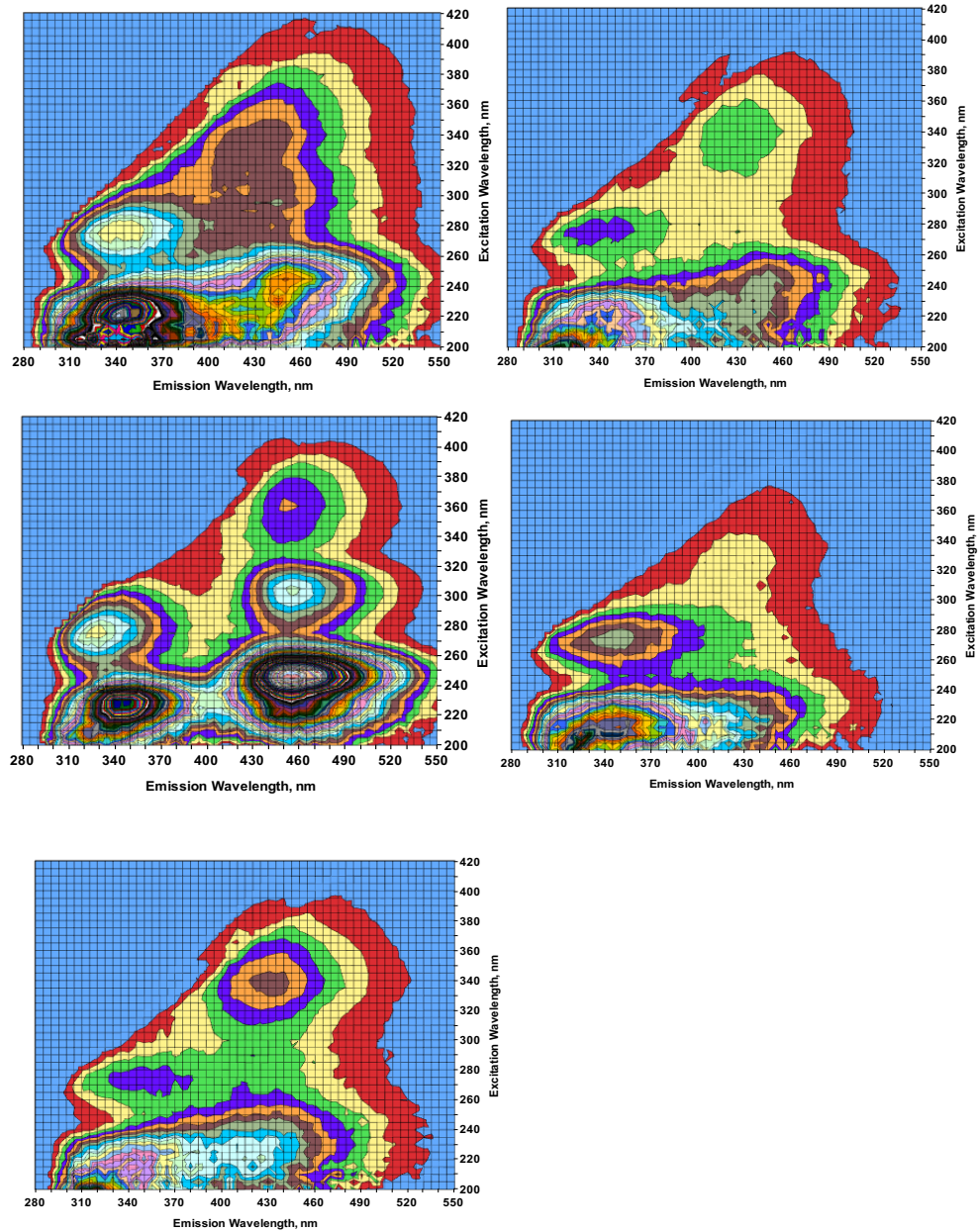


Figura 3. Espectros de Fluorescencia 3D del agua residual de riego de cinco sitios de muestreo a lo largo del colector rio Españita, muestreo 2013.

Los espectros de fluorescencia 3D muestran la gran atenuación natural de la materia orgánica disuelta que se presenta a lo largo del canal, a pesar de que el agua recorre apenas 9 Km; esta atenuación se asume ya que la intensidad de fluorescencia de los productos solubles de degradación microbiana disminuyen

hasta en un 60%, 32% en proteínas aromáticas, 67% la intensidad de fluorescencia de ácidos húmicos y 65% en ácidos fulvicos.

En los espectros de fluorescencia de las muestras recolectadas en 2014 se observaron tres picos bien definidos (A, C y D), dos de ellos de origen antropogénico, productos de degradación microbiana y proteínas aromáticas, y uno (A) de origen natural (**figura 4**).

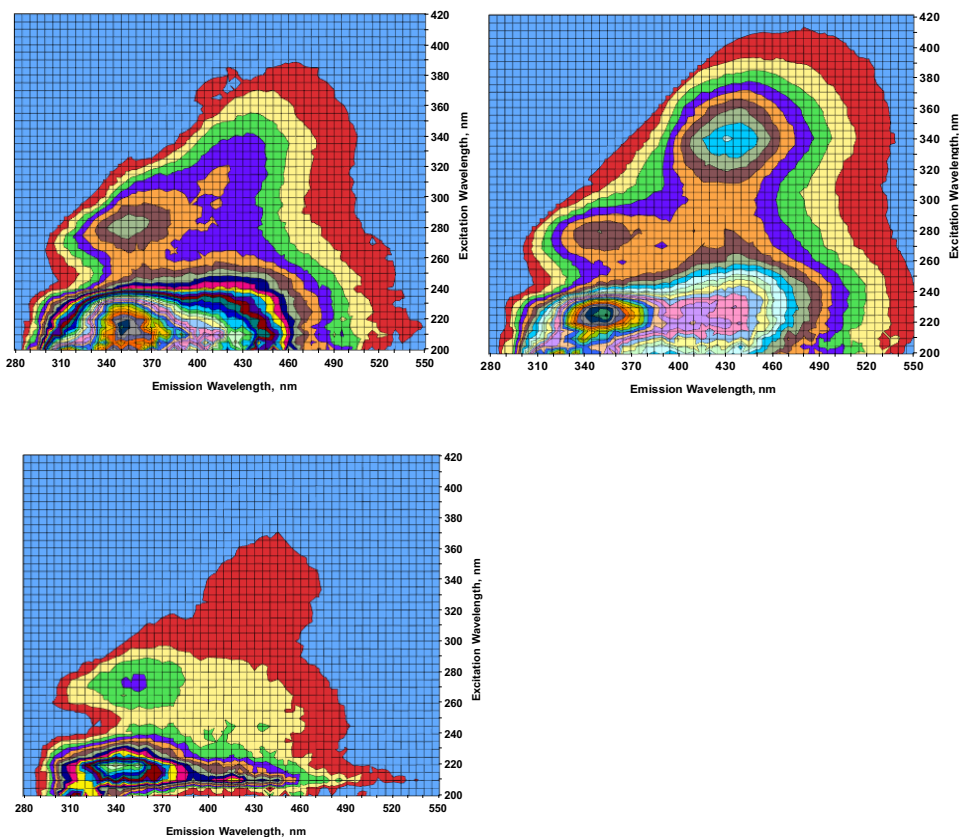


Figura 4. Espectros de Fluorescencia 3D del agua residual de riego de dos sitios de muestreo del canal colector río Españita, (AR6, AR7) y agua de noria (AN), muestreo 2014.

Llama la atención que la muestra recolectada en la salida de la planta de tratamiento presenta intensidad de fluorescencia ligeramente mayor a la encontrada en la muestra en el canal colector, justo en el acceso a la planta. Esperándose que debido al tratamiento que recibe el agua este valor de intensidad debería disminuir considerablemente, pero principalmente la desaparición de los picos de origen antropogénico. Sin embargo, estos permanecen hasta después del tratamiento, posiblemente debido a que se trata de material de no fácil degradación. Debido a que el agua se utiliza en el riego de cultivos es de esperarse la presencia de este material antropogénico en el acuífero colgado de San Luis Potosí.

En la muestra de agua de noria analizada se observó la presencia de la materia orgánica de origen antropogénico encontrada en el agua residual (**figura 4**). La relación de intensidades entre el material de origen natural con el antropogénico es elevada, de acuerdo con la relación establecida para una muestra no contaminada (1:3) (Westerhoff *et al.* 2001). Lo anterior evidencia el impacto negativo al que es sometido el acuífero colgado de San Luis Potosí en esta zona, provocado por el riego intensivo de la zona agrícola con agua residual. Por ello cabe mencionar que se hace oportuno realizar un muestreo del agua del acuífero colgado con la finalidad de observar la alteración de su calidad, principalmente la contaminación por materia orgánica de origen antropogénico.

Conclusiones

Los parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua residual sugieren que ésta recibe una atenuación natural, a pesar del corto trayecto que recorre; en tanto que, en la muestra de agua de la noria posee contenidos de carbono orgánicos elevados. Los análisis de fluorescencia demuestran la presencia de proteínas aromáticas, productos de degradación microbiológica y ácidos húmicos y fúlvicos en las muestras de agua residual, mientras que en las muestras de agua de noria predominan los productos de degradación microbiana y proteínas aromáticas,

ambos de origen antropogénico. Los datos obtenidos evidencian la influencia del uso de agua residual como recurso de riego de la zona agrícola sobre la calidad del agua del acuífero colgado de San Luis Potosí.

Referencias

1. APHA-AWWA y WPCF. "Standard Methods for examination of Water and Wastewater". *American Public Health Association y Water Pollution Control Federation*. 17 th Edition. Washington, D.C. USA. (1992).
2. Carranza-Álvarez, C., Alonso-Castro, A.J., Alfaro-De La Torre, M.C. y García-De La Cruz, R.F. "Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus American us* and *Typhalatifolia* from an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México". *Water Air Soil Pollut*, 188:297–309. (2008).
1. Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J. "Irrigation with *treated* sewage effluent". *Management for environmental protection*. Springer, Berlin Heidelberg New York. (1991).
2. López-Álvarez, B. "Cambios de uso de suelo y su impacto en el sistema acuífero del Valle de San Luis Potosí, aplicando modelación numérica". Tesis de doctorado, *Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica*, IPICYT. (2012).
3. Ramos-Leal, J.A., Morán-Ramírez, J., Torres-Gaytan, D.E., González-Rivera, D. "Diagnóstico del potencial del acuífero colgado del Valle de San Luis como una fuente alternativa de abastecimiento". Reporte científico, *Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica*, IPICYT. (2010).
4. Salazar-Ledesma, M. "Evaluación del grado de contaminación de la zona Noreste del acuífero colgado del Valle de San Luis Potosí, asociado al riego con agua residual". Tesis de maestría, *Universidad Autónoma de México*, UNAM. (2011)
5. Siebe, C."Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico". *Soil Use Manage* 13:1–5. (1998).

