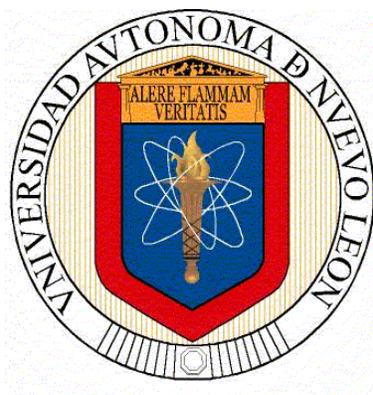


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**DETERMINACIÓN DEL GRADO DE TRANSLOCACIÓN DE As, Cd, Hg, Pb
Y Sb EN CULTIVO DE FRIJOL Y EVALUACIÓN DE RIESGO EN LA ZONA
AGRÍCOLA DEL ACUÍFERO CERRITOS-VILLA JUÁREZ, SAN LUIS POTOSÍ**

**QUE PRESENTA
MATHEUS SILVA GIGANTE**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

OCTUBRE 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DETERMINACIÓN DEL GRADO DE TRANSLOCACIÓN DE As, Cd, Hg, Pb y Sb EN CULTIVO DE FRIJOL Y EVALUACIÓN DE RIESGO EN LA ZONA AGRÍCOLA DEL ACUÍFERO CERRITOS-VILLA JUÁREZ, SAN LUIS POTOSÍ

Por

M.C. Matheus Silva Gigante

Tesis de Doctorado realizada en el Posgrado de Ciencias con orientación en Química y Tecnología Ambiental de la Universidad Autónoma de Nuevo León, como parte de los requisitos para obtener el grado de doctor en Ciencias.

Monterrey, Nuevo León

Octubre 2024

**DETERMINACIÓN DEL GRADO DE TRANSLOCACIÓN DE As, Cd, Hg, Pb y
Sb EN CULTIVO DE FRIJOL Y EVALUACIÓN DE RIESGO EN LA ZONA
AGRÍCOLA DEL ACUÍFERO CERRITOS-VILLA JUÁREZ, SAN LUIS
POTOSÍ**

Aprobación de Tesis:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Presidente

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Secretaria

Dr. José Martín Rosas Castor

Primer Vocal

Dr. Adolfo Caballero Quintero

Segundo Vocal

Dr. Diego Alejandro Pino Sandoval

Tercer Vocal

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Vocal Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Posgrado

**DETERMINACIÓN DEL GRADO DE TRANSLOCACIÓN DE As, Cd, Hg, Pb y
Sb EN CULTIVO DE FRIJOL Y EVALUACIÓN DE RIESGO EN LA ZONA
AGRÍCOLA DEL ACUÍFERO CERRITOS-VILLA JUÁREZ, SAN LUIS
POTOSÍ**

Revisión de Tesis:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Director de Tesis

Dra. Laura Hinojosa Reyes
Codirectora de Tesis

Dra. Morgana Bazzan Dessuy
Codirectora externa de Tesis

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Comité Tutorial

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Comité Tutorial

Dr. José Martín Rosas Castor
Comité Tutorial

RESUMEN

M.C. Matheus Silva Gigante

Fecha de Graduación: Octubre 2024

Matrícula UANL: 2125619

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DETERMINACIÓN DEL GRADO DE TRANSLOCACIÓN DE As, Cd, Hg, Pb y Sb EN CULTIVO DE FRIJOL Y EVALUACIÓN DE RIESGO EN LA ZONA AGRÍCOLA DEL ACUÍFERO CERRITOS-VILLA JUÁREZ, SAN LUIS POTOSÍ

Número de páginas: 193

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química y Tecnología Ambiental

Área de estudio: Química y Tecnología Ambiental

Propósito y método de estudio: El propósito de este proyecto fue determinar el grado de translocación de arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb) y antimonio (Sb) en cultivos de frijol, así como evaluar el riesgo potencial a la salud humana asociado por la presencia de dichos contaminantes en la zona agrícola del acuífero Cerritos-Villa Juárez en San Luis Potosí, México. Para lograr esto, se llevó a cabo la determinación de las concentraciones para establecer los niveles de estos contaminantes en agua, suelo y cultivos de frijol, utilizando diversas técnicas analíticas, como espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS), espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS), espectrometría de absorción atómica en horno de grafito con generación de hidruros (HG-GF AAS), espectrometría de absorción atómica de alta resolución en horno de grafito (HR-CS GF AAS) y analizador directo de mercurio. Además de los contaminantes estudiados, se analizaron diversos parámetros fisicoquímicos del suelo, para obtener una visión integral

de las condiciones edáficas que podrían influir en la distribución y movilidad de los contaminantes. Estos parámetros incluyeron el pH, conductividad eléctrica, contenido de carbono orgánico total (TOC), concentración de aniones (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , y PO_4^{3-}), determinados por cromatografía de iones, y contenido total de metales (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn y Zn), determinados por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS). Finalmente, se llevó a cabo una evaluación del potencial de riesgo para la salud humana, tanto en adultos como en niños, derivado de la exposición a estos contaminantes. Esta evaluación abordó tanto los riesgos no cancerígenos, los cuales se determinaron mediante el cálculo del cociente de peligro (HQ) y del índice de peligro (HI), como los riesgos cancerígenos, los cuales se calcularon a través del índice de riesgo cancerígeno (ILCAR) y el riesgo total de cáncer (TILCAR), considerando todas las fuentes de exposición humana (consumo de agua contaminada, inhalación, contacto dérmico e ingesta de partículas de suelo, además del consumo de granos de frijol, posiblemente contaminados). Como complemento, se llevó a cabo una evaluación de las concentraciones de As, Cd, Hg, Pb y Sb en frijol comercial, incluyendo cuatro variedades (Negro, Pinto, Flor de Mayo y Peruano) ampliamente comercializadas en México. Al determinar los niveles de elementos potencialmente tóxicos (PTE) en los granos de frijol se pudo evaluar, tanto el riesgo no cancerígeno, como cancerígeno por la ingesta de granos de frijol contaminados por estos elementos. Este análisis proporciona información adicional sobre la seguridad de los productos alimenticios disponibles para consumo humano, en concordancia con los objetivos generales de garantizar la seguridad alimentaria y la salud pública.

Contribuciones y conclusiones: El estudio sobre la determinación del grado de translocación de metales pesados en cultivos de frijol y la evaluación de riesgo en la zona agrícola del acuífero Cerritos-Villa Juárez en San Luis Potosí, México, ha ofrecido contribuciones significativas en varios frentes. En primer lugar, la investigación proporciona una comprensión detallada de la distribución y niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb, en diferentes matrices ambientales, como agua, suelo y cultivos de frijol. Esta caracterización precisa de la contaminación es esencial para identificar áreas de riesgo y orientar futuras estrategias de mitigación. La evaluación del riesgo para la salud humana, abordando, tanto los riesgos no cancerígenos, como cancerígenos asociados con la exposición a elementos potencialmente tóxicos, constituye otra contribución importante. Los resultados destacan los elevados niveles de As en agua utilizada para riego agrícola y consumo humano en las comunidades de estudio ($7.15 \pm 0.38 \mu g L^{-1}$ a $576 \pm 1 \mu g L^{-1}$).

Se determinó la concentración de As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola de todas las comunidades. La comunidad agrícola de Cerritos (CR) superó los valores recomendados por normativas nacionales e internacionales para el As en el suelo alcanzando niveles de As de $24.2 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$. De acuerdo con el estudio sobre la evaluación de riesgo a la salud humana, el consumo de agua contaminada presenta la mayor contribución en los valores de riesgo no cancerígeno y cancerígeno. En el estudio de translocación de contaminantes en la planta *Phaseolus vulgaris* L., se encontró que más del 50 % del contenido total de As, Cd, Hg, Pb y Sb localizó en la parte aérea de la planta. La evaluación de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en granos de frijol comercial es fundamental pues resalta la ausencia de una legislación oficial mexicana con respecto a estos elementos en las legumbres. Aunque los riesgos no cancerígenos fueron considerados insignificantes tanto para adultos como para niños, se identificó un riesgo notable de cáncer en cuatro muestras para adultos.

Firma del estudiante: _____

M.C. Matheus Silva Gigante

Firma del director de tesis: _____

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien ha sido mi fuente de fortaleza, sabiduría y perseverancia a lo largo de este arduo camino académico. Su guía y bendiciones han iluminado mi mente y han dado significado a este esfuerzo de investigación.

A mis padres, Rosa de Fátima da Silva Gigante y Ney Carvalho Gigante, y a mi tía, Neuza Carvalho Gigante, agradezco profundamente los esfuerzos que han hecho por mí.

A mi esposo, Marcos Vinicius Machado Teixeira, por su amor, paciencia y apoyo durante todo el proceso de realización de esta tesis. Tu comprensión y ánimo fueron fundamentales en cada etapa, y tu presencia a mi lado me brindó la fortaleza necesaria para superar los desafíos.

Al Dr. Jorge Luis Guzmán Mar, director de tesis, y a la Dra. Laura Hinojosa Reyes, codirectora de tesis, por su orientación experta y apoyo constante a lo largo de este proceso de investigación. Agradezco su dedicación y paciencia en guiarme hacia la excelencia. Su liderazgo y compromiso han sido un faro en mi camino académico.

A la Dra. Morgana Bazzan Dessuy, codirectora de tesis, quien siempre ha sido una fuente constante de inspiración para mí desde la licenciatura. Su conocimiento, liderazgo y dedicación a la excelencia académica han sido una guía en mi camino. Le agradezco por el impacto positivo que ha tenido en mi desarrollo académico y profesional.

Al Dr. José Martín Rosas-Castor, por su orientación y apoyo constante durante todo el proceso de mi tesis.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y Facultad de Ciencias Químicas por permitirme realizar mis estudios y a la Fundación UANL por la beca otorgada para la realización de mi estancia de investigación. Su apoyo invaluable ha hecho posible mi educación y el logro de mis metas académicas.

Al Consejo Nacional de Ciencias, Humanidades y Tecnología (CONHACYT) y UANL por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil, en particular al Instituto de Química y al Laboratorio de Análisis de Trazas, por el permiso para realizar mi estancia de investigación. Gracias por ser parte fundamental de mi trayectoria educativa y profesional desde la maestría. Agradezco, especialmente, a mis compañeros,

Ana Laura Neumann, Gustavo Flores y Leandro Kolling por hacer este periodo más alegre.

A la Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Brasil, responsable por el inicio de mi trayectoria académica. Fue en esta institución donde di los primeros pasos en mi formación académica, y su influencia fue fundamental en el desarrollo de mi carrera. Aprecio profundamente la base sólida que esta universidad me proporcionó.

A mis compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, por hacer mi estancia en México más fácil y enriquecedora. Especialmente, a Pedro Quero Jiménez y Brando Alan Morales por su apoyo durante los años de estudio.

A todos mis amigos de Brasil, quiero expresar un agradecimiento profundo y emocionado. A pesar de la distancia geográfica, siempre hemos estado cerca en corazón y espíritu.

Y finalmente, a México. A pesar de las diferencias culturales, este país me ha acogido con los brazos abiertos y me ha brindado experiencias y aprendizajes invaluable.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis de doctorado a mí mismo, en reconocimiento a la dedicación, esfuerzo y perseverancia que he invertido en este arduo viaje académico. A lo largo de los años, he enfrentado desafíos, superado obstáculos y ampliado mis horizontes intelectuales. Esta tesis es un testimonio de mi compromiso con el conocimiento y mi pasión por la investigación. Agradezco a mi propia determinación y voluntad de seguir adelante, incluso cuando las dificultades parecían insuperables. Esta dedicatoria es un recordatorio de que, con dedicación y sacrificio, somos capaces de lograr lo que nos proponemos. Espero que este logro marque el comienzo de un futuro lleno de éxitos y contribuciones significativas en mi campo. A mí mismo, por nunca rendirme y por seguir persiguiendo mis sueños con determinación y pasión.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	8
3. Análisis crítico de la literatura	14
4. Aportación Científica.....	16
5. Hipótesis y Objetivos.....	17
5.1. Hipótesis	17
5.2. Objetivo general.....	17
6. Marco teórico	18
6.1. Espectroscopía atómica	18
6.1.1. Espectrometría de absorción atómica	18
6.1.2. Espectrometría de fluorescencia atómica	26
6.1.3. Técnicas de generación de vapor asociadas a espectroscopia atómica	27
6.1.4. Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente... ..	30
6.2. Métodos cromatográficos de análisis	31
6.3. Digestión por microondas.....	33
6.4. Determinación del carbono orgánico total.....	34
6.5. Métodos de extracción secuencial para análisis de fraccionamiento de metales en matrices ambientales sólidas	35
7. Metodología.....	38
7.1. Muestreo y preparación de las muestras de agua subterránea, suelo agrícola, plantas de frijol y frijol comercial	38
7.2. Materiales, equipos y reactivos	41
7.3. Metodologías de digestión ácida para suelo agrícola, planta de frijol y frijol comercial	41
7.4. Determinación de As, Cd, Hg, Pb y Sb	42
7.4.1. Agua de riego y suelo agrícola	42
7.4.2. Planta de frijol (raíces, tallos, hojas y granos) y frijol comercial.....	45
7.5. Caracterización fisicoquímica del agua de riego y suelo agrícola.....	47
7.6. Fraccionamiento de As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola	49
7.7. Análisis estadístico	50
7.8. Figuras de mérito del método analítico	50
7.9. Evaluación del riesgo ecológico.....	52
7.10. Factores de bioacumulación y translocación.....	55
7.11. Evaluación de riesgo a la salud humana.....	56
7.11.1. Ingesta diaria de arsénico por el consumo de agua	56

7.11.2. Riesgo no cancerígeno.....	56
7.11.3. Riesgo cancerígeno.....	57
7.12. Disposición de residuos.....	58
8. Resultados y discusión.....	59
8.1. Niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb en el agua subterránea y suelo agrícola.....	59
8.2. Extracción secuencial de As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola.....	66
8.3. Caracterización fisicoquímica del agua subterránea y suelo agrícola.....	73
8.3.1. Agua subterránea.....	76
8.3.2. Suelo agrícola.....	81
8.4. Análisis multivariantes aplicados al suelo agrícola.....	87
8.5. Riesgo Ecológico.....	94
8.6. Translocación y bioacumulación de As, Cd, Hg, Pb y Sb en plantas de frijol 100	
8.7. Riesgo a la salud humana por la exposición a As, Cd, Hg, Pb y Sb.....	109
8.7.1. Tasa ingestión diaria de As por el consumo de agua contaminada.....	109
8.7.2. Riesgo no cancerígeno y cancerígeno por la exposición a As, Cd, Hg, Pb y Sb por diferentes fuentes de contaminación.....	111
8.8. Niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb en frijol comercial.....	115
8.8.1. Estimación del consumo diario y semanal de elementos potencialmente tóxicos a partir del consumo de frijoles.....	121
8.8.2. Evaluación del riesgo a la salud a través del consumo de frijoles comerciales.....	123
9. Conclusiones.....	127
10. Referencias.....	128
11. Anexos.....	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática de enzimas involucradas en el estrés oxidativo en la planta <i>Phaseolus vulgaris</i> L.	6
Figura 2: Representación esquemática de un espectrómetro de absorción atómica de alta resolución con fuente continua.	23
Figura 3: Mapa de los sitios de muestreo.	39
Figura 4: Representación visual del porcentaje de As, Cd, Hg, Pb y Sb biodisponibles (FR1+FR2), así como la fracción oxidable y la fracción residual.	67
Figura 5: Dendograma para el análisis de conglomerados de los sitios de muestreo de acuerdo con las características fisicoquímicas del suelo.	88
Figura 6: Valores de los componentes principales (autovalores > 0.6).	91
Figura 7: Concentraciones de As, Sb, Pb, Hg y Cd en frijol comercial.	117
Figura A1: Gráfico de sedimentación de los componentes en el análisis de componente principal.	177
Figura A2: Porcentajes de distribución de a) As, b) Cd, c) Hg, d) Pb y e) Sb, en diferentes partes de la planta de frijol en las comunidades agrícolas de SJ, JL y DR.	179
Figura A3: Espectro resuelto en tiempo de Pb en las cercanías de la línea de 283 nm, con interferencia espectral de SiO.	180
Figura A4: Interferencia espectral sobre la señal analítica de Pb debido a la molécula diatómica SiO.	181
Figura A5: Espectro resuelto en tiempo de Pb en las proximidades de la línea de 283 nm, sin interferencia espectral de SiO.	182

