



UNIVERSITÄT HOHENHEIM
INSTITUT FÜR BODENKUNDE
UND STANDORTSLEHRE

HOHENHEIMER BODENKUNDLICHE HEFTE

Herausgeber:

Ulrich Babel – Walter R. Fischer – Kurt Roth – Karl Stahr

Heft 17

Christina Siebe Grabach

**Akkumulation, Mobilität und Verfügbarkeit von
Schwermetallen in langjährig mit städtischen Abwässern
bewässerten Böden in Zentralmexiko**

1994

UNIVERSITÄT HOHENHEIM (310), D-70593 STUTTGART

ISSN 0942-0754

Zusammenfassung

Im Bewässerungsdistrikt 03, Tula, Mexiko, wird das Abwasser von Mexiko Stadt seit Beginn des Jahrhunderts für die Bewässerung landwirtschaftlicher Nutzflächen eingesetzt. Heute werden dort 85 000 ha (überwiegend Mais und Luzerneanbau) mit Abwasser bewässert. Das Abwasser wird z.T. ohne Behandlung eingesetzt und z.T. vor seinem Einsatz in der Bewässerung in einem Stausee zwischengelagert, wobei es einem Sedimentationsprozess und somit einer Art Primärbehandlung unterzogen wird. Neben den positiven Aspekten der billigen Abfallbeseitigung und Wasser- und Nährstoffquelle birgt diese Praxis aufgrund des möglichen Schadstoffeintrags Gefahren im Hinblick auf die Gesundheit von Anwohnern und Konsumenten sowie der langfristigen Erhaltung des Ertragspotentials der Böden. In dieser Arbeit galt es, die Schwermetallbelastung der Böden anhand der Akkumulationstendenzen in Raum und Zeit sowie der Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit zugeführter Schwermetalle am Beispiel von Pb, Cd, Cu und Zn zu untersuchen.

Dazu wurden in Catenen der 3 dominierenden Bodentypen (Leptosols, Phaeozems und Vertisols) an unterschiedlich lange mit unbehandeltem Abwasser bewässerten Standorten (4, 16, 20, 35, 65 und 80 Jahre) sowie an solchen unter Regenfeldbau bzw. Brunnenwasserbewässerung Boden-, Wasser- und Pflanzenproben entnommen. Die Akkumulationstendenzen im Raum wurden an Tiefenfunktionen von Bodenprofilen sowie an in 15m-Abständen entnommenen Rasterproben des Ap-Horizontes einer 80 Jahre lang bewässerten Parzelle untersucht, diejenigen in der Zeit an Bodenmischproben des Ap-Horizontes unterschiedlich lange bewässelter Parzellen. Die Schwermetallmobilität wurde anhand der Ergebnisse eines sequentiellen Extraktionsverfahrens an Ap-Horizonten der dominierenden Bodentypen aus unterschiedlich lange bewässerten Parzellen interpretiert. Weiterhin wurde das Sorptionsverhalten der Leptosols und Vertisols mittels Sorptionsisothermen beschrieben. Die Pflanzenverfügbarkeit wurde anhand der Schwermetallaufnahme von Luzerne und Mais charakterisiert. Weiterhin wurden die allgemeinen Bodenparameter sowie der Nährstoffhaushalt der Böden gekennzeichnet und deren Änderungen bei zunehmender Bewässerungsdauer untersucht. Mittels multipler Regressionsanalysen wurde der Einfluß verschiedener Bodenparameter auf die Schwermetallaufnahme durch die Pflanzen ermittelt.

Das Bewässerungswasser weist pH-Werte zwischen 7,5 und 8,5 und eine elektrische Leitfähigkeit von 0,75 bis 2,25 mS/cm auf. Letzteres bedingt eine Versalzungsgefahr der Böden bei ungenügenden Drainagebedingungen. Das unbehandelte Abwasser enthält im Mittel 0,11 mg/l Pb, 0,005 mg/l Cd, 0,15 mg/l Cu und 0,40 mg/l Zn und liegt unterhalb der vom mexikanischen Umweltministerium erlassenen Grenzwerte. Diese werden nur für Cu an zwei der beprobten Kanäle an jeweils einem Probenahmetermin überschritten. Das "primär behandelte Abwasser" aus dem Stausee enthält im Mittel 0,03 mg/l Pb, <0,005 mg/l Cd, 0,02 mg/l Cu und 0,03 mg/l Zn und weist somit um den Faktor 3 bis 15 niedrigere Schwermetallkonzentrationen auf als das unbehandelte Abwasser. Der Schwermetalleintrag pro

Jahr (berechnet für eine Wassergabe von 1883 mm/a) beträgt zwischen 0,15 und 0,28 g/m² Pb, <0,009 und 0,011 g/m² Cd, 0,19 und 0,40 g/m² Cu und 0,49 und 1,13 g/m² Zn.