-
6. Westerhoff, P., Chem, W. y Esparza, M. "Fluorescent analysis of a Standard Fulvic Acid Tertiary Treated Wastewater". *Journal Environmental Qual.* No. 30 pp 2037-2046. (2001)

CAPÍTULO

6

**ESPECIES DE CROMO Y FLUORESCENCIA 3D DE LA MATERIA
ORGÁNICA DISUELTA EN UN SUELO REGADO CON AGUA
RESIDUAL INDUSTRIAL.**

ESPECIES DE CROMO Y FLUORESCENCIA 3D DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN UN SUELO REGADO CON AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL.

*Rosa María Fuentes-Rivas^a, Francisco Martín-Romero^b, Janete Moran Ramírez^a, Reyna María
Guadalupe Fonseca Montes de Oca^c, José Alfredo Ramos Leal^d*

^a Posgrado en Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,
Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección, San Luis Potosí, 78216, México.

rosa.fuentes@ipicyt.edu.mx

^b Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F.

^c Centro Interamericano de Recursos del Agua, Carretera Toluca Atlacomulco Km 14.5, Unidad San
Cayetano, Toluca Estado de México, 50200, México.

^d División de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,
Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4^a Sección, San Luis Potosí, 78216, México.

Resumen

El objetivo de este trabajo fue caracterizar la materia orgánica disuelta, identificar las especies de cromo presentes en la solución de saturación de un suelo regado con agua residual y determinar su capacidad de retención de cromo. A la muestra de agua se le determinó *in situ*: pH, oxígeno disuelto (OD), potencial oxido-reducción (ORP), conductividad eléctrica (CE) y alcalinidad; mientras que, a las muestras de suelo en laboratorio: pH, conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), carbono orgánico (CO), humedad, Textura, demanda química de oxígeno (DQO) y el análisis por espectroscopia de fluorescencia 3D. Con el uso de Hydra-Medusa se identificaron las especies de cromo en el agua residual y las soluciones de saturación. Los resultados de fluorescencia 3D en el perfil del suelo muestran la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos. En el diagrama de distribución de especie del agua residual la especie presente entre pH 0-2 es Cr (III) y a medida que el pH aumenta, la fracción de Cr (III) disminuye, dando origen a otras

especies químicas en solución: $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. La especie predominante de Cr (VI) es HCrO_4^- a valores de pH 0-6.6. En las soluciones de saturación del suelo la especie de Cr (III) más estable es Cr_2O_3 , esta especie puede precipitarse y se acumularse en el suelo combinada con la materia orgánica natural. La mayor acumulación de cromo se da en los primeros 10 cm de la columna de suelo y al igual que en las pruebas Bach, con mayor afinidad por la presencia de materia orgánica, evidenciado por el K_d . Es posible asumir que la especie de Cr (VI) está complejada con los ácidos húmicos.

Introducción

Entre los componentes sólidos reactivos que presenta el suelo, la materia orgánica (MO) tiene una gran capacidad de sorción hacia los iones metálicos (Benedetti *et al.*, 1996; Ying *et al.*, 2002; Chefetz *et al.*, 2002), tiene un rol de gran importancia en la fertilidad de los suelos, misma que es otorgada por sus propiedades químicas, físicas y biológicas. Los efectos positivos de la materia orgánica se deben a que entrega buenas condiciones de agregación al suelo, lo que permite una buena aireación, permeabilidad, resistencia a la erosión y retención de agua. En cuanto a la función química, ésta radica en la alta capacidad de retención de cationes, contribuyendo de gran manera al control de la acidez del suelo, el reciclaje de nutrientes y detoxificación de algunos compuestos peligrosos como los metales pesados generados por acumulación al ser incorporados a los suelos por agua residual industrial (Sposito, 1989). Uno de los metales que puede estar presente en el agua residual e incorporarse al suelo es el cromo.

El cromo es un componente traza en la corteza terrestre (0.02%), un elemento único en el suelo debido a que es esencial para la vida animal y humana, aunque no esencial para el reino vegetal. El cromo es un elemento natural presente en el agua, sedimentos, rocas, suelos, plantas, biota, los animales, y las emisiones volcánicas. El cromo se encuentra en dos principales formas de oxidación, trivalente y hexavalente, ambos con propiedades opuestas (Simeonov y Sargsyan,

2008). La concentración total de cromo en la litosfera es de entre 69-100 mg/Kg (Alloway, 1990; Simeonov y Sargsyan, 2008). Las dos formas de cromo tienen diferentes efectos sobre los organismos vivos: Cromo (III) es aparentemente útil e inofensivo a concentraciones razonables, mientras que Cromo (VI) es extremadamente tóxico. Además, el Cromo (III) no es móvil en suelo, por lo tanto los riesgos de lixiviación son despreciables

En solución, el Cr (VI) puede existir en tres formas iónicas diferentes: HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Puede también existir como aniones complejos solubles en agua y puede persistir en el agua; mientras que, en el agua superficial rica en contenido orgánico, Cr (VI) exhibe una vida útil mucho más corta (Callahan, et al., 1979). La presencia de cada forma iónica de cromo en solución es dependiente del pH (EPA, 1984). El cromo está presente como $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ insoluble en agua (Fishbein, 1981) en los suelos y sólo una pequeña parte de ella puede ser lixiviado de suelo. El Cromo (VI), presente principalmente en forma de ion cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), es generalmente móvil y a veces es parte de los minerales cristalinos (Simeonov y Sargsyan, 2008; Lichtfouse, 2009). Cr (VI) en el suelo tiende a ser reducido a Cr (III) por la materia orgánica. Se deriva principalmente de las actividades humanas, en el medio ambiente.

La conversión de Cromo (III) a Cromo (VI) ha sido mostrada en algunos suelos, en particular aquellos que son ricos en óxidos de manganeso, pobres en materia orgánica y con altos potenciales de oxidación-reducción. Por el contrario, la conversión de Cromo (VI) a Cromo (III) es muy común y fácil, así que es muy difícil encontrar formas de Cromo hexavalente en la solución del suelo o en aguas de lixiviación (Simeonov y Sargsyan, 2008; Lichtfouse, 2009). La movilidad del cromo en la litosfera solamente puede evaluarse si se consideran la capacidad de adsorción y reducción de los suelos.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar la materia orgánica disuelta a lo largo del perfil del suelo, identificar las especies de cromo presentes en la solución de

saturación durante el riego con agua residual; así mismo, analizar su evolución en el perfil de suelo, la capacidad de acumular cromo en él y su fluorescencia 3D.

Materiales y Métodos.

Perfiles de suelo y riego

En el desarrollo del presente trabajo experimental se utilizaron tres perfiles de suelo de 50 cm de alto cada uno. El primer perfil se utilizó para determinar las características fisicoquímicas del suelo: pH, CE, CIC, MOS, humedad y Textura. Los dos perfiles restantes se regaron con agua residual procedente de una planta de galvanoplastia. Uno de estos perfiles se regó con agua residual a una concentración de 12 mg/L de Cr VI. Los primeros seis riegos se realizaron cada ocho días durante un mes.

Al término de este periodo el perfil de suelo se regó con una solución rica en materia orgánica disuelta, la cual se preparó con 100 g de composta preparada en laboratorio en 1L de agua de ionizada. Posteriormente se continuó regando con agua residual cada tercer día hasta completar doce riegos. Durante esta etapa se determinó el efecto de la materia orgánica disuelta sobre la capacidad de acumulación de Cr en el suelo.

El segundo perfil de suelo se regó con agua residual sin diluir, concentración de 679.6 mg/L de Cr Total (559.5 mg/L Cr VI y 20.1 mg/L de Cr III), el riego se realizó en una sola ocasión con la finalidad de saturar al suelo de Cr. A los perfiles de suelo se les perforó un orificio cada 10 cm hasta alcanzar los 50 cm de profundidad. En cada uno se obtuvo una muestra de la solución de saturación cada 10 cm a lo largo de éste, para observar la disminución de la concentración de cromo en la solución de saturación a la salida, después de haber recorrido 10 cm de profundidad. A las muestras de solución recolectada se le determinó ORP, Cr VI (APHA-AWWA, 2001) y fluorescencia 3D.

Caracterización del agua residual

A la muestra de agua residual se le determinaron los parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad eléctrica (CE), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), Cloruros (Cl^-), Cromo total por Absorción atómica y Cromo VI Espectrofotométrica Difenilcarbazida (APHA-AWWA, 2001).

El análisis de fluorescencia 3D se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Fuentes–Rivas et al. En revisión; Whesterhoff *et al.* (2001). Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia marca Perkin Elmer, modelo LS55, el cual utiliza una lámpara de xenón de 150 watts como fuente de excitación. En la caracterización de las muestras se obtuvieron 45 espectros de emisión individuales a longitudes de onda de emisión (λ_{em}) entre 250 y 600 nm con intervalos de 5 nm, recolectados a longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) entre 200 nm y 450 nm.

Capacidad de retención de cromo en suelo.

Para determinar la capacidad acumulación de Cr en el suelo se llevaron a cabo pruebas batch, poniendo en contacto en un tubo de vidrio 1g de suelo seco, tamizado a tamaño de partícula 0.002mm, con 10 ml de una solución de cromo a concentraciones estándar de: 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L de Cr VI, en agitación continua y temperatura constante de 25°C. Para cada profundidad de la columna de suelo se realizaron cinco pruebas, con un tiempo de contacto de media hora. Posteriormente los tubos se colocaron en la centrifuga a 2500 rpm y el sobrenadante se filtro, recolectó y acidificó para su análisis por espectroscopia de Uv visibre (APHA-AWWA, 2001).

Resultados y discusión.

Características fisicoquímicas del suelo.

En la tabla 1 se muestran las características fisicoquímicas del perfil de suelo, de acuerdo con los datos obtenidos se puede apreciar el ligero aumento del pH a

mayor profundidad (**Figura 1**), siendo de 7.3 en el área más superficial y de 7.5 entre los 50 cm de profundidad. Los valores de pH encontrados demuestran que el suelo es medianamente alcalino, lo que sugiere una disponibilidad mediana de los nutrientes (Núñez-Solís, 1998; Navarro-García, G, y Navarro-García, S., 2013).

Los resultados obtenidos de las pruebas de conductividad eléctrica presentan una notable disminución a lo largo de la columna de suelo; ya que, la parte superficial alcanza un valor de 255.09 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y la capa más profunda de 112.95 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El valor bajo de conductividad se observó a la profundidad de 30-40 cm con 105.13 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (Tabla 1). Respecto a la capacidad de intercambio catiónico, ésta se mantiene constante a lo largo de la columna de suelo con valores entre 30.20 Cmol/kg a la profundidad de suelo 40-50 cm, hasta 38.21 Cmol/kg a los 10-20 cm de profundidad.