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Coordenadas geográficas de los sitios de muestreo, códigos, población de las comunidades y sistema de agua de riego.	38
Tabla 2: Metodología de extracción secuencial para As, Cd, Hg, Pb y Sb.	49
Tabla 3: Niveles de elementos potencialmente tóxicos en el agua subterránea, suelo agrícola, límites máximos permisibles por normativas nacionales e internacionales y límites de detección y cuantificación.	60
Tabla 4: Resultados extracción secuencial para As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola.	68
Tabla 5: Resultados de la caracterización fisicoquímica del agua de riego.	74
Tabla 6: Resultados de la caracterización fisicoquímica del suelo agrícola.	75
Tabla 7: Coeficientes de correlación entre los 4 componentes principales y las variables evaluadas.	89
Tabla 8: Resultados de la evaluación de riesgo ecológico.	96
Tabla 9: Concentración de metales y metaloides en partes de la planta de frijol, factor de translocación y bioacumulación.	101
Tabla 10: Tasa de ingestión de As por el consumo de agua contaminada.	109
Tabla 11: Precisión y exactitud de la metodología empleada para elementos potencialmente tóxicos en muestras comerciales de frijoles. Valores certificados, valores encontrados y prueba t de Student.	116
Tabla 12: Ingesta semanal estimada de elementos potencialmente tóxicos para adultos y niños.	122
Tabla 13: Resultados de la evaluación de riesgo no cancerígeno y cancerígeno.	123
Tabla A1: Clasificación general de los métodos cromatográficos en columna.	162
Tabla A2: Parámetros instrumentales para la determinación de As and Hg utilizando HG-AFS and CV-AFS, respectivamente.	167
Tabla A3: Parámetros instrumentales para a determinación de Cd, Pb y Sb por ICP OES.	168
Tabla A4: Programa de calentamiento para determinación de Cd y Pb en suelo agrícola y las partes de la planta de frijol.	169
Tabla A5: Programa de calentamiento del horno de grafito para HG-GF AAS para la determinación de Sb en muestras de suelo agrícola.	170

Tabla A6: Programa de calentamiento del horno de grafito para la deposición de iridio en la plataforma de grafito.	171
Tabla A7: Parámetros instrumentales FAAS.	172
Tabla A8: Condiciones instrumentales para la determinación de aniones.	173
Tabla A9: Parámetros, unidades y valores utilizados en la evaluación de riesgo.	174
Tabla A10: Parámetros de mérito analítico para determinación de As, Cd, Hg, Pb y Sb para el agua y suelo agrícola.	175
Tabla A11: Parámetros analíticos para la determinación de aniones en el agua y suelo.	176
Tabla A12: Correlaciones de Pearson de metales y metaloides y parámetros fisicoquímicos seleccionados en suelos agrícolas.	178
Tabla A13: Riesgo no cancerígeno adultos.	183
Tabla A14: Riesgo no cancerígeno niños.	186
Tabla A15: Riesgo cancerígeno adultos.	189
Tabla A16: Riesgo cancerígeno niños.	191
Tabla A17: Elementos potencialmente tóxicos en frijol comercial.	193

ABREVIATURAS

[As]: Concentración de arsénico

AAS: Espectrometría de absorción atómica

ABNT: *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (por sus siglas em portugués)

ABS: Factor de absorción dérmica (ABS, por sus siglas en inglés)

ADD: Dosis diaria promedio (ADD, por sus siglas en inglés)

AES: Espectrometría de emisión atómica (AES, por sus siglas en inglés)

AF: Factor de adherencia cutánea (AF, por sus siglas en inglés)

AFS: Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS, por sus siglas en inglés)

ANVISA: Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria (por sus siglas en portugués)

APX: Ascorbato peroxidasa

AT: Tiempo promedio (AT, por sus siglas en inglés)

ATSDR: Agencia Americana para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés)

BAF: Factor de bioacumulación (BAF, por sus siglas en inglés)

BLL: Niveles de Pb en la sangre (BLL, por sus siglas en inglés)

BW: Peso corporal (BW, por sigla en inglés)

C: Concentración

CA: Análisis de conglomerados (CA, por sus siglas en inglés)

CanR: Riesgo cancerígeno

CAT: Catalasa

CCD: Dispositivo de carga acoplada (CCD, por sus siglas en inglés)

CDI: Exposición crónica por la ingesta diaria (CDI, por sus siglas en inglés)

CE: Conductividad eléctrica

C_f: Factor de contaminación (C_f, por sus siglas en inglés)

CF: Factor de conversión (CF, por sus siglas en inglés)

CGTRQ: Centro de Gestión y Tratamiento de Residuos Químicos del Instituto de Química de la *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (UFRGS)

CI: Carbono inorgánico

CONSEMA: *Conselho Estadual do Meio Ambiente* (por sus siglas em portugués)

CP: Componente principal

CR: Comunidad agrícola Cerritos

CRM: Material de referencia certificado (CRM, por sus siglas en inglés)

CSF: Factor de pendiente de cáncer (CSF, por sus siglas en inglés)

CT: Carbono total

CV: Vapor frío (CV, por sus siglas en inglés)

CV-AFS: Espectrometría de fluorescencia atómica por generación de vapor frío (CV-AFS)

CVG: Generación química de vapor (CVG, por sus siglas en inglés)

DAIR: Tasa de inhalación diaria de aire (DAIR, por sus siglas en inglés)

DC_{dw}: Tasa diaria de consumo por persona de agua potable

DDI_{As}: Ingesta dietética diaria de arsénico

DMA: Ácido dimetilarsínico

DO_x: Oxígeno disuelto

DR: Comunidad agrícola Derramadero

DTPA: Ácido dietilentriamina pentaacético (DTPA, por sus siglas en inglés)

ED: Duración de la exposición (ED, por sus siglas en inglés)

EDI: Ingesta diaria estimada (EDI, por sus siglas en inglés)

E_f: Factor de enriquecimiento (E_f, por sus siglas en inglés)

EF: Frecuencia de exposición (EF, por sus siglas en inglés)

Er: Factor de riesgo ecológico (Er, por sus siglas en inglés)

ES: Comunidad agrícola El Sauz

EWI: Ingesta semanal estimada (EWI, por sus siglas en inglés)

F1F2M: Suma das fracciones 1 y 2 de la extracción secuencial (M, metal o metaloide)

FAAS: Espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, por sus siglas en inglés)

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés)

FE: Relación de exposición dérmica (FE, por sus siglas en inglés)

FEPAM: *Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul* (por sus siglas em português)

FM: Frijol comercial de la variedad flor de mayo

FR: Fracciones químicas

FSPO: Fracción de partículas del suelo en el aire (FSPO, por sus siglas en inglés)

GF AAS: Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GF AAS, por sus siglas en inglés)

GPX: Peroxidasa glutatión

HG: Generación de hidruros (HG, por sus siglas en inglés)

HG-AAS: Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS, por sus siglas en inglés)

HG-AFS: Espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS, por sus siglas en inglés)

HG-FAAS: Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros en llama (HG-FAAS, por sus siglas en inglés)

HG-GF AAS: Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito con generación de hidruros (HG-GF AAS, por sus siglas en inglés)

HI: Índice de peligro (HI, por sus siglas en inglés)

HPLC-CV-AFS: Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de fluorescencia atómica por generación de vapor frío (HPLC-CV-AFS, por sus siglas en inglés)

HQ: Cociente de peligro (HQ, por sus siglas en inglés)

HR-CS AAS: Espectrometría de absorción atómica de alta resolución (HR-CS AAS, por sus siglas en inglés)

HR-CS GF AAS: Espectrometría de absorción de alta resolución en horno de grafito (HR-CS GF AAS, por sus siglas en inglés)

IC-HG-AFS: Espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros acoplada a cromatografía de iones (IC-HG-AFS, por sus siglas en inglés)

ICP OES: Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES, por sus siglas en inglés)

I_{geo} : Índice de geoacumulación (I_{geo} , por sus siglas en inglés)

INEGI: Instituto Nacional de Estadística y Geografía

IR_s : Tasa de ingesta de suelo (IR_s , por sus siglas en inglés)

IR_w : Tasa de ingesta de agua por (IR_w , sus siglas en inglés)

JL: Comunidad agrícola Joya de Luna

LOD: Límite de detección (LOD, por sus siglas en inglés)

LOQ: Límite de cuantificación (LOQ, por sus siglas en inglés)

LS AAS: Espectrometría de absorción atómica con fuente de línea (LS AAS, por sus siglas en inglés)

LSBC: Corrección de fondo por mínimos cuadrados (LSBC, por sus siglas en inglés)

MEC: Células micronucleadas exfoliadas (MEC, por sus siglas en inglés)

MMA: Ácido monometilarsónico

m_o : Masa característica

N: Frijol comercial de la variedad negro

NE: No evaluado

NOM: Norma Oficial Mexicana

OMS: Organización Mundial de la Salud

P: Frijol comercial de la variedad pinto

PCA: Análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés)

PERI: Riesgo ecológico potencial (PERI, por sus siglas en inglés)

PIAF: Fracción de retención de partículas inhaladas en el aire (PIAF, por sus siglas en inglés)

PLI: Índice de carga de contaminación (PLI, por sus siglas en inglés)

PM₁₀: Partículas de material suspendido menores a 10 micrómetros (PM₁₀, por sus siglas en inglés)

POD: Guayacol peroxidasa

POX: Peroxidasa

PR: Frijol comercial de la variedad peruano

PTE: Elementos potencialmente tóxicos (por sus siglas en inglés)

PTWI: Ingesta semanal tolerable provisional (PTWI, por sus siglas en inglés)

QTA: Atomizadores de tubo de cuarzo (QTA, por sus siglas en inglés)

R²: Coeficiente de determinación

R_d: Dosis de referencia crónica

ROS: Especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés),

RSD: Desviación estándar relativa (RSD, por sus siglas en inglés)

SA: Área de superficie de piel expuesta (SA, por sus siglas en inglés)

SEPs: Procedimientos de extracción secuencial (SPs, por sus siglas en inglés)

SJ: Comunidad agrícola San José

SLP: San Luis Potosí

SOD: Superóxido dismutasa

SP: Comunidad agrícola San Pedro de los Hernández

SSA: Secretaria de Salud

STPF: Horno de plataforma de temperatura estabilizada (STPF, por sus siglas en inglés)

TCanR: Riesgo cancerígeno total

TC_{As}: Contenido total de arsénico

TDI: Ingesta diaria tolerable (TDI, por sus siglas en inglés)

TF: Factor de translocación (TF, por sus siglas en inglés)

TOC: Carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés)

TP: Comunidad agrícola Tepetate

T_r: Factor de respuesta tóxica (T_r, por sus siglas en inglés)

UAs: Concentración de As en la urina

USEPA: Agencia Americana de Protección Ambiental (USEPA, por sus siglas en inglés)

1. Introducción

Un gran riesgo de contaminación al medio ambiente como el agua subterránea, el suelo y los cultivos agrícolas ocurre en regiones mineras que reportan elevadas concentraciones de metales y metaloides, tal es el caso de la zona que comprende el acuífero Cerritos-Villa Juárez. El acuífero Cerritos-Villa Juárez está ubicado en el estado de San Luis Potosí (SLP), geográficamente, el área se encuentra entre los paralelos 22° 05' y 22° 56' de latitud norte y entre los meridianos 100° 07' y 100° 28' de longitud oeste, cubriendo una superficie de 2,039 km² de la porción central del estado. Debido a su gran extensión, el acuífero comprende parte de los municipios de Guadalcázar, Cerritos y Villa Juárez y pequeñas porciones de San Nicolás Tolentino y Río Verde en donde el 66.7 % del agua que se extrae es para uso agrícola, la cual es una actividad con un impacto económico significativo ya que la mayor parte de los ingresos de la región dependen de la misma (CONAGUA, 2020).

La minería es una de las actividades económicas más antiguas en México desde el Periodo Colonial (1564-1810) (Quintanilla-Villanueva *et al.*, 2020), e importante para la economía del país (Fernández-Macías *et al.*, 2020). El estado de SLP ha sido uno de los principales productores de Ag, Au, Cu, Pb y Zn en todo el mundo por más de 450 años (Fernández-Macías *et al.*, 2020). Guaxcamá es una mina abandonada ubicada a 12 km al sur de Villa Juárez. Este es un yacimiento de minerales de azufre, entre ellos cinabrio (HgS) y arsenopirita (FeAsS). Esta mina fue una de las principales productoras de azufre que fue cerrada temporalmente en el año de 1912 a causa de la Revolución Mexicana, y el cierre definitivo se dio en 1972. Así la actividad minera realizada en esta zona podría representar una de las principales fuentes antropogénicas de contaminación por Sb y Hg (Quintanilla-Villanueva *et al.*, 2020; Levresse *et al.*, 2012), responsable por la acumulación de Cd en el medio ambiente (Tefera *et al.*, 2021) y, de la contaminación debida a As y Pb en los pasivos mineros (Fernández-Macías *et al.*, 2020). La presencia del As, Cd, Hg, Pb y Sb en el agua y suelo en regiones mineras de México ha sido reportada en la literatura, demostrando los efectos de estos metales y metaloides en el medio ambiente como, por ejemplo: absorción, bioacumulación y la translocación de estos elementos hacia los cultivos que se siembran en suelos contaminados (Fernández-Macías *et al.*, 2020; Tefera *et al.*, 2021; Osuna-Martínez *et al.*, 2021; Rosas-Castor *et al.*, 2014). Sin embargo, las condiciones fisicoquímicas del suelo agrícola pueden modificar

la fitodisponibilidad de los nutrientes y contaminantes presentes en el sistema de raíces de las plantas.

El As es un metaloide que se encuentra en muchos minerales, combinado con azufre y oxígeno, por ejemplo, arsenolita (As_2O_3), rejalgar (As_2S_2) y oropimente (As_2S_3) (Liu *et al.*, 2021). Una de las principales fuentes de exposición de As es a través de la ingesta de agua (Samiee *et al.*, 2019). En el municipio de Matehuala, en SLP, la concentración de As reportada por Osuna-Martínez *et al.*, (2021) para el agua superficial fue de hasta 8,684 $\mu\text{g L}^{-1}$, agua subterránea hasta 16,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ y suelo hasta de 27,945 $\mu\text{g g}^{-1}$. El As está clasificado, según la Agencia Internacional del Cáncer, como cancerígeno del grupo 1, para los humanos y la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR-USA, por sus siglas en inglés) lo considera neurotóxico, genotóxico, embriotóxico (ATSDR, 2009). La toxicidad del As depende de su estado de oxidación, estructura química y solubilidad en los sistemas biológicos (Zmozinski *et al.*, 2015).

El Cd es un elemento natural de la corteza terrestre en concentraciones en un rango de 0.1-0.3 mg kg^{-1} (Rzętała, 2016). En el suelo, el Cd se encuentra en concentraciones de 0.01-1.0 mg kg^{-1} con una media mundial de 0.36 mg kg^{-1} (Kubier *et al.*, 2019). Suele encontrarse como mineral, principalmente la greenockita (CdS) o combinado con otros elementos como el oxígeno (O) y cloro (Cl), en la forma de óxido o cloruro (ATSDR, 2008). Es uno de los metales más dispersos en el suelo utilizado para agricultura, debido al uso de fertilizantes fosfatados (ATSDR, 2008), lo que ocasiona problemas en la productividad agrícola y también en la salud de los consumidores de alimentos con suelos contaminados por este metal. Martínez-Toledo *et al.*, (2021) reportaron Cd total en el suelo de Cerro de San Pedro y Villa de Paz, SLP, en un rango de 12-117.9 mg kg^{-1} y 12.0-368.7 mg kg^{-1} , respectivamente. La ATSDR clasificó ese metal como la séptima sustancia más peligrosa. Una vez asimilado en el organismo, el Cd entra en el flujo sanguíneo y afecta los procesos histológicos y metabólicos, altera el equilibrio de enzimas oxidantes y antioxidantes generando lesión en el hígado (Samiee *et al.*, 2019).

El Hg es un metal ampliamente distribuido en el medio ambiente, siendo liberado en el aire cuando se explotan depósitos mineros, se queman desechos y carbón, como resultado de la descomposición normal de los minerales en las rocas, como el cinabrio (HgS) y por la actividad volcánica (ATSDR, 2022). Este metal existe de diversas formas químicas, como el Hg metálico, inorgánico y orgánico. El Hg se encuentra de forma natural en el medio ambiente, en el suelo en niveles de concentración de 0.01-0.20 mg

kg⁻¹ (Quintanilla-Villanueva *et al.*, 2020). El Hg ha sido detectado en el suelo del municipio de Cedral, SLP, por Morton-Bermea *et al.*, (2015), donde reportaron concentraciones en un rango de 0.9-55.8 mg kg⁻¹. Las concentraciones, en el agua y suelo reportadas por Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) en Villa Hidalgo, SLP, estaban en un rango de 0.08-0.368 en µg L⁻¹ y 0.34-41.76 mg kg⁻¹, respectivamente. La alta exposición a Hg inorgánico y metilmercurio (CH₃Hg⁺), puede provocar daños en el tracto gastrointestinal, en el sistema nervioso y riñones. Tanto el Hg inorgánico como el orgánico se absorben a través del tracto gastrointestinal (ATSDR, 2022).