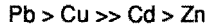
Die Tiefenfunktionen der Schwermetallgehalte in den Bodenprofilen zeigen eine deutliche Schwermetallakkumulation in den Ap-Horizonten mit steigender Bewässerungsdauer gegenüber den gleichmäßigen Tiefenverläufen der Regenfeldbau-profile. Nur 2 Profile, welche nahe der Wassereinlaßstelle der Parzelle aufgedigelt wurden, zeigen auch in tieferen Bodenhorizonten erhöhte Gehalte. Die mittleren geogenen Schwermetallgehalte betragen 8,4-10,9 mg/kg Pb, 0,23-0,48 mg/kg Cd, 8,5-12,7 mg/kg Cu und 36,6-51,2 mg/kg Zn. Nach 80 Jahren Abwasserbewässerung liegen sie im Ap-Horizont bei 34 bis 78 mg/kg Pb, 1,4 bis 3,6 mg/kg Cd, 31-67 mg/kg Cu und 117 bis 281 mg/kg Zn. Die Vertisols weisen aufgrund der höheren Wassergaben auch höhere Schwermetallgehalte auf als Phaeozems und Lep-tosols. Die Schwermetallmengen im Ap-Horizont sind nach 80 Jahren Abwasserbewässerung um den Faktor 3,5 für Pb, 6,8 für Cd, 4 für Cu und 3,3 für Zn gegenüber Standorten unter Regenfeldbau gestiegen. Statistisch signifikante Unterschiede in den Schwermetallmengen der Ap-Horizonte ergeben sich nur bei Bewässerungsdauern von mehr als 35 und nur z.T. auch schon nach 20 Jahren.

Die Schwermetallverteilung auf einer langjährig bewässerten Parzelle zeigt, daß die Gehalte an der Wassereinlaßstelle mehr als doppelt so hoch sind wie an der Ausflußstelle. Dies wird durch die Bewässerungsmethode (Flächenüberstau) bedingt und durch mangelhafte bzw. fehlende Einebenung nach dem Pflügen verstärkt.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen, daß die Schwermetalle in den Oberböden unter Regenfeldbau zu 60% (Pb und Cd), 75% (Cu) bzw. 95% (Zn) sich in oxidischer Bindung und in der Residual-Fraktion befinden. Nach 80 Jahren Abwasserbewässerung ist Pb zu 72-76% mit EDTA extrahierbar, bildet mithin organische Komplexe. Cd ist zu 32 bis 55% mit NH₂OH-Cl und zu 31-52% mit EDTA extrahierbar und liegt somit in leicht reduzierbarer und komplexierter Form vor. Cu ist zu 29 bis 53% mit EDTA und zu 19 bis 41% mit NH₄-Oxalat (Dunkelheit) extrahierbar, so daß der organisch und der an amorphe Eisenoxide gebundene Anteil relativ gegenüber nicht bewässerten Böden zugenommen hat. Dasselbe gilt für Zn, wobei hier zudem auch der mit NH₂OH-Cl und der mit NH₄-Oxalat /Ascorbinsäure extrahierbare Anteil zugenommen, die Residualfraktion dagegen relativ stark abgenommen hat. Die mobile Fraktion (hier durch eine Extraktion mit 1 M NH₄NO₃ erfaßt) ist sehr gering, nimmt aber mit steigender Bewässerungsdauer für Cd von <0,25 µg/kg unter Regenfeldbau auf 1,9 bis 5,8 µg/kg nach 80 Jahren Abwasserbewässerung zu, und für Cu von <0,02 auf bis zu 0,12 µg/kg. Pb und Zn sind im NH₄NO₃-Extrakt nicht nachweisbar. Die leicht mobilisierbare Fraktion (hier durch eine Extraktion mit NH₄-Acetat pH 6 erfaßt) nimmt mit zunehmender Bewässerungsdauer deutlich für alle 4 Schwermetalle zu. Sie beträgt nach 80 Jahren Ab-

wasserbewässerung für Pb 0,09-0,27 mg/kg, für Cd 0,04-0,14 mg/kg, für Cu 0,03-0,19 mg/kg und für Zn 0,12-0,55 mg/kg.