El contenido de Carbono Orgánico (CO) se ve disminuido gradualmente a profundidad de la columna de suelo de 9.96 g/Kg en la capa superficial a 2.29 g/Kg en la profundidad 40-50 cm. El porcentaje de Materia Orgánica (MOS) del mismo modo sufre una reducción con el aumento de la profundidad, teniendo como valor más elevado 17.17% en la capa superficial y un valor de 3.95% en la capa más profunda. El porcentaje de Humedad, al igual que el contenido de CO, disminuye a lo largo de la columna de suelo hasta en un 29%, siendo de 22.83% en la capa superficial y 16.27% a la profundidad de 30-40 cm.

Los resultados de la textura de las distintas capas de la columna del suelo arrojaron los siguientes resultados: De acuerdo con la clasificación, en la capa más superficial (0-10cm) encontramos suelo franco arenoso, a las profundidades de 10-20 y 30-40 cm, suelo con textura franco y finalmente en las capas intermedia de la columna (20-30cm) y la capa inferior 40-50 cm, suelo de textura franco-limo-arcilloso

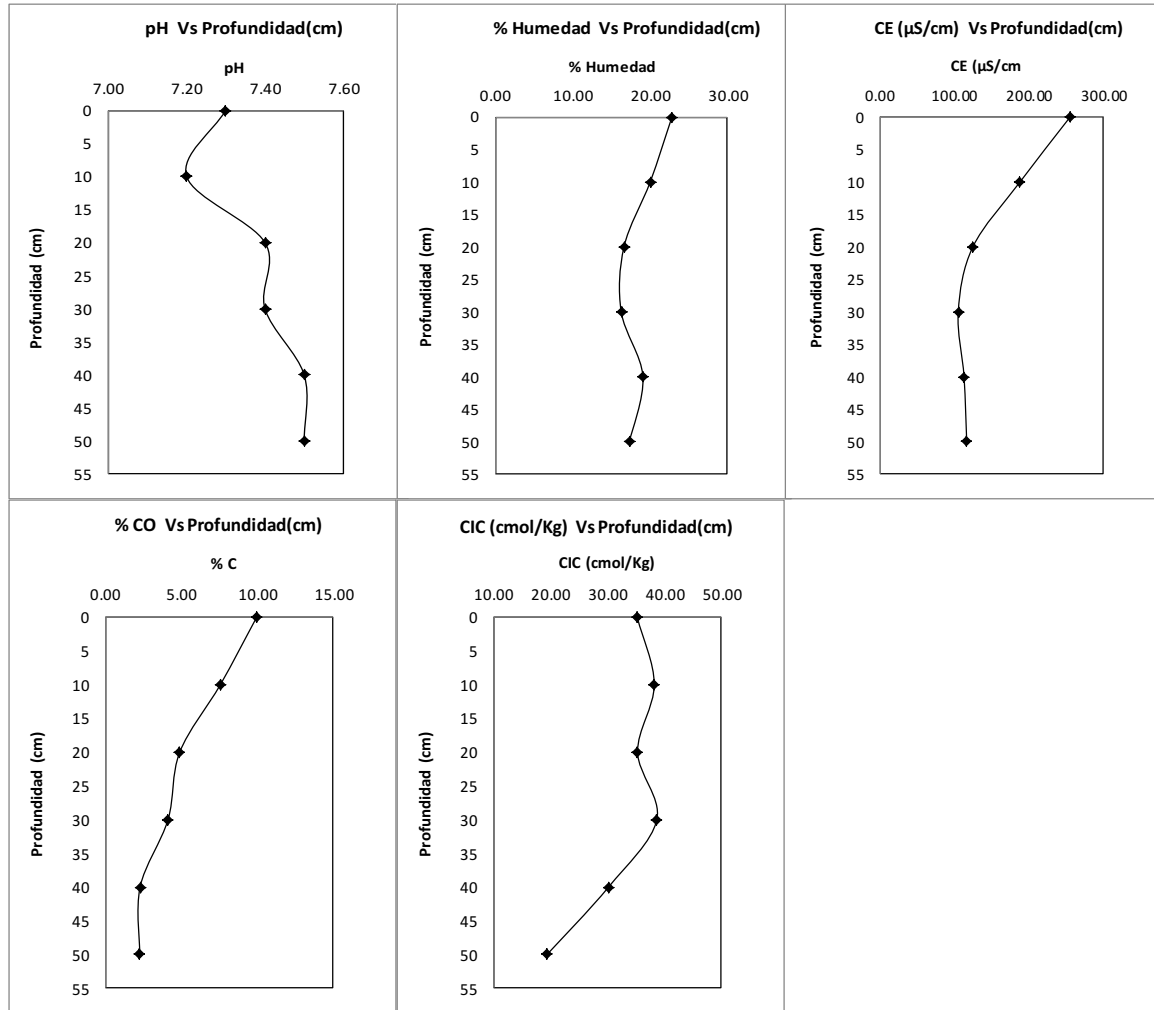


Figura 1. Características fisicoquímicas de las muestras de la columna de suelo analizada.

El suelo en general presenta una textura franco en todas las capas de la columna de suelo analizada. De acuerdo con la literatura consultada se dice que un suelo con pH medianamente alcalino es un suelo arenoso, esta observación es congruente con los datos de textura obtenidos ya que los porcentajes de arena encontrados son altos (Tabla 2). Así mismo, es congruente encontrar en este tipo de suelos baja cantidad de materia orgánica natural, así como deficiencias de B, Cu, Fe, Mn, Zn y P. (González Rebollar, J.L. y Chueca Sancho, A., 2010).

Tabla 1. Características fisicoquímicas de la columna de suelo analizado.

Suelo	Profundidad (cm)	pH	CE (μS/cm)	CIC (Cmol/Kg)	CO (g/Kg)	MO %	Humedad %
M1	0-10	7.30	255.09	35.22	9.96	17.17	22.83
M2	10-20	7.20	187.93	38.21	7.57	13.05	20.02
M3	20-30	7.40	124.74	35.29	4.90	8.45	16.63
M4	30-40	7.40	105.13	38.66	4.13	7.12	16.27
M5	40-50	7.50	112.91	30.20	2.29	3.95	19.08

M muestra

Tabla 2. Características de textura de la columna de suelo analizado.

Muestra	Profundidad (cm)	TEXTURA		
		% Arcilla	% Limo	% Arena
M1	0-10	10.0	30.0	60.0
M2	10-20	18.0	42.0	40.0
M3	20-30	41.0	46.0	13.0
M4	30-40	11.0	45.0	44.0
M5	40-50	34.0	54.0	12.0

M muestra

Caracterización de agua residual

Las características fisicoquímicas del agua residual utilizada para el riego de la columna de suelo se muestran en la Tabla 3. La concentración de Cromo total y Cr VI en el agua fue elevada, 679.6 mg/L para cromo total; mientras que, la

concentración de Cr VI de 559.5 mg/L, algunos elementos como el cobre con valor de 18.5 mg/L, nitratos de 0.64 mg/L, sulfatos 360.3 mg/L y cloruros 272.3 mg/L. La conductividad eléctrica fue de 1576 μ S/cm debido a la presencia de metales como el cromo, cobre, cloruros y sulfatos y el pH de 3.4. El valor de pH encontrado es congruente con la presencia de cromo VI ya que los diagramas de especiación del cromo indica que la especie de cromo presente en un rango de 1 a 5 es cromo VI. El agua residual analizada proviene de una industria de galvanoplastia de la Ciudad de Toluca.

Tabla 3. Características fisicoquímicas del agua residual de riego

Característica	Valor
pH	3.4
Conductividad eléctrica (μ S/cm)	1576
Cr VI (mg/L)	559.5
Cu (mg/L)	18.5
Nitratos (mg/L)	0.64
Sulfatos (mg/L)	360.3
Cloruros (mg/L)	272.3
<i>Cromo total (mg/L)</i>	<i>679.6</i>

Concentración de Cromo VI en la solución del suelo a través de la columna de suelo.

Riegos Parciales con agua residual diluida.

En la tabla 4 se muestran los valores de cromo en la solución de saturación del suelo recolectada cada 10 cm del perfil de suelo durante los riegos 1-6; así como,

la cantidad de cromo acumulado en cada sección de la columna de suelo. La concentración inicial de Cr VI en el agua de riego fue de 12 mg/L, la dilución se preparó con agua de ionizada. De acuerdo con los datos reportados en la tabla 4, entre los 0-10 cm de profundidad es donde se presenta mayor acumulación de Cr a lo largo de los primeros cinco riegos (22 mg de Cr), seguido por la profundidad 10-20 cm (4 mg de Cr), que muestra una disminución del 50% en la concentración de Cromo VI del agua de riego, después de atravesar la columna de suelo.

Según los datos de textura de suelo en estas dos profundidades el porcentaje de arcilla es bajo, 10% y 18%, y el de materia orgánica de 17.17% y 13.05%; sin embargo, la CIC 35.22% y 38.21% es similar respecto del resto de la columna de suelo. En la profundidad donde se observa menor porcentaje de arcilla, la cantidad de cromo acumulada es mayor, con una diferencia de 4 mg de cromo, esto evidencia la participación de la materia orgánica en la acumulación de cromo (Tabla 4), debido a que ésta es mayor a la encontrada a los 20-30 cm, donde se tiene el 41 % de arcilla.

El riego seis se realizó con solución de composta (100 g de composta/ 1 L agua) con la finalidad de observar el efecto de la materia orgánica disuelta sobre el cromo acumulado en la columna de suelo. Los resultados muestran la ausencia de cromo en la solución de saturación del suelo a cualquier profundidad del perfil, lo que demuestra que el cromo está siendo inmovilizado o retenido. Posterior a este riego se llevaron a cabo seis riegos más, manteniendo la concentración de Cr en el agua de entrada al perfil de 12 mg/L (Tabla 5). La concentración de Cr VI en el agua de saturación en las salidas de la columna en estos riegos fue menor a la de los primeros riegos, lo que sugiere que la acumulación de cromo es mayor.

Tabla 4. Concentración de Cr VI en la solución de saturación y capacidad de retención de cromo a lo largo de la columna de suelo (riegos 1-6), Co Cr (VI) 12.0 mg/L.