El Pb también es un elemento que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, principalmente como el mineral de galena (PbS) y, en menor medida, como anglesita (PbSO₄) y cerusita (PbCO₃) (ATSDR, 2019). Puede existir en los estados de oxidación 0, +2 y +4. Este elemento es altamente tóxico, sin funciones biológicas conocidas en vertebrados (diferentemente de metales como Ca, K, Na, Fe, Cu, Zn, Mn y Co que son responsables por importantes funciones intracelulares como coagulación de la sangre, actividades en el sistema nervioso, regulación de la cantidad del agua, reacciones enzimáticas, crecimiento de huesos y tejidos). En los humanos, el Pb actúa como un sustituto del Ca (importante para las funciones intracelulares, por ejemplo, impulsos nerviosos y la división celular) (Fuchs *et al.*, 2021; Zoroddu *et al.*, 2019). Por ser ampliamente utilizado como materia prima en la producción industrial (fabricación de baterías, plásticos, vajillas, vidrio cerámico y productos de pintura) (ATSDR, 2019), los efectos del Pb deben ser investigados, ya que la exposición prolongada de los seres humanos este metal ocasiona saturnismo (conjunto de síntomas derivados de la intoxicación crónica por Pb). En el suelo, típicamente, la concentración natural de Pb varía de 15 a 20 µg g⁻¹ (ATSDR, 2020). Este metal pesado ha sido detectado en el estado de SLP, por Razo *et al.*, (2004), en el suelo del municipio de Villa de la Paz-Matehuala en concentraciones de 31–3,450 mg kg⁻¹ como también en el suelo de cuatro municipios de SLP (Cerro de San Pedro, Charcas, Cedral y Villa de la Paz) por Fernández-Macías *et al.*, (2020), encontrando valores de concentración en un rango de 42.07-18,537.3 mg kg⁻¹ para los municipios del estudio.

El Sb es un elemento natural encontrado en la corteza terrestre, agua y suelo, en niveles de 0-31 mg kg⁻¹, <0.1 µg L⁻¹ y 0.3-10 mg kg⁻¹, respectivamente. Generalmente, está en fases minerales de sulfuro como la estibina (Sb₂S₃) pero también se encuentra en la forma de óxidos y sus derivados. En el municipio de Real Catorce, en SLP, Levresse *et*

al., (2012) reportaron Sb en sedimentos de residuos de la minería y agua subterránea con valores en un rango de 6,563-13,743 mg kg⁻¹ y 0.7-2.2 mg L⁻¹, respectivamente. Siendo un elemento genotóxico, puede causar trastornos metabólicos que conducen a graves problemas de salud como cáncer, fuerte efecto irritante de la mucosa intestinal, vómito y diarrea (Park *et al.*, 2021).

El agua subterránea es especialmente importante para México porque contribuye con 37 % del agua total del país y su uso en el sector agrícola ocupa 20,500 mm³ año⁻¹ (Esteller *et al.*, 2012). En el estado SLP, el sector agrícola es el principal usuario del agua del acuífero Cerrito-Villa Juárez (CONAMA, 2020). Por esta razón resulta importante el estudio de contaminantes prioritarios, como el As, Cd, Hg, Pb y Sb, aún más que recientes estudios en el agua subterránea reportaron la elevada concentración de As (>150 µg L⁻¹) en el municipio de Matehuala (Osuna-Martínez *et al.*, 2021) y Sb (>1600 µg L⁻¹) en el municipio de Real Catorce (Levresse *et al.*, 2012), ambos en SLP, superando los límites permisibles por la Secretaria de Salud de México en agua potable, NOM-201-SSA1-2015 (SSA, 2015) de As de 10 µg L⁻¹ y Sb de 5 µg L⁻¹. En el estudio de Levresse *et al.*, (2012), en Real Catorce, SLP, se reportaron concentraciones de Pb de 0.1-1.0 µg L⁻¹ y el Cd se quedó por debajo del LOD. La NOM-201-SSA1-2015 (SSA, 2015) establece límites máximos de 10 y 3 µg L⁻¹ para el Pb y Cd, respectivamente. Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) reportaron concentraciones de Hg en la zona minera de Villa Hidalgo en SLP, en el agua subterránea, en µg L⁻¹, en un rango, de 0.08-0.368. La NOM-201SSA1-2015 (SSA, 2015), establece el límite máximo permisible de Hg en agua potable de 1 µg L⁻¹.

Por otro lado, la evaluación del grado de contaminación del suelo por metales y metaloides es fundamental para el estado de SLP. Las elevadas concentraciones de As, Cd y Pb en los municipios Cerro de San Pedro y Villa de la Paz (Fernández-Macías *et al.*, 2020) superan los valores máximos permitidos por la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2007, que establece las concentraciones permitidas para As, Cd y Pb en suelo de uso agrícola de 22 mg kg⁻¹, 37 mg kg⁻¹, 400 mg kg⁻¹, respectivamente (SEMARNAT, 2007). Mientras que la concentración del Hg en muestras de suelo en el municipio de Cedral, SLP, superó el valor máximo permitido de 23 mg kg⁻¹ por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2007 para Hg en suelo agrícola.

Dado el problema de contaminación de agua y suelo en zonas con actividad minera, resulta importante evaluar además la calidad de los productos agrícolas. Los vegetales son importantes para la dieta humana, porque presentan minerales esenciales como Fe,

K, P, S, Zn, Cu, Se Mg, Ca, y nutrientes, como vitaminas del complejo B, proteínas, carbohidratos y fibras. Sin embargo, la bioacumulación de metales a través del riego con agua contaminada se ha convertido en un grave problema para los consumidores, porque pueden generar daños en la salud humana (Kumar *et al.*, 2019) y también porque los vegetales cultivados en suelos contaminados con PTE son fuentes directas de estos elementos en la cadena alimentaria a través del consumo humano (Ibrahim *et al.*, 2017) aún más, porque compromete el crecimiento y la calidad del cultivo agrícola (Li *et al.*, 2010).

Con respecto al cultivo de frijol (*Phaseolus vulgaris* L.), esta planta pertenece a la familia *Fabaceae* (Hammami *et al.*, 2022). Esta leguminosa es la base de la alimentación de muchos países, especialmente de América Latina y del Sudeste de África (Castro-Guerrero *et al.*, 2016), así mismo, es la leguminosa de grano alimenticio más producida y consumida en todo el mundo con un valor de mercado superior a las demás hortalizas. Esta leguminosa es uno de los constituyentes más importantes de la dieta humana, debido a sus características nutricionales, que incluyen proteína (22.06–32.63 %), fibra (29.32–46.77 %), almidón resistente (9.16–18.09 %), y lípidos (1.05–2.83 %) (Corzo-Ríos *et al.*, 2020). En 2019, el frijol común se sembró en el mundo sobre 33,066,183 ha con rendimientos alcanzables de 8,740 kg ha⁻¹ (Hammami *et al.*, 2022). En México, la cosecha de frijol común superó un millón doscientas mil toneladas en 2021, asegurando al país el séptimo lugar en exportaciones globales de frijoles, alcanzando aproximadamente 750 millones de dólares este año. El frijol (*Phaseolus vulgaris* L) es cultivado en 31 estados de México, siendo los principales productores: Zacatecas (35 %) ubicado en el centro-norte de México, Sinaloa (12 %) y Durango (10 %) ubicados en el noroeste de México, según informes del gobierno mexicano (SADR, 2022). Además de destacarse como uno de los principales productores mundiales, el país tiene un elevado consumo de esta legumbre, con una tasa de consumo per cápita anual de 9.9 kg (SAGARPA, 2017).

Los estudios sobre la concentración de metales y metaloides en cultivos de frijol aún son escasos. Sin embargo, plantas de *Phaseolus vulgaris* L. cultivadas en suelos contaminados con metales y metaloides presentan una reducción en su crecimiento debido a cambios en sus actividades fisiológicas y bioquímicas. Las plantas desarrollaron un complejo sistema de defensa enzimática contra los efectos del estrés inducido por metales y metaloides, como As, Cd, Hg, Pb y Sb. Las principales enzimas que participan

en este sistema de defensa incluyen superóxido dismutasa (SOD), peroxidasa (POX), guayacol peroxidasa (POD), catalasa (CAT), ascorbato peroxidasa (APX) y peroxidasa glutatión (GPX) (Sasi *et al.*, 2019; Khalil *et al.*, 2021). Estas enzimas son fundamentales, catalizando o participando directamente en la generación de las especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), como radicales superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), radicales hidroxilos ($\cdot OH$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno singlete (1O_2), siendo estas especies mayoritariamente generadas en los cloroplastos, mitocondrias, peroxisomas, membrana plasmática y pared celular (Hasanuzzaman *et al.*, 2020). En las plantas, la enzima SOD está directamente relacionada con el estrés oxidativo, iniciando la primera línea de defensa al convertir el $O_2^{\cdot-}$ en H_2O_2 . Este H_2O_2 generado puede ser posteriormente convertido en H_2O por las enzimas CAT, APX y GPX (Hasanuzzaman *et al.*, 2020). La **Figura 1** muestra una representación esquemática de algunas enzimas involucradas en el estrés oxidativo en la planta *Phaseolus vulgaris* L.

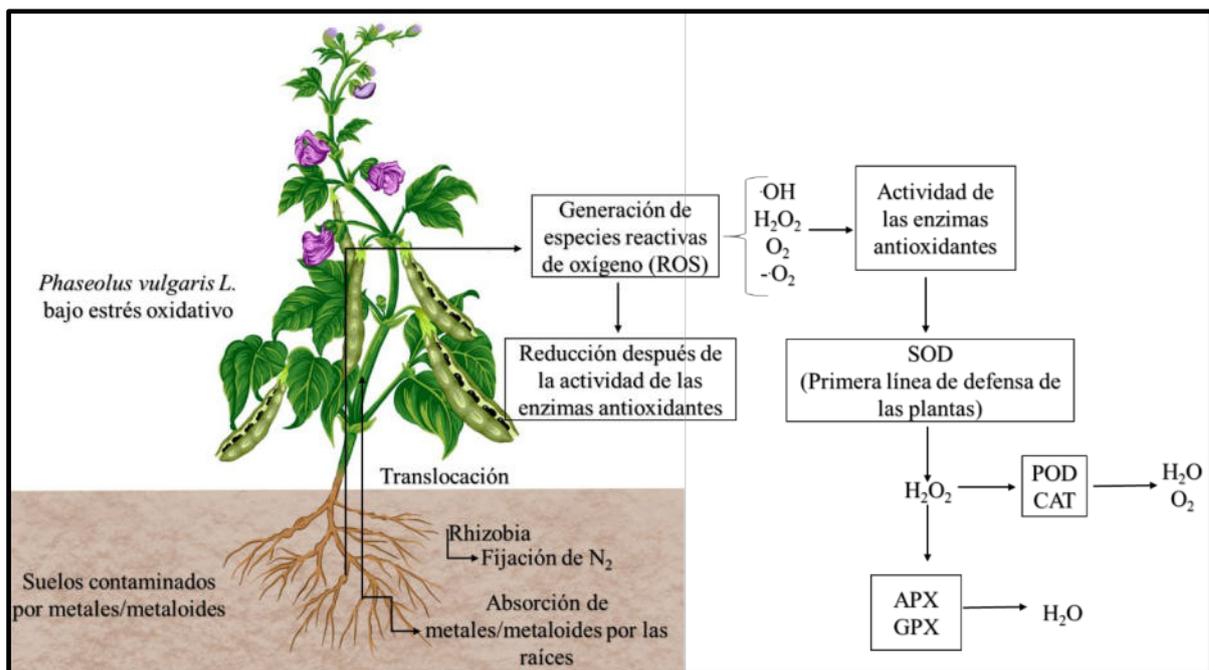


Figura 1: Representación esquemática de enzimas involucradas en el estrés oxidativo.

Hay estudios que informan sobre los efectos de la concentración de metales y metaloides en plantas de frijol. Por ejemplo, la toxicidad de Cd es frecuentemente asociada con una reducción en el crecimiento (Bahmani *et al.*, 2020). Asimismo, la presencia de concentraciones elevadas de Hg en el suelo, generalmente alrededor de 20 mg kg^{-1} de Hg, ha resultado en una disminución del crecimiento de los brotes, clorosis foliar y necrosis en los bordes y puntas de las hojas (Lima *et al.*, 2019). Respecto al Pb,

se ha identificado que *Phaseolus vulgaris* L. actúa como hiperacumulador en el sistema radicular, según estudios previos (Eid *et al.*, 2020). Adicionalmente, investigaciones sobre los efectos del As en el crecimiento de las plantas han revelado síntomas desde la inhibición del crecimiento de las raíces hasta la muerte después de la exposición (Caporale *et al.*, 2013).

En este contexto, el propósito fundamental de la investigación es llevar a cabo la determinación de las concentraciones de As, Cd, Hg, Pb y Sb en agua y suelo, con especial énfasis en analizar la translocación de estos metales y metaloides en los cultivos de frijol de la región situada en la zona del acuífero Cerritos-Villa Juárez, en el estado de San Luis Potosí. Paralelamente, se busca evaluar el riesgo potencial para la salud asociado al consumo de agua contaminada, ingesta, contacto dérmico e inhalación de partículas de suelos y, además a través del consumo de frijoles que podrían estar contaminados debido a la exposición del cultivo a metales y metaloides presentes en el suelo. Este enfoque integral permitirá comprender mejor las implicaciones para la salud humana derivadas del consumo de frijol cultivado en la mencionada región, contribuyendo así a la toma de decisiones informadas en materia de seguridad alimentaria y contaminación ambiental.

2. Antecedentes

Shams *et al.*, (2020) evaluaron las concentraciones de As, Cd y Cr en el agua subterránea y los riesgos asociados para la salud humana en zonas alrededor de las minas de Joghatai, Irán. Las 26 muestras de 13 áreas rurales cerca de las minas fueron recolectadas para su posterior análisis por espectrometría de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés). Las concentraciones, en $\mu\text{g L}^{-1}$, reportadas para As, Cd y Cr en el agua subterránea de las áreas de estudio fueron 15.2-22.0, 0.3-1.8 y 19.4-180.6, respectivamente. A partir de los resultados en las 13 áreas rurales fueron usadas para evaluar la exposición crónica por la ingesta diaria (CDI, por sus siglas en inglés) en adultos y niños por vía oral y dérmica. La vía de exposición más importante para los metales en aguas subterráneas ocurre a través de la vía de ingestión. Los valores de riesgo carcinogénico (CanR) por vía oral de As y Cr en el agua potable para los niños de las zonas de estudio estuvieron por encima del límite de 1×10^{-4} de la guía de evaluación de riesgos de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), siendo este calculado como el producto de CDI x CSF, donde CSF representa el factor relacionado al riesgo de cáncer que es 1.5, 6.1 y 0.5 $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ para As, Cd y Cr, respectivamente.

Rivera-Rodríguez *et al.*, (2019) evaluaron la calidad del agua subterránea del acuífero Apan en el estado Hidalgo, que es una región minera en México. Los autores analizaron variables relacionadas con los procesos de mineralización, antecedentes geogénicos y la contaminación antropogénica, como materia orgánica e indicadores microbianos. La determinación de los metales Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn fue por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, por sus siglas en inglés) y la concentración de los metales se presentó en el siguiente orden: Mn > Fe > Al > Ni > Cr > Pb > Cd > Cu con concentraciones en $\mu\text{g L}^{-1}$ de 5145 ± 730 , 395 ± 213 , 253 ± 34 , 50.5 ± 2 , 31 ± 7 , 28 ± 26 , 12.5 ± 1 y 11 ± 8 , respectivamente. Aunque los autores no proporcionaron los límites de detección (LOD), señalaron que no se detectó arsénico (As) tampoco zinc (Zn) en ninguna de las muestras. Esta observación es notable, dado que el arsénico es un contaminante comúnmente reportado en el agua subterránea de esta región de estudio.

Gamiño-Gutiérrez *et al.*, (2013) evaluaron la contaminación por As y Pb en suelo urbano y su efecto en la salud de los niños, en Villa de la Paz, SLP, México, un histórico sitio minero con actividades durante más de 200 años. Se recolectaron muestras de suelo en áreas urbanas, patios escolares y jardines de casas. Las muestras fueron digeridas con

HNO₃ 25 % y HCl 10 % en un sistema de extracción por microondas. La determinación de Pb se llevó a cabo por FAAS y el As por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS, por sus siglas en inglés). Las concentraciones en las muestras de suelos, en mg kg⁻¹, obtenidas para As fueron reportadas en un rango de 212-16,595 y el Pb de 37-16,991. El monitoreo de exposición y efecto en los niños fue a través de los biomarcadores: niveles de Pb en la sangre (BLL, por sus siglas en inglés), concentración de As en la orina (UAs) y células exfoliadas bucales (MEC). La concentración de Pb en la sangre estuvo en el rango de 2.0-21.85 µg dL⁻¹, el As en la orina en 5.4-283.4 µg g⁻¹ creatinina y las células micronucleadas exfoliadas en 0-3.2 MEC 1000⁻¹ células⁻¹. La NOM-199-SSA1-2000 establece el límite de Pb en la sangre de 10 µg dL⁻¹ y los valores basales para UAs y MEC fueron propuestos por Bonassi *et al.*, (2011) ambos en 1.7 µg g⁻¹ creatinina⁻¹ y MEC 1000⁻¹ células⁻¹, respectivamente. Con este estudio se confirmó el riesgo para la salud de la población infantil expuesto a suelos contaminados con As y Pb por residuos mineros.