Die Sorptionsisothermen ergaben folgende Reihenfolge in der Sorptionsstärke:



wobei Zn im unteren Bereich der Kurven stärker sorbiert wird als Cd. Im oberen Bereich nimmt dagegen die Bindungsfestigkeit des Zn im Vergleich zu der von Cd stärker ab. Mit zunehmender Bewässerungsdauer wird die Sorptionskapazität der Böden erhöht, welches auf einen Anstieg der Humusgehalte zurückzuführen ist (s.u.). Der Verlauf der Cd-, Pb- und Zn-Isothermen läßt sich nach dem Modell von Freundlich beschreiben, jedoch nicht nach dem von Langmuir.

Die Pb- (<0,1-0,42 mg/kg TM) und Cd-Gehalte (<0,02-0,19 mg/kg TM) im Luzerneheu lagen unter den als normal bezeichneten, die Zn- (14-41 mg/kg TM) und Cu-Gehalte (1,9-5,9 mg/kg TM) innerhalb der als ausreichend bezeichneten Versorgungsstufe. In den Maiskörnern konnte kein Pb nachgewiesen werden. Die Cd-Gehalte lagen zwischen <0,003 und 0,078 mg/kg TM, die Cu-Gehalte zwischen 0,87 und 2,26 mg/kg TM und die Zn-Gehalte zwischen 19 und 50 mg/kg TM. Mit zunehmender Bewässerungsdauer nehmen die Cd- und Pb-Gehalte im Luzerneheu und die Cd- und Zn-Gehalte in den Maiskörnern signifikant zu.

Die multiplen Regressionsanalysen nach dem "schrittweise"-Verfahren zeigten, daß zur Erklärung der Cd-Gehalte im Luzerneheu nur die Cd-Gehalte in den NH_4NO_3 -Extrakten beitragen. Die Pb-Aufnahme durch das Luzerneheu wird negativ durch die Gehalte an austauschbarem Phosphat und den pH-Wert beeinflusst. Dagegen nehmen die Cu-Gehalte im Luzerneheu bei steigendem pH-Wert zu, welches vermutlich auf die steigende Cu-Mobilisierung durch die lösliche organische Substanz zurückzuführen ist. Die Zn-Gehalte im Luzerneheu werden positiv durch die mit Königswasser aus dem Boden extrahierbaren Zn-Gehalte beeinflusst. Zur Erklärung der Cd- und Cu-Gehalte in den Maiskörnern trug lediglich der kaltwasserlösliche Kohlenstoff bei.

Die allgemeinen Bodenparameter zeigen, daß die untersuchten Böden gute Filter- und Puffereigenschaften haben: Die pH-Werte liegen zwischen 6,86 und 8,1, und es zeigt sich eine Tendenz zur Alkalinisierung der feinkörnigeren Vertisols bei zunehmender Bewässerungsdauer, welche in der ungenügenden Salzauswaschung (Na) bei schlechten Drainagebedingungen begründet liegt. Vertisols mit anstehendem Grundwasser <1m Tiefe (Flächenanteil ca. 2 000 ha) weisen somit auch elektrische Leitfähigkeiten von 8 und bis zu 40 mS/cm im Sättigungsextrakt auf, und es sind Drainierungsmaßnahmen zur Rehabilitation dieser Böden nötig. Alle anderen Böden haben elektrische Leitfähigkeiten im Sättigungsextrakt von <4 mS/cm. Die Humusgehalte unter Regenfeldbau liegen zwischen 1,6 und 3,6%, und es zeigt sich eine Zunahme mit steigender Bewässerungsdauer auf 3,1 bis 6,4%. Die Vertisols sind überwiegend karbonatfrei, die Phaeozems und Leptosols

enthalten zwischen 1 und 3% Kalk und vereinzelt bis zu 18% Kalk. Die Kationenaustauschkapazitäten sind mittel (200-400 meq/kg) bis hoch (>400 meq/kg) und die Bodenart ist sandig-toniger Lehm (Leptosols) bzw. anlehmiger Sand bis sandig-toniger Lehm (Phaeozems) und schluffig bis lehmiger Ton (Vertisols). Der Tonmineralebestand besteht aus 80 bis 97% aus Smectiten und Smectit-Wechsellaagerungsmineralen.