Profundidad (cm)	Riego 1		Riego 2		Riego 3		Riego 4		Riego 5		Riego 6		q _T (mg/Kg)
	C _{e1}	A ₁	C _{e2}	A ₂	C _{e3}	A ₃	C _{e4}	A ₄	C _{e5}	A ₅	C _{e6}	A ₆	
0-10	7.0	5.0	9.0	3.0	7.0	5.0	7.0	5.0	6.0	6.0	0.0	0.0	24.0
10-20	5.0	2.0	7.0	2.0	3.0	4.0	5.0	2.0	5.0	1.0	0.0	0.0	11.0
20-30	3.0	2.0	5.0	2.0	2.0	1.0	4.0	2.0	5.0	0.0	0.0	0.0	7.0
30-40	2.0	1.0	4.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	5.0	0.0	0.0	0.0	4.0
40-50	2.0	0.0	4.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
													46.0

C_e concentración en la solución cada 10 cm (mg/L), A cantidad de cromo retenida (mg)

La cantidad de cromo que precipitó y se acumuló en el en el suelo en el primer riego fue de 6 mg, mientras que en el riego siete, después de adicionar materia orgánica disuelta, de 10 mg. Durante los primeros cinco riegos la precipitación de cromo se mantuvo uniforme, entre 5 y 6 mg; mientras que después de haber adicionado la solución de composta fue entre 6 y 7 mg de cromo a lo largo de la columna de suelo; es decir, el 54% más (Tabla 5). El uso de la solución de materia orgánica disuelta aumenta las condiciones reductoras del suelo provocando la reducción de Cr (VI) a Cr (III), obteniéndose un precipitado de cromo que puede ser un óxido o hidróxido que se este acumulando en la matriz del suelo (Petronio, B.M. *et al.*, 1993). De 72 mg/L de cromo que se adicionó a la columna de suelo durante los primeros seis riegos, el 63% fue retenido; mientras que, después de haber adicionado materia orgánica disuelta se alcanzó el 72%.

Tabla 5. Concentración de Cr VI en agua residual y cromo acumulado a lo largo de la columna de suelo (riegos 7-8), Co Cr (VI) 12.0 mg/L.

Profundidad (cm)	Riego 7		Riego 8		Riego 9		Riego 10		Riego 11		Riego 12		q _T mg/Kg
	C _{e7}	A ₇	C _{e8}	A ₈	C _{e9}	A ₉	C _{e10}	A ₁₀	C _{e11}	A ₁₁	C _{e12}	A ₁₂	
0-10	5.0	7.0	7.0	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	6.0	6.0	6.0	36.0
10-20	5.0	2.0	6.0	1.0	5.0	1.0	6.0	0.0	6.0	1.0	6.0	0.0	5.0
20-30	4.0	1.0	5.0	1.0	4.0	1.0	6.0	0.0	5.0	1.0	5.0	1.0	5.0
30-40	3.0	1.0	4.0	1.0	4.0	0.0	6.0	0.0	4.0	1.0	5.0	0.0	3.0
40-50	2.0	1.0	4.0	0.0	2.0	2.0	6.0	0.0	4.0	0.0	5.0	0.0	3.0
													52.0

C_e concentración en la solución cada 10 cm (mg/L), A cantidad de cromo retenida (mg)

Riego Directo, agua residual sin dilución

El riego de la columna se realizó con agua residual sin diluir con la finalidad de saturar al suelo, concentración de Cr VI de 559 mg/L, y se observó la reducción de la concentración de cromo (VI) en el agua a lo largo de la columna de suelo. Aunado a las concentraciones anteriores se determinaron las condiciones del potencial oxido-reducción y pH (Tabla 6).

Durante los muestreos parciales se muestra un efecto directo de la materia orgánica disuelta sobre las condiciones del suelo que facilitan la acumulación del cromo. Con los resultados del riego parcial es evidente que la materia orgánica disuelta aumenta las condiciones reductoras del suelo, lo que facilita la acumulación por precipitación de especies de cromo en él. Las condiciones reductoras del suelo se observan en los valores de ORP en la solución de saturación del suelo en la salida de la columna durante el riego directo.

El valor de ORP del agua de riego fue 274.9 mV y en cada 10 cm de profundidad disminuye hasta en un 66%. El pH del agua de riego se modificó de 3.4 a 5.6. Cabe mencionar que el tiempo de residencia del agua residual a lo largo de la

columna fue de 15 minutos, lo que determina el buen drenaje del suelo, soportado por la textura del suelo.

Tabla 6. Concentración de Cr VI en agua de saturación del suelo **C_e**, capacidad de retención de Cr **q**, coeficiente de distribución **K_d**, pH y ORP a lo largo de la columna de suelo.

Profundidad (cm)	Riego Directo C _{e_s}	A	K _d -	T °C	pH	ORP mV
0-10	260.0	299.0	11.5	23.0	5.7	102.1
10-20	240.0	20.0	0.8	22.0	5.7	103.3
20-30	200.0	40.0	2.0	22.0	5.8	96.5
30-40	40.0	160.0	40.0	22.0	5.9	92.4
40-50	40.0	0.0	0.0	21.0	5.9	91.2

C_e concentración en la solución de saturación cada 10 cm (mg/L), A cantidad de cromo retenida (mg)

Especies de cromo en agua residual y la solución del suelo a lo largo del perfil de suelo.

Riegos parciales

A partir de los datos de ORP y pH se construyeron los diagramas de especies de Cr VI y Cr III mediante el uso del programa Hydra y Medusa (Puigdomenech, I., 2001). En la figura 2 se presenta el diagrama Eh-pH para el cromo en el agua residual, en esta se observa que el ion HCrO_4^- es la especie de Cr VI que más predomina en ambos ambientes oxidados y reducidos y a valores de pH de 0 a 6.6, pH cercano a la neutralidad. Así mismo, el ion CrO_4^{2-} predomina a valores de pH > 6.0. De acuerdo con el diagrama la especie de Cr III que predomina en la solución según el pH del agua es Cr^{3+} . Así entonces en el agua de riego existen e ingresan al suelo especies de Cr VI, como HCrO_4^- , y Cr III como Cr^{3+} , esta última en menor cantidad.

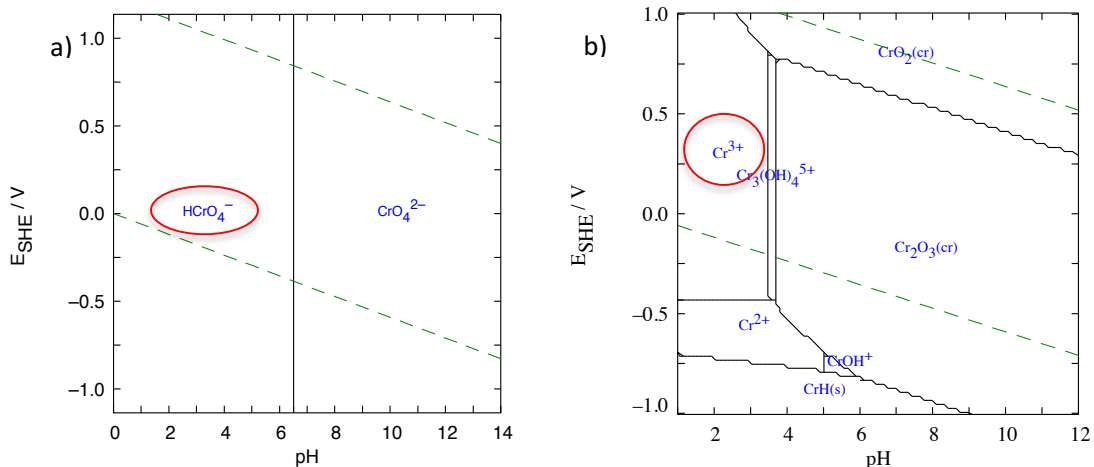


Figura 2. Diagrama de estabilidad de cromo (Eh-pH) en en el agua residual con alto contenido en cromo, concentraciones de Cr VI de 10.78 mM, Cr III de 2.31 mM y pH 3.4, para todo el rango de pH y para el intervalo de medidas de pH y potencial redox de las muestras: a) especies de Cr VI, b) especies de Cr III.

Los diagramas de especies de cromo en la solución de saturación del suelo, a lo largo del perfil del suelo y durante los riegos parciales se muestran en la figura 3. De acuerdo con los valores de pH en cada solución, la especie de Cr III, que predomina es Cr_2O_3 y no se observa la presencia de especies de Cr VI lo que sugiere que las especies de cromo III han precipitado, acumulándose en el suelo como óxido combinado con la materia orgánica natural como ácidos húmicos o fúlvicos (Petronio, B.M. *et al.*, 1993), debido a las condiciones de reducción del suelo aportadas principalmente por la materia orgánica. El potencial redox medido en la solución del suelo fueron de entre -16.5 a -26.0 mV y los valores de pH de entre 7.90 y 8.20. Estos intervalos en el diagrama de especiación corresponden a la zona de predominancia de Cr_2O_3 .

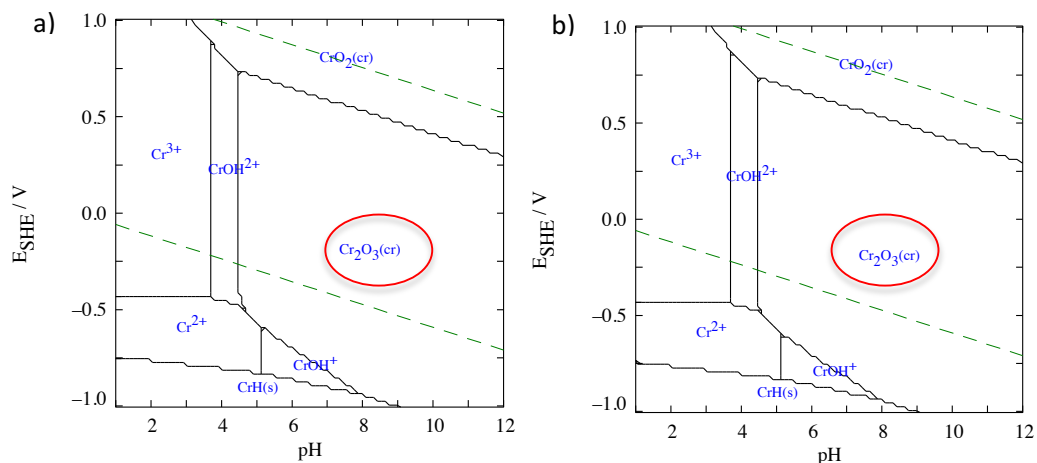


Figura 3. Diagrama de estabilidad de cromo (Eh-pH) en la solución del suelo: a) profundidad (0-10, 20-30, 30-40cm), [Cr VI] 0.134 mM, [Cr III] 0.0287 mM, b) profundidad (10-20, 40-50 cm), [Cr VI] 0.115 mM y [Cr III] 0.0248 mM, para el rango de pH 0-12 y para el intervalo de medidas de pH y potencial redox de las muestras (riegos parciales).