Pérez-Vázquez *et al.*, (2016) determinaron As, Cd, Hg y Pb en el suelo de cuatro zonas de SLP, Santa María Picula, Cuatlamayan, ciudad de San Luis Potosí y Mezquitic y, también, realizaron un estudio de evaluación de riesgos para la salud humana. Las muestras de suelo fueron digeridas con HNO₃ 25 % utilizando un sistema de digestión asistido por microondas. La determinación de Cd y Pb fue por FAAS en cuanto la determinación del As y Hg fue por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros en llama (HG-FAAS). Las concentraciones fueron reportadas, en mg kg⁻¹ en las cuatro zonas en un rango de 1.00-263, 1.01-16.9, 0.06-2.34 y 25.3-432 para As, Cd, Hg y Pb, respectivamente. El riesgo no cancerígeno de los metales estudiados se estimó de acuerdo con los métodos descritos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para la evaluación de riesgos para la salud (USEPA). De acuerdo con los resultados la contribución media de la ingestión de As fue aproximadamente 88 % de los valores medios totales de la dosis diaria promedio para las cuatro áreas (específicamente, 88.0, 87.9, 87.9, 88.3 % para Santa María Picula, Cuatlamayan, ciudad de San Luis Potosí y Mezquitic, respectivamente), mientras que la contribución dérmica es solo 12 % para las cuatro áreas (12.0, 12.1, 12.1, 11.7 % para las áreas, Santa María Picula, Cuatlamayan, ciudad de San Luis Potosí y Mezquitic, respectivamente). Concluyeron, entonces, que la exposición al suelo contaminado de estos sitios puede representar un riesgo no cancerígeno para las poblaciones infantiles que viven en las áreas estudiadas.

Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) evaluaron por primera vez los riesgos para la salud humana relacionados con Hg en siete localidades de la zona minera de Villa Hidalgo en SLP, México. El contenido total de Hg se analizó en muestras de agua subterránea y suelo. Además, en el suelo, se llevó a cabo el fraccionamiento del Hg utilizando el método de extracción secuencial, y se investigó la especiación del mercurio en formas Hg^{2+} y CH_3Hg^+ , tanto inorgánica como orgánica, respectivamente. La determinación del Hg total en el agua, las muestras de suelo (digeridas con HNO_3 al 65 %, HCl al 37 % y H_2O_2 al 30 %) y la fracción de suelo extraíble en agua fueron analizadas mediante espectrometría de fluorescencia atómica por generación de vapor frío (CV-AFS). La especiación de Hg en el suelo para el Hg inorgánico Hg^{2+} y orgánico CH_3Hg^+ fue a través de cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de fluorescencia atómica por generación de vapor frío (HPLC-CV-AFS, por sus siglas en inglés). La concentración total de Hg en agua estaba en un rango de $0.08\text{-}0.368 \mu\text{g L}^{-1}$ para las siete localidades. Para el suelo, los resultados reportados, en mg kg^{-1} , en un rango de $0.34\text{-}41.76$. El análisis de especiación de Hg mostró que la especie de Hg inorgánico, Hg^{2+} , fue la forma dominante en los suelos, con concentración en un rango de $142\text{-}1841 \mu\text{g kg}^{-1}$. Sobre los riesgos a la salud humana, se observó que la vía más importante de riesgo a la salud por la presencia de Hg podría estar relacionadas con la ingesta de partículas del suelo seguida del agua. Mediante el cálculo del índice de riesgo, se observó un riesgo significativo no cancerígeno de exposición al Hg a través del suelo y el agua para los niños de Villa Hidalgo, SLP.

En cuanto a estudios sobre la bioacumulación y translocación, Zhuang *et al.*, (2009) evaluaron la concentración de Cu, Zn, Pb y Cd en el suelo y diversos vegetales (*Brassica juncea*, *Nelumbo nucifera*, *Colocasia esculenta*, *Ipomoea batatas*, *Daucus carota*, *Momordica charantia*) y los riesgos para la salud humana asociados al consumo de estos alimentos en cuatro poblados (Zhongxin, Fandong, Liangqiao y Shangba) cercanos a la mina Dabaoshan, provincia de Guangdong, en el sur de China. Los metales fueron extraídos de las muestras de suelo con ácido dietilentriamina pentaacético (DTPA) para la evaluación de la fracción extraíble, las muestras de suelo digeridas con una mezcla de HNO_3 , HClO_4 y HF concentrados y los vegetales con HNO_3 y HClO_4 en una proporción 5:1 para la determinación del contenido total. Los metales fueron analizados en extractos de DTPA y digeridos ácidos de suelos y plantas mediante FAAS, mientras que Pb y Cd en vegetales fueron determinadas usando espectrometría de absorción atómica en horno

de grafito (GF AAS, por sus siglas en inglés). Las concentraciones totales de Cu, Zn, Pb y Cd, en mg kg^{-1} , para suelos estuvieron en un rango de 213-703, 234-1100, 130-386 y 1.6-5.5, respectivamente. Entre los vegetales analizados se encuentra el *Phaseolus vulgaris* L. con concentraciones base a peso fresco para Cu, Zn, Pb y Cd, en mg kg^{-1} , 0.98 ± 0.24 , 7.71 ± 0.62 , 0.12 ± 0.01 y 0.02 ± 0.00 , respectivamente. La ingesta dietética estimada fue basada en estudios anteriores que reportaron valores de $274 \mu\text{g día}^{-1}$ de metales. Al comparar la ingesta dietética estimada y los cocientes de riesgo para el Pb y el Cd, se determinó la existencia del riesgo potencial para la salud de los habitantes a través del consumo de cultivos contaminados.

Rosas-Castor *et al.*, (2014) evaluaron la contribución de los parámetros químicos del suelo en la acumulación y traslocación de As en el cultivo de maíz en tres sitios cercanos al área minera de Villa de la Paz en SLP. Muestras de suelo, agua de riego y maíz se recolectaron en dos zonas de Matehuala y en una zona del municipio de Villa de Ramos. En este estudio, la concentración total de As y su especiación se llevaron a cabo utilizando espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS, por sus siglas en inglés) e espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros acoplada a cromatografía de iones (IC-HG-AFS, por sus siglas en inglés), respectivamente. En las áreas de Matehuala, se identificaron las concentraciones más elevadas de As total en el cultivo de maíz. En el agua de riego, se registró una concentración de $1,408.6 \pm 69.2 \mu\text{g L}^{-1}$. Por su parte, en las muestras de suelo digerido, la concentración fue de $43.68 \pm 4.79 \text{ mg kg}^{-1}$. En cuanto a las partes de la planta de maíz, los niveles más altos de As se encontraron en las raíces, con una concentración de $54.22 \pm 1.32 \text{ mg kg}^{-1}$. Le siguieron el tallo con $2.89 \pm 0.08 \text{ mg kg}^{-1}$, la hoja con $2.16 \pm 0.20 \text{ mg kg}^{-1}$, y finalmente, el grano con una concentración de $0.27 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$. En general, la concentración total de As obtenida en el cultivo de maíz fue del orden raíz > tallo > hoja > grano. El estudio también demostró que los parámetros como Fe y Mn en suelos agrícolas se correlacionaron fuertemente con la translocación de As al tallo. El alto contenido de Fe y Mn en el suelo se relacionó con la disminución de la concentración de As en la parte aérea de la planta y reducir la transferencia a través de la cadena alimentaria. Las especies inorgánicas fueron la forma predominante que se encuentra en los alimentos para el ganado, lo que sugirió un importante riesgo de intoxicación. Por lo tanto, concluyeron que una atención cuidadosa a los cambios químicos en la rizosfera de las

zonas agrícolas que podrían afectar la transferencia a través de la cadena alimentaria puede reducir el riesgo de intoxicación de los consumidores de maíz.

En cuanto a la planta de estudio en este estudio *Phaseolus vulgaris* L., Bano *et al.*, (2019) evaluaron los efectos del arseniato de sodio (As^{5+}) sobre *Phaseolus vulgaris* L. en Himachal Pradesh Krishi Vishva Vidyalaya, India. Las macetas fueron preparadas con 1 kg de arena tratadas con diferentes concentraciones de As (V), 0, 0.001, 0.01, 0.1, 1 y 2 mM, donde se cultivaron 20 semillas. Los resultados sobre los efectos de la concentración de As (V) en la morfología mostraron que la altura de los brotes aumentó hasta 1 mM, y se encontró más alta a 0.1 mM, mientras que la longitud de la raíz también aumenta con la concentración de As, luego se reduce (a partir de 1 mM) y se encontró como máximo a 0.01 mM. Sobre la germinación de la semilla el porcentaje de germinación a diversas concentraciones fue 77 % de control, 0.001 mM 87 %, 0.01 mM 90 %, 0.1 mM 88 %, 1 mM 66 % y 2 mM 41 %. La reducción de los parámetros de crecimiento fue más pronunciada en las raíces que en los brotes. La toxicidad inducida por As en la morfología de la planta *Phaseolus vulgaris* L. aumentó con el aumento de las concentraciones. Con respecto a los efectos del As a los antioxidantes, se observó un aumento en la actividad de la enzima antioxidante con un aumento en las concentraciones de As en los tejidos, la peroxidasa aumentó hasta 1 mM, mientras que la catalasa y la enzima superóxido dismutasa aumentaron hasta 2 mM. Esto indica que *Phaseolus vulgaris* L. puede tener un mecanismo de desintoxicación para hacer frente a concentraciones tan altas de As. Por lo tanto, la respuesta de la planta depende de la concentración de metales y de la intensidad del estrés.

Chandra *et al.*, (2018) investigaron el crecimiento, la tolerancia y las características de acumulación de plantas de frijol, *Phaseolus vulgaris* L., cultivadas en suelos contaminados con diferentes especies de As en Bengala, India. Los resultados presentados indicaron que antes de la introducción de la especie de As en las macetas, todas las plantas parecían mostrar patrones de crecimiento similares. Independientemente de la especie As, los resultados indicaron acumulación de As tanto en los brotes como en las raíces, que aumentó con la concentración creciente de especies de As aplicadas en el suelo. En las raíces, la concentración de As (III), en el suelo contaminado con 20 mg kg^{-1} de As (III) fue de $12.63 \pm 0.13 \text{ mg kg}^{-1}$, mientras en suelo contaminado 50 mg kg^{-1} $24.24 \pm 0.35 \text{ mg kg}^{-1}$. En los brotes, la especie As (V), en suelos contaminados con 20 y 50 mg kg^{-1} , las concentraciones reportadas fueron 9.19 ± 0.54 y $14.52 \pm 0.45 \text{ mg kg}^{-1}$, mientras en las

raíces la concentración reportada fue de 10.88 ± 0.34 y 15.33 ± 0.24 mg kg^{-1} en el suelo contaminado con 20 mg kg^{-1} y 50 mg kg^{-1} , respectivamente. El ácido dimetilarsténico (DMA), en las raíces, las concentraciones reportadas fueron 8.98 ± 0.56 y 13.12 ± 0.11 mg kg^{-1} , para suelos contaminados con 20 y 50 mg kg^{-1} , respectivamente, mientras los brotes 4.13 ± 0.11 y 8.59 ± 0.26 mg kg^{-1} para suelos contaminados con 20 y 50 mg kg^{-1} , respectivamente. Con respecto a la translocación del As, el estudio comprobó que los TF (factor de translocación) fueron inferiores a 1, lo que sugiere que la planta no es un hiperacumulador, que retiene la mayor parte del As absorbido en sus raíces con una translocación limitada a los brotes y, por lo tanto, es tolerante al As.

3. Análisis crítico de la literatura

Estudios en México, especialmente en SLP, en zonas con actividad minera reportan la presencia de As, Cd, Hg, Pb y Sb, incluso en elevadas concentraciones, en agua, suelo y plantas, en los municipios de Matehuala, Real Catorce, Cerro de San Pedro, Villa de la Paz, Villa Hidalgo (Levresse *et al.*, 2012; Rosas-Castor *et al.*, 2014; Quintanilla-Villanueva *et al.*, 2020; Fernández-Macías *et al.*, 2020; Osuna-Martínez *et al.*, 2021), lo que puede representar un gran riesgo para la salud de la población cercana a dichas zonas, debido a translocación, especiación y movilidad de estos elementos en cultivos agrícolas. Por lo tanto, es muy importante realizar estudios, que permitan la determinación de PTE, como metales y metaloides, su bioacumulación y translocación en cultivos agrícolas. Estudios sobre el grado de acumulación y translocación y los efectos de elevadas concentraciones de metales en frijol, todavía son escasos en la literatura. Sin embargo, tanto Chandra *et al.*, (2018) como Bano *et al.*, (2018) realizaron investigaciones que arrojan luz sobre este tema. Chandra *et al.*, (2018) encontraron que el arsénico tiende a acumularse en las raíces con una baja tasa de translocación, mientras que Bano *et al.*, (2018) descubrieron que la toxicidad del arsénico impacta la morfología de la planta de frijol, aumentando con la concentración del metaloide.

En relación con la evaluación de riesgos en zonas mineras de San Luis Potosí, diversos estudios han demostrado un riesgo no cancerígeno significativo de exposición al arsénico y mercurio a través del suelo y el agua para los niños de Santa María Picula, Cuatlamayan, la ciudad de San Luis Potosí, Mezquitic y Villa Hidalgo. Este riesgo se da tanto por la ingesta, inhalación y contacto dérmico con el suelo, como por la ingesta diaria de agua. Además, se ha determinado este riesgo a través del cálculo del coeficiente de riesgo, según investigaciones realizadas por Quintanilla-Villanueva *et al.* (2020) y Bano *et al.* (2018). En Villa de la Paz, el riesgo fue evaluado a través de la concentración de Pb en la sangre de niños, donde encontraron valores de hasta 21.5 $\mu\text{g dL}^{-1}$, siendo el máximo permisible por la NOM-199-SSA1-2000 de 10 $\mu\text{g dL}^{-1}$ (Gamiño-Gutiérrez *et al.*, 2013).

A la fecha no se encontraron antecedentes que evidencien la determinación, acumulación, translocación y disponibilidad de los contaminantes prioritarios As, Cd, Hg, Pb y Sb a través del uso de técnicas espectroscópicas en el sistema agua de riego-suelo-planta en la zona del acuífero Cerritos-Villa Juárez, donde se localiza la mina de Guaxcamá, en SLP y, no hay estudios relacionados a evaluación de riesgo a la salud humana por la potencial exposición a estos elementos en cultivos de frijol, lo que hace

que este proyecto sea importante para la población que vive en la zona del acuífero, especialmente para las comunidades cercanas a la mina Guaxcamá.

4. Aportación Científica

El desarrollo de una metodología integral que permite evaluar la translocación de As, Cd, Hg, Pb y Sb en el sistema agua-suelo-planta de frijol en la zona del acuífero Cerritos-Villa Juárez, para conocer el grado de exposición humana a estos metales y metaloides a través de la ingesta de esta leguminosa y evaluar los efectos de los diversos factores, como pH, materia orgánica, involucrados con la distribución y biodisponibilidad de dichos metales y metaloides en el suelo.

5. Hipótesis y Objetivos

5.1. Hipótesis

La presencia de As, Cd, Hg, Pb y Sb en el agua y el suelo, además de la acumulación y translocación de estos elementos desde las raíces hasta los granos en los cultivos de frijol de la región del acuífero Cerritos-Villa Juárez en el estado de SLP, representa un riesgo para la salud humana.

5.2. Objetivo general

Determinar el grado de translocación de los contaminantes prioritarios As, Cd, Hg, Pb y Sb en cultivos de frijol en la zona agrícola del acuífero de Cerritos-Villa de Juárez, SLP y evaluar el riesgo potencial para el ser humano por la presencia de dichos metales y metaloides.

5.3. Objetivos específicos

- 5.3.1. Definir los sitios agrícolas de muestreo de suelo, agua y cultivo de frijol
- 5.3.2. Diseñar y ejecutar el plan de muestreo en los sitios seleccionados.
- 5.3.3. Caracterizar fisicoquímicamente el suelo agrícola: carbono orgánico total, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, pH, conductividad, composición elemental y mineral, determinación de Ca, Cu, Fe, Mn y Zn.
- 5.3.4. Caracterizar fisicoquímicamente el agua de riego: pH, oxígeno disuelto, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, carbono orgánico total y determinación de Ca, Cu, Fe, Mn y Zn.
- 5.3.5. Determinar el contenido As, Cd, Hg, Pb y Sb en agua, suelo y cultivo de frijol de la zona agrícola del acuífero de Cerritos-Villa de Juárez, SLP.
- 5.3.6. Aplicar una metodología de extracción secuencial para la determinación de la movilidad de los contaminantes en el suelo agrícola.
- 5.3.7. Evaluar el riesgo para la población a través del agua, suelo y cultivo de frijol debido a la presencia de metales y metaloides.
- 5.3.8. Evaluar el riesgo para la salud humana asociado al consumo de frijol comercial mediante un análisis de la presencia de elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg, Pb y Sb).