Der Nährstoffhaushalt der Böden wurde durch die Abwasserbewässerung hinsichtlich der Nt-Gehalte und der Gehalte an austauschbarem P verbessert, dagegen hat der Ca-Sättigungsgrad zugunsten des Na-Sättigungsgrades abgenommen. Die Luzernepflanzen werden ausreichend mit N, P, Ca, Mg und K versorgt; die Na-Gehalte liegen oberhalb des ausreichenden Versorgungsbereichs, ohne aber hohe Werte zu erreichen. Mit zunehmender Abwasserbewässerung steigen die P- und Na-Gehalte in den Pflanzen signifikant an, während die Ca-Gehalte signifikant auf Konzentrationen, welche der niedrigen Versorgungsstufe entsprechen, abnehmen. Die relativ höheren Na-Gehalte im Bewässerungswasser induzieren somit einen Ca/Na-Aufnahmeantagonismus.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß, wenngleich nach 80-jähriger Abwasserbewässerung die Schwermetallgehalte in den Böden und in den dort angebauten Produkten nicht in kritischen Konzentrationen vorliegen, eine deutliche Anreicherung in den Oberböden stattgefunden hat. Diese hat trotz guter Puffer- und Filtereigenschaften der Böden zu einer Zunahme der mobilen und leicht mobilisierbaren Schwermetallfraktionen und auch zu einer vermehrten Schwermetallaufnahme durch die Pflanzen geführt. Zur langfristigen Erhaltung des Ertragspotentials der Böden und der Qualität der Anbauprodukte ist eine Verringerung der Schadstoffmengen im Bewässerungswasser angebracht. Schon eine einfache Vorbehandlung zur Sedimentation von Schwebstoffen erreicht eine deutliche Verringerung der Schwermetallkonzentrationen. Bei einer Vorbehandlung des Abwassers sind insbesondere Maßnahmen in Bezug auf den Humushaushalt der Böden zu ergreifen, da die Schwermetalle überwiegend in organischer Bindung im Boden vorliegen. Ebenso sind Düngungsmaßnahmen und solche zur Verbesserung der Drainagebedingungen auf Vertisols zur Vermeidung von Nährstoffantagonismen und Salzschäden durchzuführen.

Resumen

En el Distrito de Riego 03, Tula, México, las aguas residuales provenientes de la Cd. de México se usan para riego agrícola desde principios de este siglo. Hoy en día se riegan aprox. 85 000 ha, siendo los principales cultivos la alfalfa y el maíz. El agua residual no recibe tratamiento alguno antes de ser desalojada al Distrito de Riego 03 y solo una parte del agua es almacenada antes de su uso en la presa Endhó, pasando así por un proceso de sedimentación similar a un tratamiento primario. El reuso del agua residual en la agricultura representa una fuente econó-

mica de agua y nutrientes y al mismo tiempo soluciona el problema de desalojo de desechos de la Ciudad de México. Sin embargo, los contaminantes y patógenos contenidos en el agua son un peligro potencial para la salud pública y para la capacidad productiva de los suelos. El objetivo del presente trabajo fue estudiar el grado de contaminación por metales pesados (Pb, Cd, Cu, Zn) de los suelos, analizando por un lado las tendencias de acumulación en el espacio y el tiempo, y por otro su movilidad y disponibilidad para los principales cultivos alfalfa y maíz.

Se compararon pedosecuencias (Leptosoles, Feozems y Vertisoles) en sitios que llevan diferente tiempo bajo riego (4, 16, 20, 35, 65 y 80 años) con pedosecuencias bajo riego con agua de pozo y cultivo de temporal. Paralelamente se analizó el agua de riego y se tomaron muestras de alfalfa y grano de maíz. La distribución de metales pesados se estudió en perfiles de suelo y en muestras tomadas en forma de "raster" de la capa arable de una parcela. La movilidad de los metales se caracterizó por medio de una extracción secuencial. También se describió el comportamiento de adsorción de los metales en Leptosoles y Vertisoles por medio de la elaboración de isotermas de adsorción. La disponibilidad para las plantas se determinó a través de los contenidos de metales encontrados en muestras de alfalfa y de maíz. Además se determinaron los parámetros edáficos generales de la capa arable y se relacionaron por medio de análisis de regresión múltiple con los metales adsorbidos por las plantas y las fracciones móviles extraídas de los suelos.

El agua de riego es ligeramente alcalina (pH 7.5-8.5) y tiene una conductividad eléctrica de 0.75 a 2.25 mS/cm. Esto último representa un peligro de salinización de los suelos bajo condiciones de drenaje impedido o insuficiente. El agua residual contiene en promedio 0.11 mg/l de Pb, 0.005 mg/l de Cd, 0.15 mg/l de Cu y 0.40 mg/l de Zn; estas concentraciones se encuentran debajo de la norma establecida por la SEDUE. Solo las concentraciones de Cu rebasaron en dos de los sitios de muestreo, la norma establecida. El agua almacenada en la presa Endhó contiene en promedio 0.03 mg/l de Pb, <0.005 mg/l Cd, 0.02 mg/l de Cu y 0.03 mg/l de Zn, por lo cual sus concentraciones se encuentran entre 3 y 15 veces menores que las del agua residual. El aporte anual de metales pesados a los suelos a través del riego (calculado para una lámina de 1883 mm/a) es de 0.15 a 0.28 g/m² de Pb, <0.009 a 0.011 g/m² de Cd, 0.19 a 0.40 g/m² de Cu y 0.49 a 1.13 g/m² de Zn.