Riego único

Los diagramas de estabilidad del cromo (Eh-pH) a lo largo de la columna de suelo, en el riego con agua residual con alto contenido en cromo se muestran en la figura 4. Como se observa en la figura 4 y de acuerdo con los valores de pH en cada solución, al igual que en los riegos parciales, la especie de Cr III que predomina es Cr_2O_3 y no se observa la presencia de especies de Cr VI, lo que confirma que las especies de cromo III precipitan, acumulándose en el suelo como óxido de cromo, combinado con la materia orgánica natural (Petronio, B.M. y col.1993). El potencial redox medido en la solución del suelo en este riego fueron de entre 91.2 a 103.3 mV y los valores de pH de entre 5.67 y 5.90. Estos intervalos en el diagrama de especiación corresponden a la zona de predominancia de Cr_2O_3 . La cantidad de cromo en la solución disminuye a o largo del perfil de suelo.

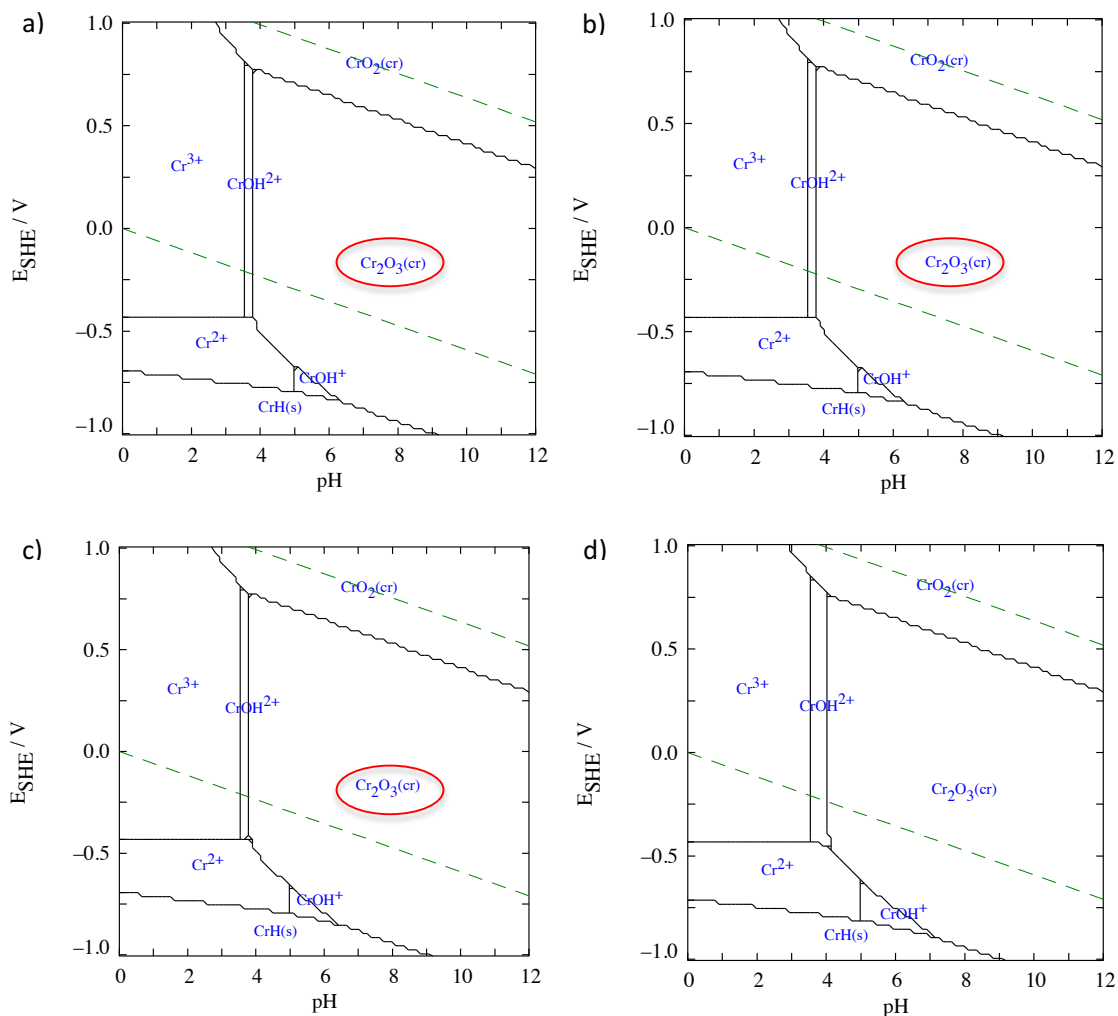


Figura 4. Diagrama de estabilidad de cromo (Eh-pH) en la solución del suelo: a) profundidad (0-10 cm), fuerza iónica 0.005 M, [Cr VI] 5.01 mM, [Cr III] 1.07 mM, b) (10-20cm), fuerza iónica 0.004 M [Cr VI] de 4.62 mM y [Cr III] de 0.99 mM, c) (20-30 cm), fuerza iónica 0.001 M [Cr VI] de 0.77 mM y [Cr III] de 0.17 mM, d) (30-50 cm), fuerza iónica 0.001 M [Cr VI] de 0.77 mM y [Cr III] de 0.17 mM, para todo el rango de pH y para el intervalo de medidas de pH y potencial redox de las muestras (riego único).

Fluorescencia 3D de la Materia Orgánica Disuelta en la Solución del Suelo.

De acuerdo con los datos de fluorescencia obtenidos (Tabla 7), en los espectros de fluorescencia 3D de la solución de saturación del suelo se observan los picos A y B (figura 7). Los anteriormente descritos se ubican en un rango de longitudes de onda de excitación/emisión de 320-340_{ex}/412-440_{em} y 210-225_{ex}/407-435_{em}, e intensidades de 33-255 y 200-540 respectivamente. Los picos A y B se encuentran dentro de las regiones correspondientes a los ácidos húmicos y fúlvicos (Chem y Westerhoff, 2001). Como se muestra en los espectros, no se identificaron picos tipo C y D asociados a la presencia de materia orgánica de origen antropogénico. Sin embargo, se observa un pico (F) ubicado entre los picos A y B, este pico podría considerarse, por la región en la que se ubica, un ácido húmico, aunque podría haber la posibilidad de que se asocie a algún material orgánico sintético o bien un complejo de Cr-Ácidos Húmicos.

Tabla 7. Características de Fluorescencia 3D de la solución del suelo.

Muestras	Propiedades de Fluorescencia intensidad (Excitación/Emisión(nm))			
	Pico A	Pico B	Pico C y D	Pico F
0-10	158 (340/412)	313 (210/407)	ND	121 (280/414)
10-20	255 (340/412)	540 (210/409)	ND	177 (280/412)
20-30	33 (320/438)	ND	ND	
30-40	67 (335/442)	200 (210/420)	ND	
40-50	93 (330/440)	206 (225/435)	ND	

ND No Definido

La mayor intensidad de fluorescencia se registró entre los 0-20 cm de profundidad, aspecto congruente ya que en la zona superficial es donde se tiene mayor presencia de materia orgánica natural del suelo (**figura 5**). Como se mencionó en párrafos anteriores el cromo acumulado en el perfil de suelo puede estar combinado con estos dos tipos de materia orgánica natural identificada, ácidos húmicos y fúlvicos.

En los espectros de fluorescencia es posible observar la evolución de las sustancias húmicas. En los primeros 20 cm del perfil del suelo la intensidad de fluorescencia de los ácidos húmicos es elevada (158 a los 10 cm y 255 a los 20 cm) y se ve disminuida al aumentar la profundidad hasta en un 87%. Los ácidos fúlvicos por el contrario poseen intensidad de fluorescencia mayor a los ácidos húmicos (313 y 540) y su disminución a profundidad es menor (62%).

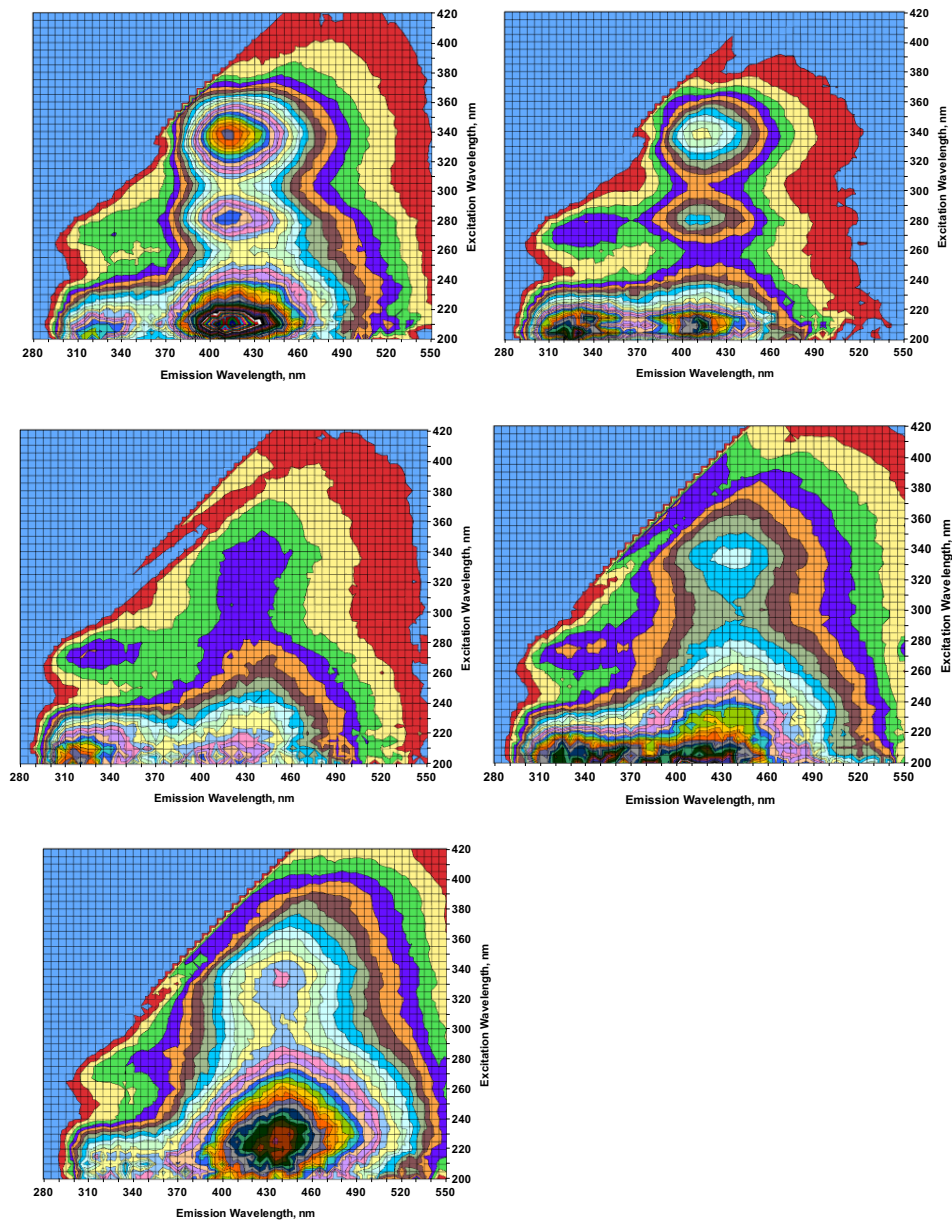


Figura 5. Espectros de Fluorescencia 3D de la solución de saturación del suelo a lo largo del perfil del suelo.