6. Marco teórico

6.1. Espectroscopía atómica

La espectroscopía atómica se fundamenta en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La clasificación de los métodos en espectroscopía atómica se realiza en función de la interacción de la radiación con los átomos libres del analito, dividiéndose en tres grupos principales: espectroscopía de emisión atómica (AES, por sus siglas en inglés), espectroscopía de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS, por sus siglas en inglés).

La emisión atómica implica transferencia de energía, generalmente por calentamiento. Cuando un átomo absorbe energía, por ejemplo, a través de la absorción de la radiación electromagnética, un electrón puede ser excitado a un nivel de energía superior (transición electrónica). Sin embargo, este estado excitado es inestable y el electrón tiende a regresar a su nivel de energía original. Cuando esto ocurre, la energía extra absorbida se libera en forma de radiación electromagnética. La AAS y AFS serán discutidas, posteriormente, en las secciones 6.1.1 y 6.1.2.

En la determinación de metales y metaloides en matrices ambientales, diversas técnicas analíticas permiten evaluar niveles de concentración que abarcan desde partes por millón hasta partes por billón. Entre las técnicas atómicas de mayor relevancia se destacan la AAS, AFS y la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES). Estas técnicas, integrantes de los métodos espectroscópicos ópticos, utilizan radiación de la región UV-VIS del espectro electromagnético (180-780 nm) (Penner, 2017; Skoog *et al.*, 2015).

6.1.1. Espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica, desarrollada por Alan Walsh en 1952, ha evolucionado como una técnica fundamental para la determinación de metales y metaloides en diversas matrices. Walsh resaltó la importancia de utilizar fuentes de emisión de líneas con la mayor estrechez posible al realizar mediciones por AAS, teniendo en cuenta la limitación de la resolución de los espectrómetros contemporáneos para trabajar con fuentes continuas de radiación. Walsh abordó las dificultades asociadas con el registro de espectros de absorción atómica de llamas con una fuente continua y concluyó que se requeriría un monocromador con una resolución de aproximadamente 2

pm (picómetros), superando ampliamente la capacidad del mejor espectrómetro disponible en su laboratorio en ese momento. La alta selectividad, precisión, exactitud y facilidad operativa son elementos cruciales que han consolidado la prevalencia y utilidad continua de esta técnica (Welz *et al.*, 2003; Becker-Ross *et al.*, 2006; Welz *et al.*, 2014).

La técnica de AAS está basada en el hecho de que átomos en el estado gaseoso y fundamental pueden absorber la radiación, en longitudes de onda específicas, de una fuente externa de radiación, pasando para el estado excitado, siendo la información del analito adquirida a través de la medición de la cantidad de radiación electromagnética absorbida como resultado de la excitación (Skoog *et al.*, 2015). La energía necesaria para inducir la excitación en un átomo está relacionada con la longitud de onda o la frecuencia a través de la ecuación de Planck (**Ecuación 1**).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Donde E representa la energía necesaria para la transición electrónica en el átomo, h es la constante de Planck ($6.6254 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$), ν es la frecuencia de la onda, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda (Skoog *et al.*, 2018). La ecuación de Planck establece que el cambio de energía E en un átomo debe ser igual a la energía $h\nu$ del fotón asociado. En el marco de la teoría cuántica, se postula que únicamente ciertos niveles de energía bien definidos son permitidos en los átomos. En consecuencia, la diferencia de energía entre estos niveles está claramente definida, y solo ciertas longitudes de onda pueden ser emitidas o absorbidas por un átomo. Dado que cada elemento químico presenta una configuración electrónica específica en niveles energéticos particulares, solo se autorizan determinadas transiciones electrónicas. Estas transiciones son las que delimitan el espectro de absorción y emisión singular de cada elemento (Skoog *et al.*, 2018; Welz & Sperling, 1998).

Los métodos cuantitativos de absorción implican la medición de la intensidad de la radiación antes de que el haz pase a través del medio que contiene el analito (P_0) y después de pasar a través de la muestra (P). Dos términos ampliamente utilizados en la AAS y que están relacionados con el cociente P_0 y P son la transmitancia y la absorbancia. La transmitancia (T) se refiere a la fracción de la radiación incidente que logra pasar a través de la muestra sin ser absorbida, siendo calculada de acuerdo con la **Ecuación 2** (Skoog *et al.*, 2018).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad [\text{Ecuación 2}]$$

La absorbancia (A) es una medida cuantitativa de la cantidad de radiación absorbida por la muestra. Se relaciona con la transmitancia mediante la **Ecuación 3** (Skoog *et al.*, 2018).

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

La relación entre la absorbancia de una muestra y la concentración del analito presente en dicha muestra se basa en la Ley de Lambert-Beer, también conocida simplemente como la Ley de Beer. La Ley de Beer se expresa de acuerdo la **Ecuación 4** (Skoog *et al.*, 2018).

$$A = abc \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Donde A es la absorbancia, a es la absortividad molar, b es la longitud del camino óptico y c la concentración del analito.

En el marco de la AAS, tres técnicas se destacan para transformar la muestra en vapor atómico: la AAS con llama, ampliamente utilizada para el monitoreo y determinación de elementos en el rango de mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, focalizándose en el análisis de soluciones; la AAS con horno de grafito, reconocida por su alta sensibilidad y robustez en la determinación de elementos traza, siendo capaz de manejar tanto muestras líquidas como sólidas, con un rango de trabajo que abarca desde $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} en soluciones y de mg kg^{-1} a $\mu\text{g kg}^{-1}$ en muestras sólidas; y la generación química de vapor (CVG, por sus siglas en inglés), ampliamente empleada para analitos susceptibles de convertirse en compuestos gaseosos, como es el caso de la generación de hidruros (HG, por sus siglas en inglés) (Welz *et al.*, 2004). Además, los atomizadores de tubo de cuarzo (QTA, por sus siglas en inglés) representan una alternativa en este contexto, facilitando la vaporización eficiente de muestras para su posterior análisis (D'Ulivo & Sturgeon, 2022). La generación de vapor será presentada en la sección 6.2.

Las fuentes de radiación electromagnética utilizada por los equipos en AAS consisten en lámparas de cátodo hueco y lámparas de descarga sin electrodos. Las lámparas de cátodo hueco fueron desarrolladas para emitir radiación a longitudes de onda específicas para cada elemento. Las lámparas de cátodo hueco cuentan con un ánodo de tungsteno y un cátodo (construido con el metal del analito de interés) sellados en un tubo de vidrio lleno con gas inerte, como el argón, a una presión de 1 a 5 torr. Cuando se aplica una

diferencia de potencial, generalmente de 300 V, el gas inerte es ionizado generando una corriente de 5-15 mA. Si el voltaje es suficientemente grande, los cationes chocarán con el cátodo con suficiente energía para expulsar algunos de los átomos del metal y para producir una nube atómica, en donde algunos de los átomos de metal expulsados se encuentran en estado excitado y emiten sus longitudes de onda características conforme regresan a su estado fundamental. Las lámparas de descarga sin electrodos representan fuentes útiles de espectros de líneas atómicas, ofreciendo intensidades radiantes generalmente una o dos órdenes de magnitud superiores a las lámparas de cátodo hueco. Una lámpara típica consiste en un tubo de cuarzo sellado que contiene unos pocos torr de un gas inerte, como el argón, y una pequeña cantidad de metal (o su sal) cuyo espectro se pretende obtener. Esta lámpara carece de electrodos, siendo energizada por un campo de radiación de radiofrecuencia o microondas de alta intensidad. La ionización del argón genera iones que, bajo la influencia del componente de alta frecuencia del campo, se aceleran hasta adquirir la energía necesaria para excitar los átomos del metal cuyo espectro se busca (Skoog *et al.*, 2018).

Mediante la espectrometría de absorción atómica con fuente de línea (LS AAS, por sus siglas en inglés) se dispone de una técnica altamente selectiva y no es necesario el uso de monocromadores de alta resolución. Los monocromadores son componentes ópticos utilizados para aislar una banda de la longitud de onda deseada, de tal manera que solo se detecta y mide la banda de interés. Las ventajas de usar el LS AAS incluyen: diseño simple y económico, alta selectividad y especificidad, interferencia espectral reducida causada por líneas superpuestas (a pesar de la absorción de la radiación por moléculas en la misma longitud del analito de interés). Entre las desventajas, la más citada es el hecho de que solo se puede medir un elemento a la vez, es decir, la técnica es monoelemental, y la necesidad de tener una lámpara para cada elemento a analizar. La mayor limitación de LS AAS es el hecho de que la absorción solo se mide en intervalos espectrales estrechos, hecho que reduce considerablemente la información sobre el entorno espectral (Welz *et al.*, 2014).

Uno de los detectores de fotones más utilizados en AAS es el tubo fotomultiplicador, que amplifica automáticamente la señal eléctrica en un orden de magnitud de 10^6 . Esta característica ofrece una gran ventaja en la utilización de estos detectores. Sin embargo, la llegada aleatoria de fotones en el tubo fotomultiplicador, las interferencias químicas, espectrales y causadas por la emisión de la radiación mediante la llama generan el ruido

(término utilizado para describir fluctuaciones, y cada variable no controlada) siendo necesario realizar la corrección de fondo, para disminuir el ruido que afecta la calidad de los resultados analíticos. La corrección de fondo puede ser realizada a través de una lámpara de fuente continua, lámpara de cátodo hueco pulsada o mediante el efecto Zeeman. Cuando se utilizan atomizadores electro térmicos la corrección de fondo puede ser mediante al efecto Zeeman, donde se utiliza un campo magnético para separar líneas espectrales que, normalmente, son de misma energía en componentes con diferentes características de polarización, siendo, por tanto, la absorción del analito y fondo separados debido a distintos comportamientos magnéticos y de polarización. La lámpara de deuterio (utilizada como fuente continua) desempeña un papel crucial en la corrección de interferencias generadas por el fondo absorbente en la región ultravioleta-visible. En este proceso, se lleva a cabo la medición de absorción tanto en presencia de la lámpara de deuterio como de la lámpara del analito. La lectura registrada mediante la lámpara de deuterio se emplea posteriormente para corregir la señal de fondo (Skoog *et al.*, 2018).

A diferencia de la AAS convencional, la espectrometría de absorción atómica de alta resolución con fuente continua (HR-CS AAS, por sus siglas en inglés) integra tecnologías avanzadas para mejorar aún más la resolución espectral y la sensibilidad en la medición de absorción atómica. La **Figura 2** presenta la configuración del equipo. Esta técnica emplea una lámpara de arco corto de xenón de alta intensidad, que opera con una potencia de 300 W como fuente de radiación primaria, que opera en modo *hot spot* y emite la radiación en un espectro continuo entre 190 y 900 nm. La radiación se dirige hacia el doble monocromador de alta resolución conocido como DEMON, el cual incide sobre un prisma y una red de difracción echelle. La función del prisma es seleccionar el espectro de interés, mientras que la red echelle proporciona una alta resolución, aproximadamente 2 picómetros por píxel (unidad fotosensible del detector) a 200 nm. Al final del proceso, tras la separación de las líneas, la radiación alcanza el detector, un dispositivo de carga acoplada (CCD, por sus siglas en inglés), basado en silicio con 588 píxeles, 200 de los cuales se utilizan con fines analíticos (Welz *et al.*, 2005).

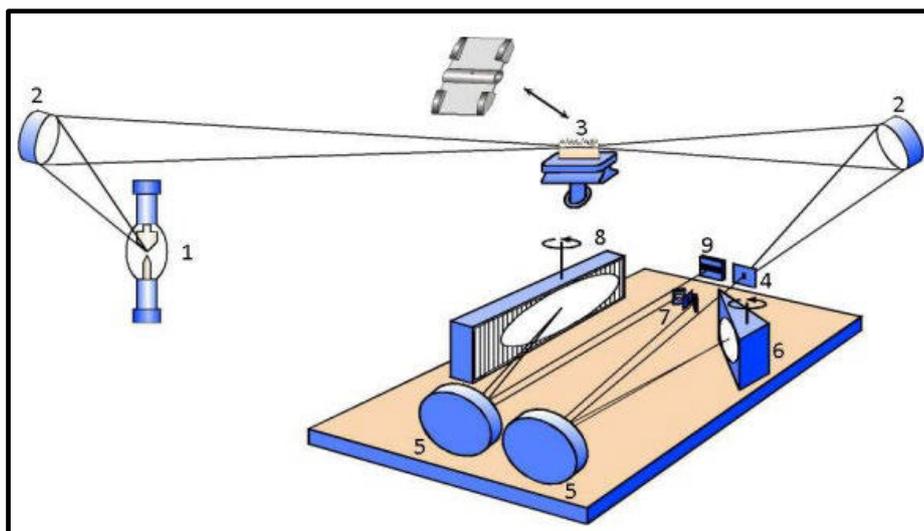


Figura 2: Representación esquemática de un espectrómetro de absorción atómica de alta resolución con fuente continua. Se incluyen: (1) lámpara de arco corto de xenón, (2) espejos focalizadores, (3) atomizador, (4) ranura de entrada, (5) espejos parabólicos, (6) prisma, (7) ranura intermedia ajustable, (8) red echelle y (9) detector CCD (Adaptado de Welz & Sperling, 1998).

Las ventajas de la HR-CS AAS son notables. En comparación con la LS AAS, la HR-CS AAS las principales ventajas son: a) utiliza una única fuente de radiación para todos los elementos y líneas analíticas, b) presenta límites de detección (LOD) y precisión superiores debido a la mejor relación señal-ruido provocada por la elevada intensidad de emisión de la lámpara, c) este método permite visualizar todo el entorno espectral de la línea analítica, brindando perspectivas tridimensionales de la absorbancia a lo largo del tiempo y la longitud de onda, siendo esta característica útil para identificar y mitigar interferencias espectrales, d) posibilita una preparación mínima de la muestra, eliminando la necesidad de digestión, y facilita el análisis directo de muestras sólidas, reduciendo así el riesgo de contaminación (Welz *et al.*, 2005, Welz *et al.*, 2007, Welz *et al.*, 2014; González-Álvarez *et al.*, 2017; Kolling *et al.*, 2019).

6.1.1.1. Espectrometría de absorción atómica con llama

La espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, por sus siglas en inglés) representa una de las técnicas más antiguas dentro del ámbito del análisis de absorción atómica (AAS). En la atomización por llama, el proceso se inicia con la nebulización de la muestra, transformándola en un aerosol mediante el flujo de gas oxidante y gas combustible, siendo el aerosol posteriormente introducido en el quemador. Durante la

atomización por llama, los iones metálicos presentes en la solución se convierten en átomos al ser expuestos a una llama de alta temperatura. Para lograr esta temperatura elevada, se recurre a una mezcla controlada de un gas combustible y otro oxidante. Este proceso puede alcanzar temperaturas en un rango amplio, generalmente entre 1700 y 2800 °C, siendo las combinaciones de gases más comunes el acetileno combinado con aire u óxido nitroso. La alta temperatura generada en la llama provoca la vaporización y descomposición de la muestra, resultando en la formación de átomos libres del analito. Durante la fase de medición, estos átomos absorben la radiación en una longitud de onda específica. (Skoog *et al.*, 2015)

A pesar de su bajo costo, simplicidad y alta reproducibilidad, la FAAS presenta bajos LOD, aspecto asociado al hecho de que una considerable porción de la muestra se dirige hacia el drenaje (aproximadamente el 5 % de la muestra alcanza la llama). Además, el breve tiempo de residencia de cada uno de los átomos libres en la trayectoria óptica ($\sim 10^{-4}$ s) contribuye a la limitación en la detección. Estos desafíos exigen, en muchos casos, la implementación de tratamientos y técnicas de preconcentración del analito de interés con el objetivo no solo de eliminar las interferencias generadas, sino también de mejorar la eficacia de detección. (Skoog *et al.*, 2015; Dessuy, 2007)

6.1.1.2. Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito

La espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GF AAS) fue concebida por Boris L'vov en 1959, siendo el artífice tanto del diseño del atomizador como del establecimiento de los principios teóricos fundamentales, plasmando sus hallazgos en un libro publicado en ruso en 1966. La contribución de L'vov fue un hito significativo al brindar soluciones innovadoras, consolidando así la evolución de la AAS (Welz & Sperling, 1998).

En la GF AAS, la muestra portadora potencial de la especie química de interés se introduce en el horno de grafito, donde se ejecuta un programa de calentamiento cuidadosamente configurado. El horno se calienta mediante la resistencia al paso de una corriente eléctrica de baja voltaje. Este programa de calentamiento tiene como objetivo primordial la eliminación de la matriz de la muestra y la completa atomización del analito. La plataforma que sustenta la muestra experimenta un calentamiento inducido por la radiación emanada de las paredes del horno de grafito. La vaporización, a su vez, no tiene lugar hasta que las paredes del horno de grafito alcanzan una temperatura constante. Este

nivel de control sirve para garantizar la vaporización completa del analito. Posterior a la vaporización, se permite que la radiación atraviese la muestra atomizada. La medida subsiguiente de la absorción de esta radiación por los átomos del analito constituye la base para determinar la concentración de la especie química de interés (L'vov, 1988).