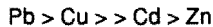
Los contenidos de metales pesados (extracción con agua regia) muestran una clara acumulación en los primeros 30 cm del suelo conforme aumenta el tiempo bajo riego. Solo 2 perfiles que fueron excavados en las respectivas entradas de agua a la parcela, muestran contenidos elevados de metales pesados en horizontes hasta de 100 cm de profundidad en comparación con suelos de temporal. Los contenidos medios de metales pesados en suelos de temporal son de 8.4 a 10.9 mg/kg, 0.23 a 0.48 mg/kg de Cd, 8.5 a 12.7 mg/kg de Cu y 36.6 a 51.2 mg/kg de Zn. Después de 80 años bajo riego las concentraciones de metales pesados en la capa arable ascienden a 34 a 78 mg/kg de Pb, 1.4 a 3.6 mg/kg de

Cd, 31 a 67 mg/kg de Cu y 117 a 281 mg/kg de Zn. Los contenidos son más altos en Vertisoles que en Leptosoles y Feozems, ya que los primeros reciben una lámina de riego mayor. Las diferencias entre sitios son significativas a partir de tiempos bajo riego de 35 años en todos los sitios y en algunos también a partir de 20 años bajo riego.

La distribución de metales pesados en la capa arable de una parcela mostró un gradiente en las concentraciones de los sitios de la entrada de agua a los de la salida, lo cual es causa directa de la diferencia en la lámina resultante del riego por inundación.

De acuerdo a los resultados de la extracción secuencial en los suelos de temporal los metales pesados se encuentran relacionados a los óxidos edáficos y están en la fracción residual en un 60% (Pb, Cd), 75% (Cu) y 95% (Zn). Después de 80 años bajo riego el Pb se encuentra en un 72 a 76% en forma de complejos orgánicos extractables con EDTA. El Cd es extractable en un 32 a 55% con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ y en un 31 a 52% con EDTA, por lo que se encuentra asociado a minerales fácilmente reducibles y a complejos orgánicos. El Cu es extractable en un 29 a 53% con EDTA y en un 19 a 41% con oxalato de amonio en la obscuridad, por lo que se encuentra asociado a la materia orgánica y a los óxidos amorfos de Fe y Al. Lo mismo ocurre con el Zn, el cual además muestra estar asociado a los minerales fácilmente reducibles y también a los óxidos cristalinos de Fe y Al. La fracción inmediatamente móvil (caracterizada por medio de una extracción con NH_4NO_3 1 M) muestra concentraciones muy bajas, pero una clara tendencia al aumento conforme se incrementa el tiempo bajo riego, siendo para Cd y Cu menor a 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 0.02 mg/kg respectivamente en suelos de temporal y de 1.9 a 5.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 0.12 mg/kg en suelos regados con agua residual durante 80 años. Las concentraciones de Pb y Zn se encuentran debajo del límite de detección. La fracción fácilmente movilizable (caracterizada por medio de una extracción con acetato de amonio pH 6.0) se incrementa igualmente conforme aumenta el tiempo bajo riego, siendo las concentraciones después de 80 años de 0.09 a 0.27 mg/kg de Pb, 0.04 a 0.14 mg/kg Cd, 0.03 a 0.19 mg/kg Cu y 0.12 a 0.55 mg/kg de Zn.

Las isotermas de adsorción mostraron la siguiente secuencia en la fuerza de adsorción de los metales estudiados:



siendo que en la parte inferior de las curvas el Zn es adsorbido con mayor fuerza que el Cd, mientras que en la parte superior la fuerza adsorptiva del Zn disminuye frente a la de Cd con mayor rapidez. La capacidad de adsorción de los suelos crece conforme aumenta el tiempo bajo riego, lo cual se puede atribuir al incremento en los contenidos de materia orgánica. No se observan diferencias en el comportamiento entre los tipos de suelo. Las curvas de adsorción obtenidas para Cd, Pb y Zn pueden ser descritas por medio de un modelo de Freundlich, mas no por el de Langmuir. Las de Cu no se ajustan a ninguno de estos modelos.

Los contenidos de Pb (<0.1-0.42 mg/kg M.S.) y Cd (<0.02-0.19 mg/kg M.S.) en las muestras de alfalfa se encuentran por debajo de lo establecido como normal, los contenidos de Zn (14-41 mg/kg M.S.) y Cu (1.9-5.9 mg/kg M.S.) se encuentran dentro de los rangos nutricionales establecidos como suficientes. En las muestras de grano de maíz no se determinó Pb, los contenidos de Cd son de < 0.003 a 0.078 mg/kg M.S., los de Cu de 0.87 a 2.26 mg/kg M.S. y los de Zn de 19 a 50 mg/kg M.S..Se registró un incremento en los contenidos de Pb y Cd en muestras de alfalfa y de Cd y Zn en granos de maíz conforme aumenta el tiempo bajo riego.