Debido a que los ácidos fúlvicos son más movibles que los ácidos húmicos es lógico encontrarlos a lo largo del perfil del suelo (figura 5), éstos ácidos pueden constituir la forma predominante en aguas naturales y tienen un elevado contenido de cargas aniónicas, que favorece la formación de complejos estables con cationes como el cromo (Stevenson, 1982; Schnitzer, 1986).

Llaman la atención las cantidades de cromo acumuladas en el perfil de suelo (Tabla 6), la mayor acumulación de cromo se observó en los primeros 10 cm de la columna, justo donde se tiene mayor presencia de materia orgánica y donde se observa el pico F, posteriormente entre los 30-40 cm, el 63% de cromo acumulado respecto de la capa superficial. Sin embargo, a esta profundidad la cantidad de materia orgánica es 60% menor que en la superficie y el porcentaje de arcilla es el mismo en ambas.

Los espectros de fluorescencia indican que en la superficie y entre los 30-40 cm de profundidad, la materia orgánica disuelta presente en su mayoría son ácidos fúlvicos. Como se mencionó en párrafos anteriores los ácidos fúlvicos son más movibles y tienden a formar complejos con cationes de Cr (III), lo anterior hace pensar que debido a que la cantidad de Cr (III) presente en el agua residual de riego es baja, éste pudo haberse precipitado en su mayoría en los primeros 20 cm del perfil de suelo, lo que justifica su ausencia en la solución de saturación del suelo y, la especie de Cr (VI) presente en la solución después de haber atravesado la columna de suelo, no tuvo el suficiente tiempo de residencia o contacto para su conversión a Cr (III).

Capacidad de retención de Cromo en el suelo.

La Tabla 8, muestra los resultados de retención de cromo en el suelo calculada como la capacidad de retención (q) y las concentraciones de equilibrio (C_e), después de las pruebas en Bach, a las diferentes concentraciones de cromo. En la tabla se observa que la capacidad de retención aumenta a medida que aumenta la

concentración de cromo en equilibrio. Sin embargo, no se alcanza un valor constante, el cual generalmente se observa cuando el suelo alcanza un punto de saturación, esto debido a que las concentraciones de cromo en las soluciones estándar son bajas.

Los datos de estas pruebas muestran que el coeficiente de dispersión de cromo en el suelo es mayor ($K_d = 8.36$) en los primeros 10 cm de la columna de suelo, capa superficial de la columna donde se concentra la mayor cantidad de materia orgánica, a baja concentración (5 mg/L) de cromo. Este comportamiento muestra la afinidad del cromo por la materia orgánica, lo que no ocurre a la profundidad de 20-30 cm, donde se tiene el mayor porcentaje de arcilla (41%), $K_d = 0.85$.

A los 20 cm de profundidad el valor del coeficiente de dispersión disminuye a medida que aumenta la concentración de cromo en la solución, excepto para las profundidades 20-30 cm que muestran un comportamiento contrario. Las pruebas en Bach se han diseñado para estudiar equilibrios de adsorción en una suspensión de suelo agitado continuamente. En estas pruebas se asume un modelo físico de un sistema de partículas de suelo completamente disperso, en donde toda la superficie del suelo esta expuesta y disponible para interactuar con el cromo. Bajo condiciones naturales estas pruebas no son representativas de las condiciones reales, ya que representan condiciones de un sistema cerrado, muestran la mayor adsorción en la superficie específica de las partículas de suelo y la velocidad de flujo prácticamente es nula (Morell, I. y Candela, L., 1998). Sin embargo, son una buena herramienta para tratar de representar y entender el comportamiento de los contaminantes. Las pruebas Bach realizadas en este trabajo se llevaron a cabo con un tiempo de contacto 30 min, el doble de tiempo de residencia del agua en la columna de suelo con la finalidad de representar lo que sucede en el suelo con el tiempo de contacto cercano al real.

Para describir los procesos de adsorción en el suelo se emplea como aproximación la isoterma lineal, la cual nos permite describir la distribución del

cromo entre el suelo y la disolución (Morell, I. y Candela, L., 1998). Las isothermas de las pruebas en Bach (Figura 6), muestra la capacidad de retención de cromo en el suelo (q) versus la concentración en equilibrio (C_e) y permite visualizar el comportamiento de estas dos variables.

Tabla 8. Resultados de C_e , q y K_d a lo largo de la columna de suelo analizado.

0-10 cm			10-20 cm			20-30 cm			30-40 cm			40-50 cm			
C_o	C_e	q	K_d	C_e	q	K_d	C_e	q	K_d	C_e	Q	K_d	C_e	q	K_d
(mg/L)	(mg/L)	(mg/Kg)		(mg/L)	(mg/Kg)		(mg/L)	(mg/Kg)		(mg/L)	(mg/Kg)		(mg/L)	(mg/Kg)	
5.00	2.72	22.79	8.38	4.00	9.99	2.50	4.61	3.90	0.85	4.35	6.49	1.49	4.12	8.79	2.13
10.00	7.26	27.41	3.78	8.64	13.65	1.58	8.09	19.09	2.36	7.33	26.68	3.64	7.78	22.24	2.86
15.00	11.18	38.19	3.42	12.74	22.57	1.77	12.03	29.72	2.47	11.28	37.18	3.30	11.26	37.41	3.32
20.00	15.90	41.04	2.58	17.12	28.76	1.68	15.21	47.90	3.15	14.14	58.60	4.14	13.09	69.14	5.28
25.00	18.92	60.82	3.21	21.80	32.00	1.47	19.44	55.60	2.86	17.12	78.80	4.60	16.88	81.20	4.81

C_o (mg/L) concentración inicial, C_e (mg/L) concentración de equilibrio, q (mg/Kg) capacidad de adsorción, K_d (L/Kg) coeficiente de reparto.

A concentraciones bajas de cromo, la isoterma de adsorción para suelo es lineal, en la figura se observa que en un rango de 0-25 minutos de contacto de la solución, concentración baja de cromo se tiene el 45% de remoción de cromo en la solución, en los primeros 0-10 cm de la columna de suelo, el 20% en los 10-20 cm, 7.8 % en los 20-30 cm, 13% a los 30-40 cm y el 17% a los 40-50 cm.

El porcentaje de remoción de cromo en la solución disminuye a medida que aumenta la concentración de cromo en la solución y a lo largo de la columna de suelo, marcándose aún más a los 20-30 cm de profundidad. Comparando este comportamiento con el observado en la columna de suelo en condiciones de no equilibrio, la mayor acumulación de cromo se da en los primeros 10 cm de la columna de suelo y al igual que el las pruebas Bach, con mayor afinidad por la presencia de materia orgánica, evidenciado por el K_d (Tabla 8).

Como se mencionó en párrafos anteriores, los coeficientes de reparto en las pruebas bach disminuyen a lo largo de la columna de suelo de 8.38 a 2.13. Relacionando estos resultados con los espectros de fluorescencia, la intensidad

de fluorescencia de los ácidos húmicos disminuye a profundidad, la mayor intensidad de estas sustancias húmicas se registró en los primeros 10 cm de la columna de suelo, donde el coeficiente de dispersión o reparto es mayor.

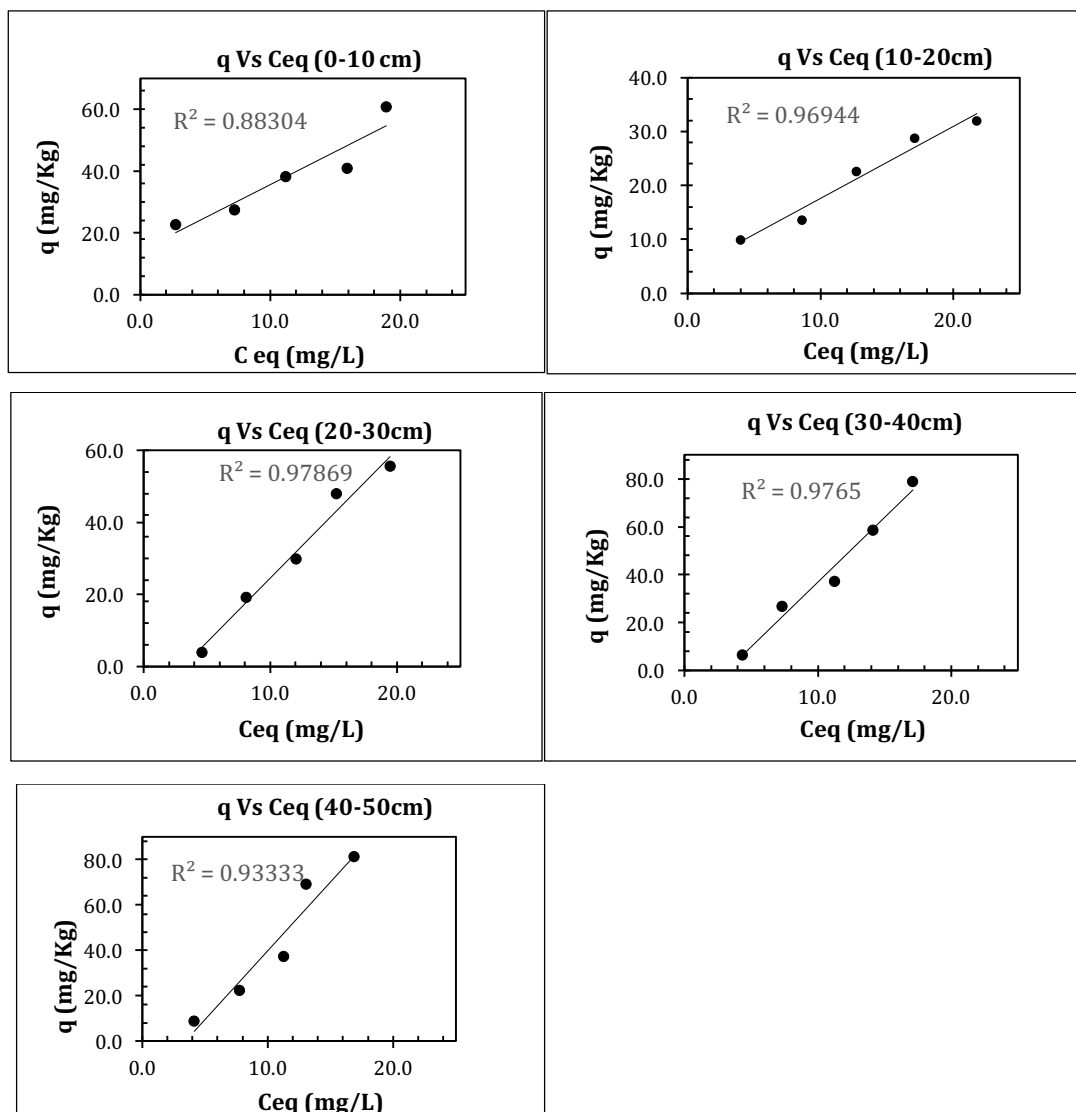


Figura 6. Isotermas de adsorción de cromo a lo largo de la columna de suelo, tiempo de contacto 30 minutos, Temperatura 25°C.