El concepto de horno de plataforma de temperatura estabilizada (STPF, por sus siglas en inglés), introducido por Slavin, ha transformado la GF AAS en una técnica sumamente sensible y fiable. Las condiciones STPF son las siguientes: a) la atomización del analito se lleva a cabo desde una plataforma, no desde las paredes del horno; b) se utilizan hornos recubiertos pirolíticamente; c) se realiza la medición de la absorbancia integrada; d) se logra un rápido calentamiento durante la atomización; e) se emplea un modificador químico; f) corrección de fondo eficiente. (Slavin, 1994, Slavin *et al.*, 1989)

En 1975 Ediger propuso la adición de productos químicos apropiados que pudieran estabilizar el analito o modificar las propiedades de la matriz principal, generalmente haciéndola más volátil. En la técnica STPF, el modificador químico, término introducido por Ediger, se utiliza comúnmente para estabilizar el analito a temperaturas más elevadas, permite eliminar la matriz a temperaturas más altas y reduce la magnitud de la señal de fondo, pero lo más importante, es que el analito puede estabilizarse en la plataforma mientras las condiciones de STPF alcanzan el equilibrio (L'vov, 1988; Welz & Sperling, 1998; Slavin, 1994). Los principales requisitos de un modificador químico son: a) el analito debe estabilizarse a la mayor temperatura de pirólisis posible, idealmente al menos a 1000 °C, para permitir la volatilización de la mayoría de los concomitantes; b) debe ser aplicable a la mayor cantidad posible de elementos por razones de simplicidad; c) debe estar disponible en alta pureza y no contener el analito en concentraciones medibles; d) no debe contener un elemento en alta concentración que deba determinarse en niveles traza en el horno en un momento posterior; e) no debe reducir notablemente la vida útil de los tubos de grafito y f) el modificador no debe generar una atenuación de fondo excesiva alrededor de la longitud de onda del elemento analito (Schlemmer *et al.*, 1986). La mezcla de nitrato de paladio (Pd) y magnesio (Mg) propuesta por Schlemmer *et al.*, (1986) es la combinación utilizada como modificador químico universal.

Se pueden realizar algunas comparaciones entre las técnicas GF AAS y FAAS teniendo en cuenta estos atomizadores. La GF AAS presenta LOD de 2-3 órdenes de magnitud mejores que la absorción atómica convencional (FAAS). Esta mejora en el límite de detección se debe al mayor tiempo de permanencia del analito en el atomizador

y a un mayor porcentaje de atomización de la muestra introducida. Mientras que en la GF AAS se atomiza el 100 % de la muestra, en la FAAS solo el 5 % de la solución aspirada llega a la llama (Dessuy, 2007).

6.1.2. Espectrometría de fluorescencia atómica

La técnica de espectrometría de fluorescencia atómica (AFS, por sus siglas en inglés) fue presentada a la comunidad científica en 1964 mediante un trabajo publicado por Winefordner y Vickers. En dicho estudio, se llevó a cabo un análisis espectrométrico de llama en el cual se midió la intensidad de la emisión fluorescente al excitarse los átomos en una llama mediante la absorción de radiación de la frecuencia adecuada. Además, los autores expusieron los principios teóricos de esta novedosa metodología analítica, los requisitos experimentales necesarios, y llevaron a cabo comparaciones con las técnicas existentes de AAS y AES (Winefordner *et al.*, 1964).

En la AFS se utiliza una fuente externa de radiación (como las lámparas de cátodo hueco) para excitar el analito de interés que posteriormente son desactivados por la emisión de radiación de esta o menor frecuencia. La frecuencia de la radiación emitida es característica de los átomos absorbentes, y la intensidad de la emisión puede utilizarse como medida de su concentración (Winefordner *et al.*, 1964). Por tanto, diferentemente de la AAS, en el caso de la AFS, se mide la radiación emitida como resultado de la absorción de los átomos en el estado gaseoso y fundamental, en lugar de la absorción. La medición de la radiación en la AFS preferencialmente ocurre en ángulo recto para evitar la medición de la radiación proveniente de la fuente de radiación (Winefordner *et al.*, 1964; Skoog *et al.*, 2015). La relación matemática que demuestra que la intensidad de fluorescencia es proporcional a la radiación emitida se expresa a través de la **Ecuación 5**.

$$PF = \phi P_{abs} \quad \text{[Ecuación 5]}$$

Donde: PF es la potencia radiante emitida como radiación fluorescente; ϕ es el factor de proporcionalidad o eficiencia cuántica, que representa la fracción de energía absorbida que se emite como fluorescencia, P_{abs} es la potencia radiante absorbida por la muestra (Winefordner *et al.*, 1964). En este contexto, en conformidad con la Ley de Beer, la intensidad de fluorescencia exhibe una dependencia directamente proporcional a la concentración del analito presente en la muestra.

La AFS acoplada a la generación de vapor posee el potencial de alcanzar LOD muy bajos y, debido a sus costos de adquisición y operación reducidos, se presenta como una alternativa atractiva. Sus ventajas sobre la AAS en términos de LOD y rango lineal fueron demostradas hace considerable tiempo. No obstante, la capacidad de AFS para alcanzar un LOD muy bajo se puede realizar plenamente generalmente solo cuando se emplean condiciones de atomización muy suaves, las cuales son típicamente compatibles con la atomización de compuestos volátiles. Finalmente, a diferencia de AAS, que utiliza generación de vapor como uno de los métodos de introducción de muestra, la AFS ha estado vinculada, en los últimos años, casi exclusivamente con este método, como el caso de la espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS, por sus siglas en inglés) y, en el caso del Hg, la espectrometría de fluorescencia atómica por vapor frío (CV-AFS, por sus siglas en inglés) (Dędina, 2010).

6.1.3. Técnicas de generación de vapor asociadas a espectroscopia atómica

La técnica de generación de vapor (VG, por sus siglas en inglés) se destaca entre los métodos utilizados para la determinación y especiación de elementos traza y ultratrazas en química analítica (D'Ulivo *et al.*, 2011). Su relativa simplicidad y el costo reducido del equipo la han convertido en una de las más populares. Sin embargo, el inconveniente principal de los métodos VG radica en la incompleta reacción de generación de vapor, como consecuencia de los constituyentes de la matriz (Gil *et al.*, 2015).

Las técnicas de generación de vapor, como la generación de hidruros (HG, por sus siglas en inglés) y vapor frío (CV, por sus siglas en inglés), logran LOD mucho más bajos que las técnicas convencionales de AAS.

6.1.3.1. Generación de hidruros

La generación de hidruros (HG, por sus siglas en inglés) destaca como la técnica precursora entre los métodos de generación de vapor, empleándose para la determinación de As un siglo antes de la introducción de la AAS por Alan Walsh. Este hito se atribuye a James Marsh, destacado químico británico del siglo XIX, quien desarrolló un método que consistía en la generación de arsina (AsH_3) mediante la reacción de zinc (Zn) en ácido clorhídrico (HCl). La arsina posee un distintivo olor a ajo y puede ser detectada a concentraciones bajas, siendo este aroma característico reconocido por la comunidad científica del siglo XIX. De esta manera, la primera prueba en fase de vapor fue un ensayo

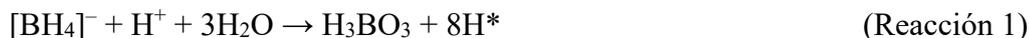
cualitativo basado en este olor aliáceo (Webster, 1947; Brindle, 2020). Sin embargo, desde una perspectiva histórica, los orígenes de la generación de vapores para aplicaciones analíticas pueden remontarse a las actividades de Holak en 1969, específicamente en relación con el uso del sistema de generación Zn/HCl (Brindle, 2020; Sturgeon, 2007; Dědina, 2007).

Elementos como Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Hg, Cd forman hidruros en disoluciones ácidas con sales de tetrahidrobórato, generalmente de sodio o potasio (NaBH_4 , KBH_4), a través de tres metodologías: flujo continuo, inyección de flujo o modo discontinuo (Dědina, 2010). Las ventajas fundamentales de esta técnica radican en que los compuestos volátiles se introducen en el atomizador separados de la matriz y pueden ser preconcentrados en la fase gaseosa (Dessuy, 2011), eliminando así posibles interferencias químicas y/o espectrales. Esto conlleva a la obtención de LOD significativamente inferiores, de 10 a 100 veces menores en comparación con las técnicas convencionales.

Es fundamental resaltar la necesidad de que el analito se encuentre en su estado de oxidación ideal para la HG. En el caso de elementos como As y Sb, los cuales suelen presentarse en sus estados de oxidación más elevados ($5+$), es imperativo llevar a cabo una etapa de pre-reducción. Esto se debe a que los analitos con estados de oxidación superiores no se transforman eficientemente en hidruros, o bien, la cinética de la reacción en la formación de hidruros resulta ineficaz. La pre-reducción se vuelve esencial para disminuir los estados de oxidación y facilitar la formación de los respectivos hidruros. En la etapa de pre-reducción, se emplean varios agentes reductores. Entre los agentes más empleados se encuentran las mezclas de yoduro de potasio (KI) y ácido ascórbico, que son ampliamente utilizadas debido a su eficacia en la reducción de As^{5+} y Sb^{5+} a sus estados trivalentes, As^{3+} y Sb^{3+} , respectivamente. Otra combinación efectiva es la de tiourea y KI, la cual también facilita la reducción de estos elementos. Además, se utilizan L-cisteína, un aminoácido que actúa como un reductor suave, así como ácido tartárico y cloruro de estaño (II) (SnCl_2), reconocidos por su capacidad para reducir eficazmente As^{5+} y Sb^{5+} (Costa Ferreira *et al.*, 2019; Evans *et al.*, 2005; Quináia & Rollemberg, 1997).

El primer mecanismo propuesto para la HG fue postulado por Robbins *et al.*, (1979), basado en un esquema de reacción para los sistemas NaBH_4 -ácido y Zn-ácido, de acuerdo con las **Reacciones 1 y 2**. Este mecanismo es conocido en la literatura como el

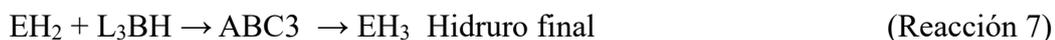
mecanismo del hidrógeno naciente (Robbins *et al.*, 1979, Dędina, 2010, D'Ulivo *et al.*, 2011).



El hidrógeno atómico resultante reacciona con los iones acuosos del elemento $\text{E}^{(m+)}$, formando el hidruro volátil, de acuerdo con la **Reacción 3**:



Sin embargo, un nuevo método fue descrito basado en la transferencia directa de hidrógeno del boro al átomo del analito, a través de la hidrólisis de $[\text{BH}_4]^-$ (**Reacción 4**) donde los átomos de hidrógeno en el hidruro final provienen de diferentes boranos, de acuerdo con las **Reacciones 5, 6 y 7** (para el caso de hidruros de As, Bi y Sb, que son tipo EH_3), siendo, actualmente, el mecanismo aceptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) (D'Ulivo *et al.*, 2011).



El proceso de HG consta de varias etapas: HG mediante reacciones químicas del analito con sales de tetrahidrobórato en medio ácido; el hidruro volátil se arrastra hacia el atomizador mediante un gas acarreador y, finalmente, se descompone en el atomizador, dando lugar a la formación de átomos libres del analito para posterior medición por técnicas como AAS y AFS (Nakahara, 1995).

6.1.3.2. Generación de vapor frío

La generación de "vapores fríos", es decir, la producción de átomos libres de Hg constituye la metodología más antigua en el contexto de las técnicas de generación de vapores (Dędina., 2007). El método de vapor frío (CV, por sus siglas en inglés) para la determinación de Hg fue propuesto por primera vez por Poluektov y sus colaboradores en 1963. Sin embargo, es generalmente atribuido a Hatch y Ott, publicado en 1968 (Koirtiyohann *et al.*, 1976). Inicialmente, la reacción utilizada para la generación de CV

de Hg se basa en la reducción de Hg^{2+} por SnCl_2 en medio ácido (reacción análoga con la reacción Zn-ácido en HG). Sin embargo, actualmente, otra reacción más conveniente utiliza sales de tetrahidrobórato (NaBH_4 , KBH_4). Se supone que la generación de Hg elemental (Hg^0) está basada en el mismo mecanismo de HG, pero el HgH_2 se descompone inmediatamente en vapor de Hg^0 (Dędina., 2010).

Al igual que la técnica HG empleada para los elementos que forman hidruros volátiles, la técnica de CV es altamente efectiva en la determinación de concentraciones a nivel traza de Hg. Esta metodología no solo incrementa la sensibilidad, sino que también minimiza las interferencias de otras sustancias presentes en la muestra.

6.1.4. Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente

En 1928, Irving Langmuir describió el término "plasma" (Ohls *et al.*, 2016). La primera aplicación documentada de un plasma de inducción se atribuye a Eugen Bădărău y sus colaboradores. Durante el VI *Colloquium Spectroscopicum Internationale* en 1956, el equipo de Bădărău presentó sus investigaciones sobre una descarga de antorcha de alta frecuencia como fuente espectral. Desafortunadamente, esta contribución inicial de Bădărău fue ignorada en gran medida por la comunidad científica, posiblemente debido a que estaba redactada en alemán (Ohls *et al.*, 2016). No obstante, el primer equipo de ICP OES se comercializó por primera vez en 1974 y, desde entonces, ha emergido como una de las técnicas analíticas más ampliamente adoptadas en el ámbito científico (Douvris *et al.*, 2023).

El principio subyacente en la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES, por sus siglas en inglés) reside en la excitación de átomos de la muestra de análisis mediante la energía suministrada por el plasma. Esta excitación provoca que los átomos, al retornar a un estado de menor energía, emitan radiación en forma de rayos de emisión, también conocidos como rayos espectrales. Dichos rayos, que corresponden a longitudes de onda específicas de fotones, son capturados y medidos (Ghosh *et al.*, 2013).

El plasma es una mezcla gaseosa caliente, conductora de electricidad, parcialmente ionizada que contiene una elevada concentración de iones y electrones (Skoog *et al.*, 2015) que se genera mediante una bobina de inducción alimentada por un generador de radiofrecuencia, el cual emite entre 0.5 y 2 kW de potencia a 27.12 o 40.68

MHz. El plasma de argón, comúnmente utilizado para análisis de emisión, contiene iones y electrones responsables de la conductividad eléctrica. Cuando se forman en el plasma, los iones de argón pueden absorber suficiente potencia de una fuente externa para mantener la temperatura, llegando incluso hasta 10000 K (Skoog *et al.*, 2015). La muestra en aerosol que ingresa al plasma se seca rápidamente, se vaporiza y se activa mediante excitación por colisiones a altas temperaturas.

La ICP OES se destaca por sus notables ventajas como una técnica analítica altamente útil. Su capacidad multielemental permite la detección y cuantificación simultánea de diversos elementos. Además, exhibe un amplio rango dinámico, posibilitando la medición de concentraciones que varían desde niveles de partes por millón (ppm) a partes por billón (ppb). La técnica presenta la capacidad para una vaporización, atomización, excitación e ionización eficientes y reproducibles para una amplia gama de elementos. A pesar de estas ventajas, presenta desafíos, incluido un elevado costo operativo debido al consumo significativo de argón gaseoso, que puede alcanzar entre 15 y 20 L min⁻¹. Asimismo, las superposiciones espectrales son una característica inherente de la ICP OES, con una abundancia de líneas de emisión que podrían interferir potencialmente con las longitudes de onda de los analitos, dependiendo de la composición específica de la muestra analizada (Douvris *et al.*, 2023; Ghosh *et al.*, 2013).

6.2. Métodos cromatográficos de análisis

A pesar de la amplia aceptación de las contribuciones de Tswett como uno de los primeros defensores de la adsorción en la metodología de separación, no se le atribuye el mérito del verdadero descubrimiento de la cromatografía. Fue el científico Day quien, en 1897, presentó el uso de columnas para la separación de fracciones de petróleo, un hito significativo en la evolución de la cromatografía. Posteriormente, Engler y Albrecht detallaron la fraccionación mediante la recolección de eluentes de una columna (Weil *et al.*, 1951; Touchstone, 1993).

Independiente del método cromatográfico, todos tienen en común el uso de una fase estacionaria y una fase móvil. Por tanto, la cromatografía es una técnica donde los componentes de una mezcla (muestra) son separados basándose sobre diferencias de las velocidades a las cuales son acarreados por una fase móvil (que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico) a través de una fase estacionaria fija (Skoog *et al.*, 2018).

Los métodos cromatográficos son clasificados en dos grupos de acuerdo con la fase estacionaria: cromatografía en columna y cromatografía plana (cromatografía en papel, cromatografía en capa fina y electrocromatografía). La cromatografía en columna está basada en los medios físicos por medio de los cuales la fase estacionaria y la fase móvil entran en contacto, en este caso un tubo que contiene la fase estacionaria y por presión la fase móvil es arrastrada, entrando en contacto con la fase estacionaria. Sin embargo, una clasificación más fundamental de estos métodos se basa en los tipos de fases móviles y estacionarias, y en la clase de equilibrios involucrados en la transferencia de los solutos entre las fases. Los métodos cromatográficos en columna son clasificados en tres grupos: cromatografía de gases, cromatografía de líquidos y cromatografía de fluidos supercríticos (Skoog *et al.*, 2018).