Los análisis de regresión múltiple mostraron que los contenidos de Cd en alfalfa se encuentran relacionados únicamente con el Cd extractable con NH_4NO_3 . Los contenidos de Pb son influenciados negativamente por el fósforo disponible y por el pH. En cambio, los contenidos de Cu en alfalfa son mayores en suelos alcalinos, lo cual puede atribuirse a un incremento de la movilidad de Cu por materia orgánica soluble. Los contenidos de Zn se relacionan con los contenidos totales de Zn en los suelos. Los contenidos de Cd y Cu en granos de maíz únicamente están relacionados al carbono orgánico soluble de los suelos.

El análisis de las características generales muestra que los suelos tienen buenas propiedades filtro y buffer: los pH se encuentran entre 6.86 y 8.1 y se indica una tendencia hacia mayor alcalinización en Vertisoles conforme aumenta el tiempo bajo riego, la que es resultado de la lixiviación insuficiente de sales (Na) bajo condiciones de drenaje inadecuadas. Los Vertisoles, en sitios donde el manto freático está a menos de 1 m de profundidad, muestran por lo tanto conductividades eléctricas en el extracto de saturación de 8 y hasta de 40 mS/cm y es necesario realizar una rehabilitación de estas áreas por medio de la construcción o profundización de drenes. Todos los demás suelos tienen conductividades eléctricas menores a 4 mS/cm. Los contenidos de materia orgánica son de 1.6 a 3.6% en suelos de temporal y conforme aumenta el tiempo bajo riego se incrementan hasta alcanzar valores de 3.1 a 6.4%. Los Vertisoles en su mayoría no contienen carbonatos, mientras que los Feozems y Leptosoles contienen entre 1 y 3% de carbonato de calcio y en algunos casos hasta 18%. La capacidad de intercambio catiónico es media a alta (200->400 meq/kg) en todos los suelos y la textura es limo arenosa a arcillosa (Leptosoles y Feozems) y arcilla franca a limosa (Vertisoles). La fracción de arcilla está compuesta principalmente de smectitas.

Los contenidos de nutrimentos de los suelos han sido mejorados por el riego con agua residual en lo que corresponde a N y P, en cambio el por ciento de saturación de Ca ha disminuido mientras que el de sodio aumentó. La alfalfa muestra contenidos suficientes de N, P, Ca, Mg y K; los contenidos de Na están ligeramente elevados. Los contenidos de P y Na se incrementan significativamente conforme aumenta el tiempo bajo riego, mientras que los contenidos de Ca disminuyen hasta llegar a niveles considerados como bajos. Esto demuestra que los contenidos medios a

altos de Na aportados por el agua de riego inducen una menor adsorción de Ca por la alfalfa.

Los resultados de este trabajo demuestran que los contenidos de metales pesados en los suelos y principales cultivos no han rebasado niveles críticos después de 80 años bajo riego con agua residual, pero sí se han acumulado en la capa arable notoriamente. A pesar de las buenas cualidades filtro y buffer de los suelos se han incrementado las fracciones móviles y fácilmente movilizables y también ha aumentado el contenido de metales en los cultivos. Para asegurar a largo plazo tanto a los rendimientos como a la calidad de los productos es necesario reducir el aporte de metales pesados por medio del riego con agua residual. Esto puede lograrse con un tratamiento primario similar al proceso de sedimentación que se realiza al almacenar el agua en la presa Endhó. Al implementarse un tratamiento del agua será necesario tomar medidas para mantener el contenido de materia orgánica de los suelos al nivel actual o incluso aumentarlo, ya que los metales pesados se encuentran asociados predominantemente a ella. Igualmente deben considerarse medidas para mejorar el drenaje en ciertas zonas del Distrito de Riego, sobre todo en áreas de Vertisoles, para evitar la salinización y antagonismos nutricionales.