Los ácidos húmicos presentan un comportamiento similar al coeficiente de reparto, por lo que es posible asumir que la especie de Cr (VI) puede estar complejada con los ácidos húmicos o bien reducido a Cr (III) en presencia de éstas sustancias

húmicas. Así mismo, los valores de R^2 a lo largo de la columna de suelo muestran que la isoterma puede describir el comportamiento de sorción o complejación de cromo con los ácidos húmicos.

Con la finalidad de verificar la precipitación de cromo en el suelo, se realizó el análisis de Difracción de Rayos-X (Figura 7). En el análisis se encontraron las especies Cr_2O_5 , Cr_5O_{12} , CrO_2 y Cr_7C_3 (White, W.B. y Roy, R., 2015), a la profundidad con mayor cantidad de materia orgánica, confirmándose la eliminación de cromo por precipitación.

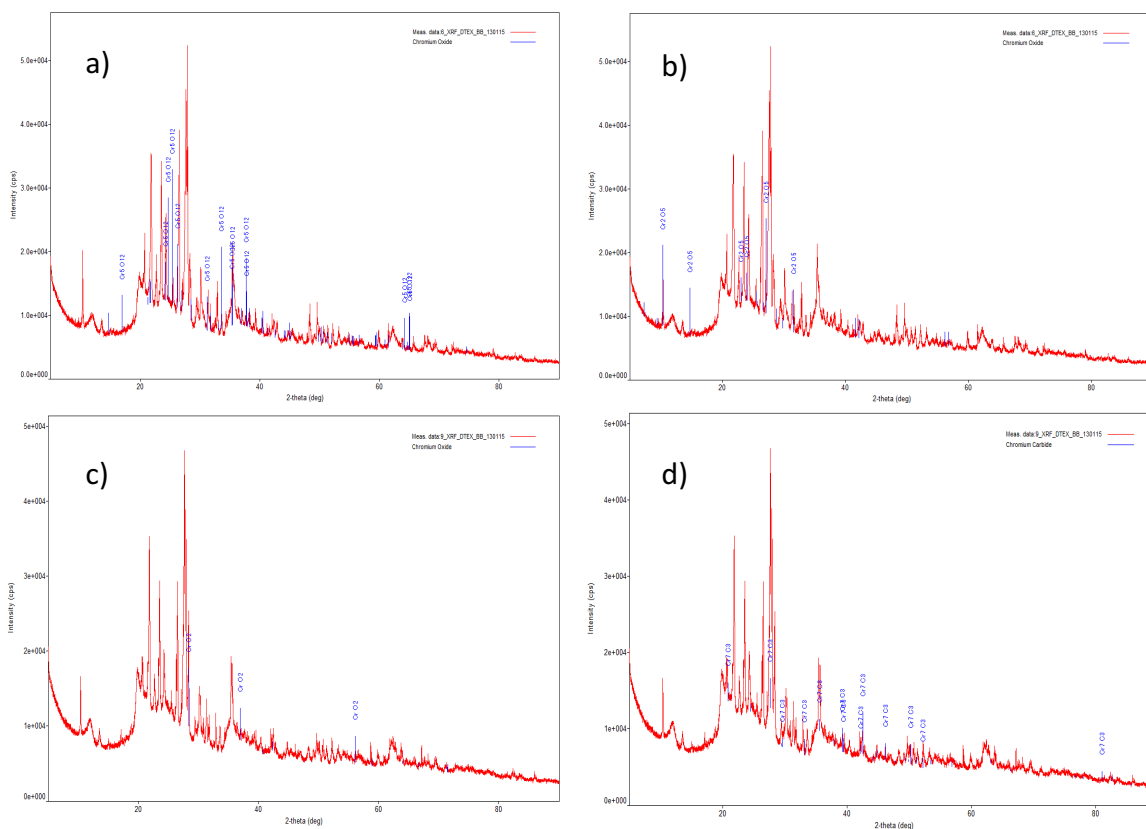


Figura 7. Difracción de Rayos-X, especies de cromo identificadas en el análisis de la fracción orgánica 0-10 cm de profundidad en la columna de suelo: a) Cr_5O_{12} , b) Cr_2O_5 , c) CrO_2 y d) Cr_7C_3 .

Considerando que la mayoría de los reductores utilizados y reportados en la literatura, son menos eficaz a pH alcalinos (Yurkow et al., 2002), el ácido húmico podría utilizarse en la remediación de suelos y guas subterráneas contaminados por Cr (VI).

Conclusiones

El uso de la solución de materia orgánica disuelta muestra la influencia directa sobre las condiciones reductoras del suelo provocando la reducción de Cr (VI) a Cr (III), obteniéndose un precipitado de cromo que se acumula en la matriz del suelo.

De acuerdo con los datos de potencial oxido-reducción y pH medidos en las soluciones de saturación del suelo, en el diagrama de especiación estos valores corresponden a la zona de predominancia de Cr_2O_3 . Solido insoluble en agua y de difícil lixiviación.

El cromo acumulado en el perfil de suelo puede estar combinado con la materia orgánica natural, ácidos húmicos y fílvicos.

Los análisis de fluorescencia 3D de la solución de saturación del suelo muestran la presencia de materia orgánica natural (ácidos húmicos y fílvicos) a lo largo del perfil de suelo.

La mayor acumulación de cromo se da en los primeros 10 cm de la columna de suelo y al igual que el las pruebas Bach, con mayor afinidad por la presencia de materia orgánica, evidenciado por el K_d .

Los ácidos húmicos se comportaron de manera similar al coeficiente de reparto, por lo que es posible asumir que la especie de Cr (VI) puede estar complejada con los ácidos húmicos.

Referencias

1. Alloway, B.J. Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, ISBN 0470215984. (1990).
2. APHA-AWWA y WPCF. "Standard Methods for examination of Water and Wastewater". *American Public Health Association y Water Pollution Control Federation*. 17th Edition. Washington, D.C. USA. (1992).
3. Benedetti, M. F., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Kinniburgh, D. G., Goody, D. C., and Milne, C. J., Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:2503–2513. (1996).
4. Callahan M.A., Slimak M.W., Gabel N.W., May I.P., Fowler C.F., Freed J.R., Jennings P., Durfee R.L., Whitemore F.C., Maestri B., Mabey W.R., Holt B.R., Gould C. Water related environmental fate of 129 priority pollutants. Springfield, VA, Versar, Inc. (EPA-440- 4-79-029a,b). (1979).
5. Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Guthrie, E.A., Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2925–2930. (2000).
6. Fishbein L. (1981) Source, transport and alterations of metal compounds: An overview. In: Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel. *Environ Health Perspect* 40, 43-64.
7. González Rebollar, J.L. y Chueca Sancho, A. "Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Ramón Areces, Madrid, España. (2010).
8. Lichtfouse E., Navarrete M., Debaeke P. Sustainable Agriculture, Vol. 1, Springer, EDP Sciences, in press. (2009).

-
9. Morell, I. Y Candela, L. Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Col. Summa, 5, 386. (1998).
 10. Navarro García, G. y Navarro García, S. Química Agrícola, Química del suelo y de nutrientes esenciales para las plantas. Mundi-Prensa. España. (2013).
 11. Núñez Solís, J. Fundamentos de Edafología. Universidad Estatal a Distancia, San José de Costa rica. (1998).
 12. Petronio, B.M., Cosma, B., Mazzucetelli, A. y Rivaro, P. “ A multimethod approach to study humic compounds and metal speciation in marine Sediment samples. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 54(1): 45-56.
 13. Puigdomenech I. Medusa software <https://sites.google.com/site/chemdiagr/> accessed last on 2012/08/23. (2009–2011).
 14. Schnitzer M. Binding of humic substances by soil minerals colloids. In P.M. Huang and M. Schnitzer (ed). Interacions of soil minerals with natural organics and microbes. SSSA Spec. Publi. 17. SSSA. Madison. WI (1986).
 15. Simeonov, L., Sargayan, V. “Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security. 1 Edition, Springer (2008).
 16. Sposito G., The Chemistry of Soils, química de suelos, Oxford University Press (1989).
 17. Westerhoff, P., Chem, W. y Esparza, M. “Fluorescent analysis of a Standard Fulvic Acid Tertiary Treated Wastewater”. *Journal Environmental Qual.* No. 30 pp 2037-2046. (2001)
 18. Xing, B. Sorption of anthropogenic organic compounds by soil organic matter: A mechanistic consideration. *Can. J. Soil Sci.* 81, 317–323. (2001).
 19. Yurkow E.J. Photochemical reduction of hexavalent chromium in glycerol-containing solutions. *Environ. Pollut.*, 117: 1–3. (2002).
 20. White, W. B., y ROY, R. (2015). The system chromium—Oxygen at high oxygen pressures. In *Chromium: Its Physicochemical Behavior and Petrologic Significance: Papers from a Carnegie Institution of Washington Conference, Geophysical Laboratory (Vol. 39, No. 6-7, p. 803).* Elsevier.

CAPÍTULO

7

CONCLUSIONES GENERALES Y FUTURAS INVESTIGACIONES.

Conclusiones Generales y Futuras Investigaciones

El trabajo de investigación se concluye que la aplicación de la metodología AMODS-F3D, fue muy útil para caracterizar la materia orgánica disuelta en diferentes escenarios.

La aplicación de la Fluorescencia 3D, para los estudios de contaminación de acuíferos resulto muy útil debido a que se evidencio la alteración de la calidad del agua, por la presencia de MOA.