El Anexo 1 muestra la clasificación general de los métodos cromatográficos en columna. A continuación, una descripción más detallada de la cromatografía líquida por intercambio iónico, método que fue utilizado en el desarrollo de la presente tesis.

La cromatografía de intercambio iónico es una técnica de separación de iones y compuestos polares, basándose en la diferencia de carga eléctrica: fuerza electrostática (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018). En general, la separación ocurre en dos etapas: en la primera las sustancias a separar se unen al intercambiador utilizando condiciones que originan una unión fuerte y estable; a continuación, se eluye de la columna con buffers de diferentes pH o diferente fuerza iónica, compitiendo los componentes del buffer con los sitios de unión de la columna y los analitos de interés (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018).

La fase estacionaria, que es una resina de intercambio iónico (catiónico o aniónico), contiene sitios iónicos que crean interacciones dipolares con los analitos presentes en la muestra; lleva en su superficie cargas electrostáticas fijas, que retienen contraiones que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil. La fase móvil, generalmente, es una disolución acuosa que contiene especies iónicas, las cuales están en competencia con los analitos por ocupar los sitios activos de la fase estacionaria (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018).

Los intercambiadores aniónicos son portadores de grupos con cargas positivas que unen aniones de forma reversible, siendo los más utilizados los que contienen grupo amino terciarios fuertemente básicos, como $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, o grupos amino primarios

débilmente básicos, $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$. Los intercambiadores catiónicos son portadores de grupos con carga negativa que unen cationes de modo reversible, en este caso, los sitios activos más comunes son los grupos ácido sulfónico, $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$, un ácido fuerte, y los grupos del ácido carboxílico $-\text{COO}^-\text{H}^+$, un ácido débil (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018).

Actualmente, se emplean dos tipos de cromatografía iónica: basada en supresores y de columna. En la cromatografía iónica basada en supresor, la columna de intercambio iónico está seguida de una columna supresora, o de una membrana supresora, que convierte un eluyente iónico en una especie no iónica que no interfiere con la detección conductimétrica de los iones de analito (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018).

En cromatografía de iones, el detector más usado es el de conductividad. Este detecta y cuantifica al analito midiendo los cambios de conductividad del eluato. La detección por conductividad es una técnica no selectiva, pero con una sensible detección. Sin embargo, el uso de columnas supresoras es común en este tipo de cromatografía. La supresión baja la conductividad del fondo, minimiza el ruido de la línea de base, optimiza la relación señal-ruido, e incrementa la sensibilidad del sistema de medición (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018).

La cromatografía de intercambio iónico de columna única es un método menos sensible ya que los iones de analito se separan en un intercambiador de baja capacidad con un eluyente de baja fuerza iónica que no interfiere con la detección conductimétrica de iones de analito. (Skoog *et al.*, 2015; Skoog *et al.*, 2018).

6.3. Digestión por microondas

La digestión asistida por microondas es una técnica de preparación de muestras para convertir muestras sólidas en disoluciones, que utiliza, generalmente una frecuencia de 2450 MHz. La muestra sólida se digiere utilizando, generalmente, ácidos como HNO_3 , HCl y HF , adicionando en algunos casos H_2O_2 , mediante calentamiento por microondas en un recipiente cerrado en el cual se generan temperaturas entre 200-260 °C. Además del aumento de la temperatura, el confinamiento en un recipiente cerrado conduce a un incremento en la presión interna. Esta combinación de alta temperatura y presión acelera significativamente el proceso de digestión de las muestras (Vandecasteele *et al.*, 1997). Este aumento en la presión favorece la solubilización y disociación de los compuestos, mejorando la eficiencia del proceso de digestión y permitiendo la extracción más

completa de los analitos de interés. El efecto de calentamiento proviene de las interacciones de microondas con moléculas y iones dipolares en la muestra, debido al hecho de que las moléculas absorben la radiación aumentando la energía cinética, por tanto, aumentando la temperatura. En el caso de moléculas polares, la radiación de microondas provoca un aumento de las rotaciones moleculares y la fricción resultante genera calor. Para los iones, el campo de microondas aumenta las vibraciones iónicas, lo que hace que colisionen con las moléculas vecinas, lo que a su vez genera energía en forma de calor (Vandecasteele *et al.*, 1997).

6.4. Determinación del carbono orgánico total

El contenido de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) se puede determinar directa o indirectamente. Esta medición se realiza por la diferencia entre el contenido de carbono total y el contenido de carbono inorgánico, de acuerdo con la **Ecuación 6**.

$$\text{Carbono total} = \text{Carbono inorgánico} + \text{Carbono orgánico} \quad [\text{Ecuación 6}]$$

En el caso de muestras donde no hay carbono inorgánico, la ecuación 8 se convierte en la **Ecuación 7**:

$$\text{Carbono total} = \text{Carbono orgánico} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

El principio básico para la cuantificación del TOC se basa en la destrucción (oxidación) de la materia orgánica presente en la muestra, siendo que esta destrucción se puede realizar químicamente o mediante calor a temperaturas elevadas. Todas las formas de carbono en la muestra se convierten en CO₂, que luego se mide directa o indirectamente y se convierte en contenido de carbono total, según la presencia de carbonatos inorgánicos (Bekiari *et al.*, 2014).

Utilizando un analizador de TOC por combustión catalítica y detección por infrarrojo, la señal generada por el detector es proporcional a la concentración de carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI). Para la determinación del CI, es añadido automáticamente en las muestras un ácido (H₃PO₄) y purga con gas de alta pureza. Con la disminución del pH y el burbujeo con el gas se genera el CO₂ a partir de carbonatos y bicarbonatos, el cual es arrastrado al detector de infrarrojo. La molécula de CO₂ absorbe la radiación en su banda característica de 2340 cm⁻¹, siendo la concentración de CO₂

directamente proporcional a la señal generada en el equipo (transmitancia) (Bekiari *et al.*, 2014).

6.5. Métodos de extracción secuencial para análisis de fraccionamiento de metales en matrices ambientales sólidas

De acuerdo con la definición de la IUPAC, el fraccionamiento químico implica la separación de fracciones en función de sus propiedades químicas, como reactividad, polaridad o afinidad por moléculas específicas. Los métodos de fraccionamiento químico incluyen técnicas como extracción, precipitación, complejación o adsorción selectiva (Ali *et al.*, 2024).

Los métodos de extracción secuencial (SEPs, por sus siglas en inglés) constituyen herramientas fundamentales en el análisis ambiental, destinadas a discernir la asociación de elementos con distintas fases sólidas presentes en muestras como suelos y sedimentos. Al emplear reactivos progresivamente más potentes, los SEPs posibilitan el aislamiento y la posterior cuantificación de elementos presentes en fracciones específicas de una muestra. La premisa subyacente en los SEPs radica en que los metales más móviles son eliminados en la primera fracción y continúan en orden decreciente de movilidad (Ali *et al.*, 2024; Zimmerman & Weindorf, 2010). En estos procedimientos se emplean agentes extractantes con diferentes fuerzas de elución cuyas fracciones obtenidas son asociadas con las diferentes formas químicas de metales y metaloides en el suelo. A través de las sucesivas extracciones se puede lograr el conocimiento de la forma más soluble hasta la menos soluble o la fracción residual de dichos elementos (Sahuquillo *et al.*, 2003, Zimmerman *et al.*, 2010).

A lo largo de las décadas, han surgido varios protocolos SEPs destacables para el fraccionamiento de metales y metaloides en matrices ambientales sólidas, entre ellos, el método de McLaren y Crawford desarrollado en 1973. Por su parte, el método de extracción secuencial de Tessier, creado en 1979, ha perdurado como una de las técnicas más populares y ampliamente aplicada para evaluar la movilidad de elementos traza (como Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) en sedimentos.

Tras la introducción del método de Tessier *et al.*, (1979), el progreso más destacado en los estudios de extracción secuencial tuvo lugar en 1987, cuando la Comisión Europea lanzó un programa dentro del marco del BCR (*Community Bureau of Reference*) destinado a estandarizar los procedimientos de extracción. En 1993 se propuso

un SEPs estandarizado de tres pasos conocido como BCR® SEP (*Sequential Extraction Procedure*). Este procedimiento se asoció con el desarrollo de un material de referencia certificado (CRM, por sus siglas en inglés) en 1997, específicamente el CRM 601, consistente en sedimento del lago Maggiore en Italia. La producción de este CRM marcó un hito en la aplicación de los SEPs en estudios ambientales, al ser la primera herramienta disponible para la validación de la metodología en el campo de la investigación de extracción secuencial. Las discrepancias, en la extracción de elementos traza mediante el protocolo BCR de 1993 suscitaron una investigación llevada a cabo por Sahuquillo y colaboradores. Las conclusiones de dicha investigación condujeron al desarrollo de un procedimiento BCR optimizado de tres pasos y a la creación de un nuevo CRM, el BCR-701, compuesto por sedimento del lago Orta en Piemonte, Italia. El protocolo de extracción secuencial BCR es en gran medida similar al desarrollado por Tessier *et al.*, (1979), se distingue principalmente en su primera fracción. En lugar de evaluar por separado las fracciones intercambiables y carbonatos, el método BCR combina ambos en la primera etapa. El procedimiento BCR fue objeto de adaptaciones por parte de un grupo de expertos europeos con el fin de crear un protocolo aceptado que permitiera una aplicación generalizada que garantizara la reproducibilidad de los resultados de manera sencilla (Sutherland, 2010).

Con respecto a las cuatro fracciones químicas que se consideran en los estudios de extracción secuencial BCR de metales en muestras ambientales, la fracción intercambiable comprende metales débilmente adsorbidos en la superficie sólida, retenidos por interacciones electrostáticas relativamente débiles. Estos metales pueden ser liberados mediante procesos de intercambio iónico, lo que la convierte en la fracción soluble en agua/soluble en ácido, exhibiendo un comportamiento de lixiviación rápida al entrar en contacto con agua y iones de hidrógeno intercambiados. La fracción reducible está predominantemente unida a óxidos de hierro y manganeso en condiciones reductoras. Tanto la fracción intercambiable como la reducible se consideran biodisponibles. En contraste, la fracción oxidable incluye metales ligados a materia orgánica asociada con minerales de sulfuro, los cuales tienden a liberarse en condiciones oxidantes. En términos de fase orgánica, los contaminantes metálicos unidos a esta fracción se supone que permanecen en el suelo durante períodos más largos, pudiendo quedar inmovilizados durante el proceso de descomposición. La fase residual se caracteriza por su extrema dificultad para ser lixiviada debido a su firme adhesión a la estructura de minerales

refractarios. Esta fracción se encuentra íntimamente ligada a óxidos altamente cristalinos, como los silicatos, presentes en las matrices sólidas del entorno ambiental (Sutherland, 2010; Okoro & Fatoki, 2012; Ali *et al.*, 2024).

Los SEPs de metales en matrices ambientales sólidas presentan tanto ventajas como desventajas. A pesar de su utilidad en el fraccionamiento químico, los SEPs presentan desafíos significativos. La falta de selectividad de los reactivos puede alterar las características de las muestras, y la redistribución de metales entre las fracciones puede afectar la precisión de los resultados. Además, la variabilidad en los parámetros experimentales y los tiempos prolongados de procesamiento aumentan el riesgo de contaminación y errores experimentales (Zimmerman & Weindorf, 2010; Sutherland, 2010; Ali *et al.*, 2024).

Sin embargo, el uso de SEPs ofrece información detallada sobre la distribución de metales entre diferentes fracciones dentro de matrices sólidas. Este enfoque metodológico permite la identificación de formas específicas de metales, como iones intercambiables, carbonatos, óxidos, materia orgánica ligada y fracciones residuales. Esta identificación facilita una comprensión detallada de la potencial biodisponibilidad, movilidad e impacto ambiental de estos metales. Al fraccionar los metales, los SEPs proporcionan valiosos conocimientos sobre la especiación de los metales, delimitando las especies químicas en las que los metales ocurren. Diferentes especies exhiben diferentes grados de reactividad, movilidad y toxicidad. El análisis de especiación ayuda a evaluar los riesgos potenciales planteados por diferentes especies de metales y comprender su comportamiento en el medio ambiente. Los datos de fraccionamiento obtenidos de los SEPs son fundamentales en la evaluación de riesgos ambientales, guiando la priorización de esfuerzos de remediación e implementación de estrategias de manejo adecuadas para mitigar la contaminación de metales en suelos y sedimentos. Al identificar la fracción dominante que contribuye a la contaminación de metales, se pueden emplear técnicas de remediación dirigidas, optimizando la utilización de recursos y minimizando los impactos ambientales.

A pesar de las debilidades inherentes de estos procedimientos los SEPs son ampliamente aceptados y adoptados (Drahota *et al.*, 2014). Es esencial destacar que este enfoque se considera más efectivo para predecir la movilidad y biodisponibilidad de metales y metaloides en comparación con extracciones individuales (Sahuquillo *et al.*, 2003; Sungur *et al.*, 2014).

7. Metodología

7.1. Muestreo y preparación de las muestras de agua subterránea, suelo agrícola, plantas de frijol y frijol comercial

En marzo de 2022, se recolectaron muestras de agua subterránea y suelo de seis comunidades agrícolas del municipio de Cerritos, estado de San Luis Potosí (**Figura 3 y Tabla 1**). Los sitios de muestreo fueron identificados como Derramaderos (DR), Joya de Luna (JL), Cerritos (CR), Tepetate (TP), San Pedro de Los Hernández (SP) y El Sauz (ES). Se siguieron los métodos descritos en las Normas Oficiales Mexicanas NMX-AA-132-SCFI-2016 (NMX, 2016) y NOM-127-SSA1-2021 (SSA, 2021) para el muestreo de suelos y agua, respectivamente.

Tabla 1: Coordenadas geográficas de los sitios de muestreo, códigos, población de las comunidades y sistema de agua de riego.

Comunidad	Código	Coordenada geográfica	Población*	Agua de riego
Derramadero	DR	N 36°8438, O 24°90'10.0'', altura: 1199 m	566	Sí
Joya de Luna	JL	N 35°4433, O 24°82'26.7'', altura: 1240 m	565	Sí
Cerritos	CR	N 36°3400, O 24°82'25.3'', altura: 1175 m	1100	Sí
San José	SJ	N 37°5094, O 24°76'75.4'', altura: 1275 m	450	Sí
Tepetate	TP	N 36°5502, O 24°81'00.0'', altura: 699 m	198	No
El Sauz	ES	N 36°9813, O 24°89'60.3'', altura: 1205 m	468	No
San Pedro de los Hdz	SP	N 37°5097, O 24°76'75.4'', altura: 1129 m	329	No

* número total de habitantes: INEGI, Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos, SLP, [Online - 11.05.2022]

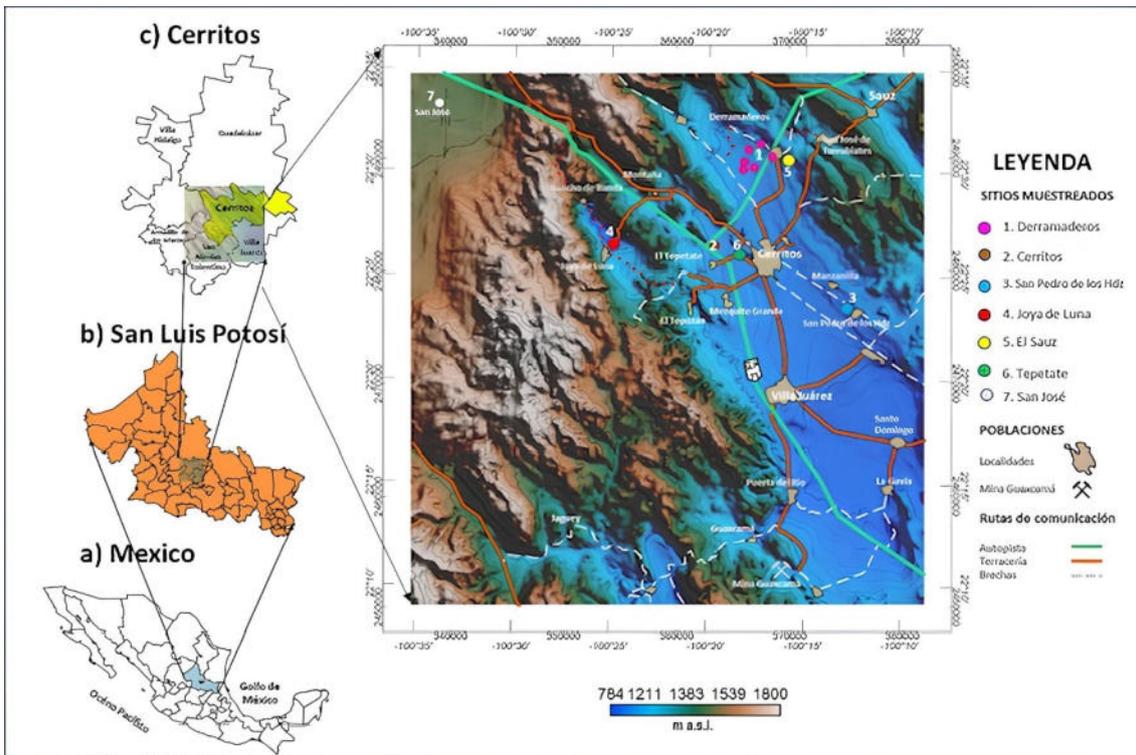


Figura 3: Mapa de los sitios de muestreo

Se muestreó una superficie de 7 hectáreas de suelos agrícolas, recolectando un total de 23 muestras de suelo. Esta cantidad de muestras supera el mínimo requerido de 21 muestras para la superficie muestreada, conforme a lo establecido por la NMX-AA-132-SCFI-2016. Se llevó a cabo un muestreo sistemático rectangular en la comunidad de DR, abarcando una superficie de 2 hectáreas, lo cual implicó la recolección de 5 muestras de suelo. Además, se implementó un muestreo sistemático triangular en las comunidades de JL (1 hectárea), CR (1 hectárea), TP (1 hectárea), ES (1 hectárea), SP (0.5 hectáreas) y SJ (0.5 hectáreas), dado el menor tamaño de las áreas a ser muestreadas. Se recolectó una masa de 2 kg de suelo agrícola en cada punto de muestreo, superando la masa mínima recomendada de 500 g conforme a la NMX-AA-132-SCFI-2016. Las muestras se obtuvieron a una profundidad de 0 a 30 cm, siendo esta profundidad seleccionada para el muestreo de suelos con fines agrícolas, según lo establecido por la misma norma. Las muestras se secaron a temperatura ambiente durante cinco días y se tamizaron a través de una malla de 60 mesh ($<250\ \mu\text{m}$). Las muestras de suelo se conservaron en una bolsa de polietileno hasta el análisis.