Abstract

"Accumulation, mobility and plant availability of heavy metals in soils irrigated with untreated sewage effluent in Central Mexico"

In Irrigation District 03, Tula, Mexico, wastewater from Mexico City has been used for irrigating agricultural land since the beginning of this century. Today, approximately 85 000 ha are irrigated, alfalfa and maize being the main crops. The sewage effluent does not receive any treatment previous to its evacuation to this irrigation district, and only a part of the water is stored in the Endhó Dam before being used, receiving in this way a kind of primary treatment through the sedimentation processes taking place. The reuse of wastewater for agricultural purposes represents an economic source of water and nutrients and has become an important disposal alternative for Mexico City. Nevertheless the contaminants and pathogens contained in the water represent a potential public health hazard and the production capacity of the soils. The aim of the present investigation is to determine the actual contamination levels of heavy metals (Pb, Cd, Cu, Zn) in soils, analysing the accumulation tendencies in time and space, and also to characterize their mobility and plant availability and thus their ecotoxicity.

Pedosequences (Leptosols, Phaeozems and Vertisols) at sites that have been irrigated for different length of time (4, 16, 20, 35, 65, 80 years) were compared with those under rainfed agriculture and wellwater irrigation; water and crop samples (alfalfa and maize) were also taken at each site. In one field the horizontal distribution of heavy metals was analysed in the upper 30 cm by raster-like

sampling at distances of 15 m. The mobility of heavy metals was determined by a sequential extraction procedure and the adsorption behaviour of Leptosols and Vertisols using adsorption isotherms. The availability to plants was determined by analysing heavy metal contents in alfalfa and maize tissue. General soil parameters were also determined, and their relationship to heavy metal mobility and uptake by plants was established by multiple regression analysis.

The irrigation water is slightly alkaline (pH 7.5-8.5) and has an electric conductivity of 0.75 to 2.25 mS/cm, representing a salinity hazard at some sites, especially where drainage conditions are unsatisfactory. The wastewater shows mean heavy metal concentrations of 0.11 mg/l Pb, 0.005 mg/l Cd, 0.15 mg/l Cu and 0.40 mg/l Zn, which are all below the toxicity limits established for wastewater reuse in agriculture by the Mexican Ministry of Environment (SEDUE). Only the toxicity limits for Cu were overpassed at two sites on the same sampling date. The water stored at the Endhó Dam shows mean concentrations of 0.03 mg/l Pb, <0.005 mg/l Cd, 0.02 mg/l Cu, and 0.03 mg/l Zn, which are by 3 to 15 times lower than those measured in the wastewater. The calculated annual input of heavy metals to the soils by the wastewater is 0.15-0.28 g/m² Pb, < 0.009-0.011 g/m² Cd, 0.19-0.40 g/m² Cu, and 0.49-1.13 g/m² Zn.

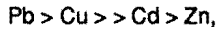
The heavy metal contents in soils (aqua regia extraction) show a clear accumulation in the upper 30 cm of soil as irrigation time increases. Only 2 profiles, which were dug close to the water inlets of the fields, show elevated concentrations up to a depth of 100 cm in comparison with profiles under rainfed agriculture. The mean heavy metal contents in soils under rainfed agriculture are 8.4 to 10.9 mg/kg Pb, 0.23 to 0.48 mg/kg Cd, 8.5 to 12.7 mg/kg Cu, and 36.6 to 51.2 mg/kg Zn. After 80 years of wastewater irrigation the concentrations in the upper 30 cm of the soil have increased up to a range of 34 to 78 mg/kg Pb, 1.4 to 3.6 mg/kg Cd, 31 to 67 mg/kg Cu, and 117 to 281 mg/kg Zn. The concentrations are higher in Vertisols than in Leptosols and Phaeozems due to the greater amount of water they receive. The differences between sites are significant for all sites after 35 years of irrigation, and at some sites after only 20 years.

The distribution of heavy metals in a long-term irrigated field shows a pronounced gradient in the concentrations between the sites at the waterinlet and those at the outlet, the latter being only half as high as the former. This is due to the difference in water volume received at both sites caused by the overflow irrigation method used in the district.

According to the results of the sequential extraction in soils under rainfed agriculture up to 60% (Pb and Cd), 75% (Cu) and 95% (Zn) are related to oxides of Fe and Al and form part of the residual fraction. After 80 years of irrigation 72 to 76% of Pb is extractable with EDTA and thus assumed to be associated with the organic matter. Cd is to 32 to 55% extractable with NH₂OH-Cl and to 31-52% with EDTA and therefore assumed to be associated with easily reduced minerals and

organic matter. Cu is to 29-53% extractable with EDTA and to 19-41% with ammonium oxalate, so that it is associated to the organic matter and amorphous Fe- and Al-oxides. The same occurs with Zn, which in addition is associated with crystalline Fe and Al oxides and to some extent to easily reduced minerals also. The immediately mobile fraction, characterized by extraction with 1 M NH_4NO_3 , shows very low concentrations, but tends to increase with irrigation time for Cd and Cu from less than 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.02 mg/kg under rainfed agriculture, respectively, to 1.9-5.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.12 mg/kg after 80 years of wastewater irrigation. The Pb and Zn concentrations are below the detection limits. The easily mobilized fractions (characterized by extraction with ammonium acetate pH 6.0) increase also with irrigation time, the concentrations after 80 years being 0.09-0.27 mg/kg Pb, 0.04-0.14 mg/kg Cd, 0.03-0.19 mg/kg Cu, and 0.12-0.55 mg/kg Zn.