La presencia de la MOA en el agua subterránea es indicativa que otros contaminantes orgánicos o inorgánicos pueden estar llegando al acuífero, aun cuando este se encuentre a mas de 100 m.

La metodología AMODS-F3D, desarrollada en este trabajo, establece que se debe llevar a cabo los extractos en suelo húmedo, con agua deionizada o solución 0.01M KCl como medio de extracción, sin modificar el pH del extracto de suelo.

Como parte de la metodología AMODS-F3D, es muy útil aplicar análisis de infrarojo para identificar los grupos funcionales asociados a compuestos orgánicos de origen antropogénico.

Con la metodología AMODS-F3D, fue posible determinar la evolución de la materia orgánica en el perfil de suelo, al identificar el cambio de firma espectral de la MOD o su ausencia en los espectros de fluorescencia 3D.

Con la metodología AMODS-F3D, fue posible identificar la profundidad a la que se encuentran retenidos los compuestos orgánicos de origen antropogénico.

Los resultados en suelo y agua de una zona agrícola, mostraron el gran aporte de MOA del agua residual en suelo con bajo contenido de MOS.

Los resultados de fluorescencia 3D muestran que el agua en el acuífero colgado y el canal colector del río Españita tienen la misma firma espectral, lo cual confirma su contaminación.

Por último, las condiciones reductoras de la MOD reducen el Cr (VI) a Cr (III), formando Cr_2O_3 , precipitado en la matriz del suelo. Así mismo, el uso de fluorescencia 3D sugiere que el cromo está combinado con la MOD, formando un complejo con el ácido húmico.

Derivado de estas investigaciones nacen propuestas como futuros trabajos: 1) Desarrollar un índice o grado de alteración de los recursos de suelo utilizando la metodología desarrollada de espectroscopia de fluorescencia 3D, considerando la relación de las intensidades de la MOA y MOS, variación de las características fisicoquímicas y la actividad microbiológica y 2) Desarrollar el índice de contaminación orgánica de los recursos acuáticos considerando la relación de las intensidades de la materia orgánica y pruebas de toxicidad.

Se recomienda considerar la caracterización de la materia orgánica disuelta con Fluorescencia 3D, en futuros trabajos de evaluación de impacto ambiental, para determinar el grado de contaminación de un recurso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Petrella, F. (2002). Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere* 49: 545–557.

Ahmad, I., Hayat, S., Ahmad, A., Inam, A., Samiullah, I. (2005). Effect of heavy metal on survival of certain groups of indigenous soil microbial population. *J Appl Sci Environ Manag* 9:115–121.

APHA-AWWA y WPCF (1992). Standard Methods for examination of Water and Wastewater. 17th Edition. American Public Health Association y Water Pollution Control Federation. Washington, D.C. USA.

Bannon, D.I. (2009). Evaluation of Small Arms Range Soils for Metal Contamination and Lead Bioavailability. *En: Environmental Science & Technology*, 43 (24), 9071-9076.

Benedetti, M.F., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Kinniburgh D.G., Goody D.C. and Milne C.J. (1996). Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (14), 2503-2513.

Blasioli, S., Braschi, I. & Gessa, C.E. (2010). How agricultural chemistry can contribute to dealing with problems of environmental pollution. *Environmental Quality* 4: 29-44.

Brady, N. C., Weil, R. R. (2002). *The nature and properties of soils*. 13 ed.; Prentice Hall: NJ,.

Burton, E. D., Hawker, D. W., Redding, M. R. (2003). Sludge-derived Cu and Zn in a humic-gley soil: effect of dissolved metal-organic matter complexes on sorption and partitioning. *Soil Sediment Contam.*12 (1), 23-46.

Carranza-Álvarez, C.,Alonso-Castro, A.J., Alfaro-De La Torre, M.C. y García-De La Cruz, R.F. (2008). Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus Americanus* and *Typhalatifolia* from an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México. *Water Air Soil Pollut*, 188:297–309.

Cheraghi, M., Lorestani, B. & Merrikhpour, H. (2012). Investigation of the Effects of Phosphate Fertilizer Application on the Heavy Metal Content in Agricultural Soils with Different Cultivation Patterns. *Biol. Trace Elem. Res.* 145:87–92.

Collins Chris D. and Finnegan E. (2010). Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals, Including the Soil–Air–Plant Pathway. *En: Environmental Science & Technology*, 44 (3), 998-1003.

Davis, J. A. (1984).Complexation of Trace Metals by Adsorbed natural Organic Matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (4), 679-691.

DOF (2001) NMX-AA-030-CSFI-2001 Análisis de agua, determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*, México D.F.

FAO (2013). *FAO Statical Yearbook, World Food and Agriculture.* Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.

Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J. (1991). *Irrigation with treated sewage effluent. Management for environmental protection.* Springer, Berlin Heidelberg New York.

Fortanelli-Martínez, J. (1999). El suelo y los problemas de su uso en el Estado de San Luis Potosí. *Acta Científica Potosina*, 14(1), 66-84.

Gamiz, B. (2010). Organoclays as Soil Amendments to Increase the Efficacy and Reduce the Environmental Impact of the Herbicide Fluometuron in Agricultural Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (13), 7893-7901.

Huang, S.S., Liao, Q.L., Hua, M., Wu, X.M., Bi, K.S., Yan, C.Y., Chen, B. & Zhang, X.Y. (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. *Chemosphere* 67: 2148–2155.

INEGI (2009). Estadísticas Históricas de México

Jimoh, W.L.O. & Mahmud, I. M. (2012). Toxic Metals up taken by Cabbage Grown in Irrigated Farmlands of Kaduna Metropolis, Nigeria. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 4(23): 4939-4947.

Jimoh, W.L.O. & Mahmud, I. M. (2012). Evaluation of Heavy Metals from Soil and Lettuce Grown in Irrigated Farmlands of Kaduna Metropolis, Nigeria. *Asian Journal of Agriculture Sciences*, 4(2): 102-107.

Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J. H., Michalzik, B., Matzner, E. (2000). Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.* 165 (4), 277-304.

Krishna, A. & Govil, P. (2008). Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. *Environmental Geology* 54:1465-1472.

Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., Aranda-Gómez, J. (1982). Revisión estratigráfica del Cenozoico de la parte central del Estado de San Luis

Potosí, SLP, México. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología. Folleto Técnico 85, 208 p.

Leszczyńska, D. & Kwiatkowska-Malina, J. (2011). Effect of organic matter from various sources on yield and quality of plant on soils contaminated with heavy metals. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 18 (4).

López-Álvarez, B. (2012). Cambios de uso de suelo y su impacto en el sistema acuífero del Valle de San Luis Potosí, aplicando modelación numérica. Tesis de doctorado, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT.

Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P. & Zhang, S. (2012). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment* 425: 66–74.

Mapanda, F., Mangwayana, E.N., Nyamangara, J.&Giller. K.E. (2005). The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. *Agriculture, Ecosystems&Environment* 107:151-165.

Martínez-Banda, L.F. (2005). Identificación de la contaminación difusa en el acuífero somero de la ciudad de San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, UASLP.

Martínez, C. E.; McBride, M. B. (1999). Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems. *Environ. Sci. Tech.* 33 (5), 745-750.

McBride, M. B.; Blasiak, J. J. (1979). Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43 (5), 866-870.

Mesquita, M. E.; Carranca, C.; Viera E Silva, J. M.; Gusmao, R. (2004) Effect of dissolved organic matter and pH on copper adsorption. *Agrochimica*, XLVIII (5-6), 22-232.

Montante-Montelongo, A. D. (1998). Estudio geoquímico de metales traza en una laguna artificial de aguas residuales. MS tesis, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S. L.P., México.

Moreno, D.A. et ál. (2002). Accumulation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Chinese Cabbage as Influenced by Climatic Conditions under Protected Cultivation. *J. Agric. FoodChem.*, 50 (7), 1964-1969.

Noyola-Medrano, M.C., Ramos-Leal, J.A., Domínguez-Mariani, E., Pineda-Martínez, L.F., López-Loera, H., Carbajal, N. (2009). Factores que dan origen al minado de acuíferos en ambientes áridos: caso Valle San Luis Potosí. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 26(2), 395-410.

Ramos-Leal, J.A., Morán-Ramírez, J., Torres-Gaytan, D.E., González-Rivera, D. (2010). Diagnóstico del potencial del acuífero somero del Valle de San Luis como una fuente alternativa de abastecimiento. Reporte científico, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT.

Ramos-Leal, J.A., Martínez-Ruiz, V.J., Rangel-Méndez, J.R., Alfaro de la Torre, M.C. (2007). Hydrogeological and mixing process of waters in aquifers in arid regions: a case study in San Luis Potosí Valley, Mexico. *EnvironmentalGeology* 53, 325-337.

Salazar-Ledesma, M. (2011). Evaluación del grado de contaminación de la zona Noreste del acuífero somero del Valle de San Luis Potosí, asociado al riego con agua residual. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de México, UNAM.

Sarabia- Meléndez, I.F., Cisneros-Almazán, R., Aceves de Alba, J., Durán-García, H.M. y Castro-Larragoitia, J. (2011). Calidad del agua de riego en suelos

agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (2):103-113.

Sauvé, S.; Hendershot, W.; Allen, H. E. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Tech.* 34 (7), 1125-1131.

Siebe, C. (1998). Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. *Soil Use Manage* 13:1–5.

Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. 2nd ed.; Academic Press: San Diego, California.

Spalding, P., Brooks Scott, C. and Watson, D.B. (2010). Hydrogel-Encapsulated Soil: A Tool to Measure Contaminant Attenuation in Situ. *Environmental Science & Technology*, 44 (8), 3047-3051.

Stevenson, F. J., Fitch, A.(1981). Reactions with organic matter. In *Copper in soils and plants*, Loneragan, J. F., Robson, A. D., Graham, R. D., Eds. Academic Press Australia: Australia.

Tabari, M., Salehi, A. & Ali-Arab, A.R. (2008). Effects of the waste water application on heavy metals (Mn, Fe, Cr y Cd) contamination in Black Locust Stand in semi-arid zone of Iran. *Asian Journal of Plant Sciences* 7(4): 382-388.

Vargas-Olvera, M. C. (1999). Especiación de metales pesados en suelos regados con aguas residuales e industriales. MS tesis Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

Vermeer, A. W. P., van Riemsdijk, W. H. and Koopal, L. K. (1998). Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, 14 (10), 2810-2819.

Westerhoff, P., Chem, W. y Esparza, M. (2001) Fluorescent analysis of a Standard Fulvic Acid Tertiary Treated Wastewater. *Journal Environmental Qual.* No. 30 pp 2037-2046.

Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S.J. and Allen, H.E.(2002). The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. Total Environ.* 287, 107-119.