The adsorption isotherms show the following sequence in the strength of adsorption:



where Zn is more readily adsorbed than Cd in the lower part of the curves, but in the upper part the binding strength of Zn decreases more quickly than that of Cd. The adsorption capacity of the soils increases with irrigation time, which can be attributed to the increment of organic matter in the soils through wastewater irrigation. The isotherms obtained for Cd, Pb and Zn show a good fit to the Freundlich model, but not to that of Langmuir. Cu does not behave according to either of these models.

The concentrations of Pb (<0.1-0.42 mg/kg dry weight (DW)) and Cd (<0.02-0.19 mg/kg DW) found in alfalfa tissue are below "normal" concentrations reported in the literature and the concentrations of Cu (1.9-5.9 mg/kg DW) and Zn (14-41 mg/kg DW) are within a sufficient nutritional range. The Pb contents of maize grains were below the detection limit, the contents of Cd were between <0.003 and 0.078 mg/kg DW, those of Cu between 0.87-2.26 mg/kg DW and those of Zn between 19 and 50 mg/kg DW. The Cd and Pb contents in alfalfa as well as the Cd and Zn contents in maize show a significant increase with time under irrigation.

The multiple regression analyses reveal that of the parameters considered only the Cd concentrations in NH_4NO_3 -extracts partly explain the Cd contents in alfalfa. The Pb uptake by alfalfa is influenced negatively by the soil pH and the available P contents, whereas the Cu contents in alfalfa increase with soil pH. This can be attributed to higher amounts of soluble organic matter which increases Cu mobility. The Zn contents in alfalfa are influenced by the total Zn contents in the soil. The Cd and Cu contents in maize were only influenced by the soluble organic carbon contents of the soils.

The general soil parameters reveal that the soils have high filter and buffer capacities. The pH ranges from 6.86 to 8.1, and a tendency towards alcalinization can

be noted for Vertisols under impeded or insufficient drainage conditions due to Na accumulation. Vertisols with groundwater at less than 1 m depth have elevated electric conductivities in the saturation extract (8 to 40 mS/cm) and a rehabilitation of these areas through construction or deepening of drainage channels is needed. Electric conductivities in the saturation extracts of the other soils are below 4 mS/cm. The humus contents in soils under rainfed agriculture are between 1.6 and 3.6% and after 80 years of wastewater irrigation a significant increase to 3.1-6.4% occurred. Most of the Vertisols are free of carbonates, and Phaeozems and Leptosols show intermediate calcium carbonate contents of 1 to 3%, but can reach up to 18%. The cation exchange capacities are medium to high (200->400 meq/kg) in all soils and the soil textures are sandy to clayey loams for Leptosols, loamy sands to sandy to clayey loams for Phaeozems and silty to loamy clays for Vertisols. The dominant clay minerals are smectites.

As a result of wastewater irrigation, the nutrient balance of the soils has been improved in respect to the total N and available P contents, whereas the Ca-saturation decreased due to an increase in Na-saturation. The alfalfa plants show sufficient N, P, Ca, Mg and K contents and a slightly elevated Na content. P and Na in the plant tissue increase significantly with irrigation time, while Ca decreases to concentrations of a low nutritional range after 80 years of wastewater irrigation. This indicates a Ca/Na antagonism caused by the relatively high Na input by the irrigation water.

The results of this study show that after 80 years of wastewater irrigation the heavy metal contents in soils and main crops are still below critical levels. Nevertheless, heavy metals have accumulated significantly, mainly in the upper 30 cm of the soils, and even though the soils show high buffer capacities, the immediately mobile and easily mobilized fractions as well as the uptake of Pb and Cd by alfalfa have been increasing. This means that the heavy metal input must be reduced in order to preserve the production potential of the soils and the quality of the crops on a long-term basis. The simple pretreatment of wastewater through sedimentation in the Endhó Dam results in a significant reduction in heavy metal concentrations. With the implementation of any kind of water treatment, measures will also have to be taken to maintain the actual levels of organic matter in the soils, since heavy metals are mainly organically bound and mineralization of organic matter would result in the mobilization of heavy metals. Also drainage conditions should be improved in certain areas of the district to avoid salinization and nutrient antagonisms due to Na accumulation.