Las muestras de agua subterránea se tomaron en botellas de polietileno previamente limpiadas con HNO₃ al 10 % (v v⁻¹) durante 24 horas y enjuagadas con agua desionizada. Se recolectaron 16 muestras de agua subterránea (4 muestras por punto de muestreo, 2 L por ubicación) de los cuatro sitios de muestreo identificados como DR-1, DR-2, CR y JL. Un lote de muestra por sitio (1 L) utilizado para el análisis de metales y metaloides (As, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb y Zn) se conservó agregando HNO₃ (Fisher Chemical, metal traza, 1 mL por litro de muestra, pH < 2). Las muestras se transportaron en hieleras con paquetes de hielo y, en el laboratorio, fueron centrifugadas a 5000 rpm, filtradas a través de acetato de celulosa (0.45 µm) y almacenadas en la oscuridad a 4 °C.

El 23 de junio de 2023, se recolectaron de manera aleatoria 60 muestras de plantas de frijol, distribuidas equitativamente entre las comunidades de JL, DR y San José. La comunidad de San José fue agregada después del primer muestreo, cuando se obtuvo el permiso gubernamental necesario, siendo identificada como SJ. Además, en esta misma fecha, se llevó a cabo la recolección de muestras de agua de riego (2 L) y suelo agrícola (5 muestras) de la comunidad de SJ, utilizando el mismo procedimiento y preparación de muestra descrito previamente.

En el caso de las muestras de plantas de frijol, se llevó a cabo un cuidadoso procedimiento para obtener de manera integral la planta, incluyendo raíces, tallos, hojas y granos. Las plantas fueron lavadas con agua desionizada, mientras que las raíces, previamente, fueron lavadas con CaCl₂ 5 mM para la eliminación de iones adsorbidos. Posteriormente, las plantas fueron secadas durante 5 días a temperatura ambiente. En el laboratorio, las muestras fueron separadas cuidadosamente en raíces, tallo, hoja y grano, trituradas y tamizadas a 60 mesh (<250 µm). Finalmente, todas las muestras fueron conservadas a 4 °C para su posterior análisis.

Las comunidades DR, CR, SP, ES y SP no sembraron las semillas de frijol.

Se recolectaron muestras de frijol de varias marcas cultivadas exclusivamente en México y disponibles en supermercados de Monterrey, Nuevo León, México, durante el mes de septiembre de 2023. Estas muestras fueron seleccionadas estratégicamente para abarcar las marcas líderes prevalentes en el mercado mexicano, con un énfasis específico en las variedades más consumidas en el país: Negro, Pinto, Flor de Mayo y Peruano. Se seleccionó un total de 30 muestras de frijoles envasados, con pesos que oscilaron entre

0.5 y 1.0 kg, de diversos mercados en Monterrey. Esta selección comprendió 12, 7, 3 y 8 muestras de las variedades Negro, Pinto, Flor de Mayo y Peruano, respectivamente. Las muestras se etiquetaron sistemáticamente según sus variedades respectivas: N (Negro; N1 a N12), P (Pinto; P13 a P19), FM (Flor de Mayo; FM20 a FM22) y PR (Peruano; PR23 a PR30).

Las muestras se sometieron a un riguroso pretratamiento, que implicó un meticuloso lavado con agua bidestilada, seguido de un proceso de secado al aire a temperatura ambiente durante 72 h. Posteriormente, las muestras de frijol se trituraron en un polvo fino empleando una licuadora de alta potencia y un mortero de ágata. El polvo resultante se tamizó a 60 mesh (<menor a 250 μm). Las muestras procesadas se sellaron en bolsas de plástico con cierre hermético y se conservaron en el refrigerador hasta el inicio de los procedimientos analíticos.

7.2. Materiales, equipos y reactivos

Los materiales equipos y reactivos son presentados en el **Anexo 2**.

7.3. Metodologías de digestión ácida para suelo agrícola, planta de frijol y frijol comercial

Para determinar el contenido total de As, Ca, Cu, Mn, Mg, Sb, Zn y Fe, las muestras de suelo agrícola se digirieron utilizando el procedimiento USEPA 3052 ligeramente modificado (USEPA, 1996). Se añadieron 0.25 g de muestra de suelo agrícola a un recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) de 75 mL, junto con 4.0 mL de HNO_3 al 65 % (v v^{-1}), 0.5 mL de HCl al 37 % (v v^{-1}) y 0.5 mL de HF al 51 % (v v^{-1}) (Fisher Scientific, calidad de análisis de trazas). Se dejó reposar durante 20 min a temperatura ambiente. Luego, se cerraron los recipientes y la mezcla se calentó a 180 °C durante 20 min en un horno de microondas (Mars 6 One Touch Technology Microwave Lab Station, CEM Microwave Technology Ltd., NC, EE. UU.). Después de enfriar, la disolución se diluyó a 10 mL utilizando agua bidestilada y se sometió a centrifugación a 10,000 rpm durante 10 min.

En el caso del Hg, se digirieron 0.25 g de muestras de suelo en un recipiente de PTFE de 75 mL a 180 °C durante 10 min en el horno de microondas (Mars 6 One Touch Technology Microwave Lab Station, CEM Microwave Technology Ltd., NC, EE. UU.) utilizando 9 mL de HNO_3 al 65 % (v v^{-1}). Después de enfriar, la disolución se diluyó a 10

mL utilizando agua bidestilada y se sometió a centrifugación a 10,000 rpm durante 10 min.

En cuanto a la determinación Cd, Pb y Sb en el suelo agrícola y As y Sb en las partes de la planta de frijol (raíces, tallos, hojas y granos) y frijol comercial, se empleó un método común de digestión. Se tomaron 0.25 g de cada muestra en un recipiente de PTFE de 25 mL y se sometieron a un proceso de digestión a 180 °C durante 10 min en un horno de microondas (modelo Multiwave, Anton Paar, Graz, Austria), utilizando 4 mL de HNO₃ bidestilado 65 % (v v⁻¹) (Merk). Posteriormente, después de enfriar las disoluciones resultantes se diluyeron a un volumen final de 10 mL utilizando agua Milli-Q y fueron sometidas a centrifugación a 4,000 rpm durante 10 min.

Se prepararon blancos de reactivo que consistían en la mezcla de HNO₃, HCl y HF, o HNO₃ (análogos a los métodos de digestión aplicados) y se analizaron mediante las respectivas técnicas analíticas para garantizar que no hubiera contaminación debida a los ácidos utilizados en la metodología de digestión.

7.4. Determinación de As, Cd, Hg, Pb y Sb

7.4.1. Agua de riego y suelo agrícola

Los niveles totales de As en muestras de agua subterránea y suelo digerido se determinaron utilizando un espectrómetro de fluorescencia atómica de generación de vapor (HG/CV-AFS, por sus siglas en inglés) modelo Rayleigh AF-640A (Beijing Rayleigh Analytical Instrument Corp., Beijing, China). Para la determinación de As se utilizó tetrahidroborato de sodio (NaBH₄) al 1 % (m v⁻¹) como reactivo para la formación del hidruro, estabilizado con NaOH al 0.5 % (m v⁻¹) y una disolución de HCl al 10 % (v v⁻¹) como acarreador. El **Anexo 3** describe los parámetros instrumentales aplicados para la determinación de As en muestras de agua de riego y suelo agrícola. En todas las muestras, tanto de agua como suelo, se añadió 1 mL de una solución reductora de KI 0.5 % (m v⁻¹) y ácido ascórbico (C₆H₈O₆) 0.25 % (m v⁻¹) por cada 10 mL de muestra, con tiempo total de reacción de 1 h. Este agente reductor, tiene la finalidad de garantizar que el As de la muestra esté en la forma química As³⁺ (especie química que genera hidruro de As más rápidamente (AsH₃), garantizando de esta manera la mayor sensibilidad). Las curvas de calibración para el análisis de As, tanto en las muestras de agua de riego como suelo agrícola fueron preparadas a partir de sucesivas diluciones, partiendo inicialmente del estándar comercial 1000 mg L⁻¹ (Agilent Technologies). El rango de calibración fue

establecido entre 1.00 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el agua de riego y 0.500 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el suelo agrícola, con muestras diluidas apropiadamente.

La concentración Hg en las muestras de agua subterránea y suelo agrícola se cuantificó utilizando CV-AFS, utilizando el mismo equipo mencionado para determinar As, cuyas condiciones instrumentales se muestran en el **Anexo 3**. La solución estándar de Hg de 1000 mg L^{-1} (Agilent Technologies) fue diluida adecuadamente para proporcionar las soluciones estándar de calibración (1.0 a 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$) para la determinación de Hg. Las muestras fueron diluidas apropiadamente y se añadió un volumen de 2.5 mL de una solución de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (tiourea, Sigma-Aldrich, México) 10 % (m v⁻¹) para eliminar las interferencias de Fe y Cu en la detección de Hg total de acuerdo con el indicado en el manual del equipo para análisis de Hg en suelo. En este caso, el agente reductor fue una solución de NaBH_4 al 0.03 % (m v⁻¹) disuelta en NaOH al 0.05 % (m v⁻¹). Se utilizó una solución de HCl al 3 % (v v⁻¹) como acarreador.

Los niveles de Cd, Pb y Sb en las muestras de agua subterránea se determinaron por ICP OES (Perkin-Elmer 4300 Optima DV ICP OES, Norwalk, CT, EE. UU.). El **Anexo 4** presenta los parámetros instrumentales de ICP OES. Para la determinación de Cd, Pb y Sb, las soluciones estándar de 1000 mg L^{-1} (Agilent Technologies) se diluyeron adecuadamente para proporcionar las soluciones estándar de calibración (50 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$). Las mediciones se llevaron a cabo a partir de la muestra digerida aforada a 10 mL con agua bidestilada.

Las concentraciones de Cd y Pb en el suelo agrícola fueron cuantificadas empleando un espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito de alta resolución con fuente continua modelo contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemania). El gas de purga de alta pureza fue argón (99.996 %, White Martins, São Paulo, Brasil). Se utilizó una solución de Pd 0.05 % (m v⁻¹) + Mg 0.03 % (m v⁻¹) como modificador químico. Se preparó a partir de una dilución de soluciones stock de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ de 10 g L^{-1} . Se emplearon tubos de grafito y plataformas, recubiertos pirolíticamente, para sólidos, a lo largo de esta investigación. La preparación de estándares de trabajo implicó la dilución en serie de una solución stock de Cd y Pb de 1000 mg L^{-1} (SpecSol, QuimLab, Jacareí, SP, Brasil) con HNO_3 0.14 mol L^{-1} . La masa del analito dentro del atomizador osciló entre 10 y 100 pg para Cd y entre 0.1 y 3.0 ng para Pb. Este rango de masa delimita el rango de trabajo del método analítico empleado para cuantificar las concentraciones de Cd y Pb en las muestras. Los experimentos se realizaron a una longitud de onda de

283.306 nm y 228.802 nm para Pb y Cd, respectivamente. El programa de calentamiento del horno de grafito utilizado para determinar Pb y Cd está presentado en el **Anexo 5**. Para la cuantificación de Pb y Cd en las muestras de suelo, 1 mL del digerido fue diluido 15 veces y de esta dilución un volumen entre 10 y 20 μL , dependiendo de la concentración del analito en la muestra fueron adicionados en la plataforma juntamente con 20 μL de modificador químico. Posteriormente, la plataforma se introdujo en el tubo de grafito utilizando un sistema de muestreo sólido manual SSA 6 (Analytik Jena), que comprende un riel y un par de pinzas preajustadas.

Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica con generación de hidruros con horno de grafito (HG-GF AAS) modelo Zeenit 650P (Analytik Jena AG, Alemania) para la medición de Sb en las muestras de suelo agrícola. Los experimentos utilizaron un atomizador de tubo de grafito calentado transversalmente y con corrección de fondo de deuterio. Además, se utilizó la operación en modo de lote con el sistema de generación de hidruros HS 5 (Analytik Jena). Se empleó una lámpara de cátodo hueco (Analytik Jena) que operaba a 217.5 nm y 7.0 mA, con una ranura espectral de 0.8 nm. Se utilizaron tubos de grafito con una plataforma integrada (Analytik Jena), recubiertos pirolíticamente, para las mediciones por HG-GF AAS. El programa de calentamiento del horno de grafito utilizado para determinar Sb está presentado en el **Anexo 6**. El Iridio (Ir) se utilizó como un modificador permanente. La deposición del recubrimiento de Ir implicó la inyección sucesiva de alícuotas de 15 μL de una solución stock de Ir de 1000 mg L^{-1} , realizada diez veces. Después de cada inyección, el tubo siguió un programa de temperatura definido de acuerdo con lo descrito en el **Anexo 7**. Este protocolo fue diseñado para generar una capa superficial reactiva de 150 μg de Ir en la plataforma.

La pre-reducción de cualquier especie Sb pentavalente a su estado trivalente antes de iniciar la generación de hidruros fue realizada añadiendo a 5 mL de la muestra digerida 20 mL de HCl 2.7 mol L^{-1} , preparado a partir de HCl concentrado al 37 % (m v^{-1}) (Merck), junto con 5 mL de un agente pre-reductor yoduro de potasio (Merk) 5 % (m v^{-1}) y ácido ascórbico (Merk) 5 % (m v^{-1}) con tiempo total de reacción de 1 h. Para la generación de hidruros de Sb, se utilizaron soluciones acuosas recién preparadas con de NaBH_4 (Merck) 1.6 % (m v^{-1}) estabilizado con NaOH al 0.3 % (m v^{-1}) (Merk). En la determinación de Sb en las muestras de suelo agrícola, la calibración se llevó a cabo utilizando distintas alícuotas del material de referencia certificado "*Sandy Loam Soil*" (CRM027), previamente digerido y reducido, siguiendo el mismo procedimiento que las muestras. Se

utilizaron alícuotas que variaban entre 55 μL y 400 μL , lo que representaba una masa de Sb en el atomizador en un rango de 2.56 a 69.3 ng de Sb. Un volumen de 4 o 5 mL de la muestra reducida fue utilizado dependiendo de la concentración del analito en la muestra.

La exactitud de los procedimientos analíticos para todos los elementos evaluados en las muestras de suelo se verificó mediante los materiales de referencia certificado *Sandy Loam Soil* (CRM027) y BCR 723 (*Road dust*, Comisión Europea, Instituto de Materiales de Referencia y Mediciones). Las muestras de suelo fueron digeridas en duplicado con dos mediciones tomadas para cada muestra digerida individual. Por otro lado, la exactitud del procedimiento analítico para la determinación de As en muestras de agua subterránea se evaluó utilizando el material de referencia certificado BCR-610 para agua subterránea (3 mediciones). Además, la metodología demostró una desviación estándar relativa (RSD) satisfactoria menor al 5 % para concentraciones en partes por millón (ppm), lo que la hace analíticamente adecuada (AOAC, 2016). Además, para concentraciones en partes por billón (ppb), el valor de RSD se encontraba dentro de un rango aceptable menor al 10 % (AOAC, 2016). Además, se realizaron verificaciones de calibración con frecuencia para garantizar la estabilidad.

7.4.2. Planta de frijol (raíces, tallos, hojas y granos) y frijol comercial

La determinación del contenido total de Hg se llevó a cabo utilizando un analizador directo de Hg (DMA-80 evo; Milestone, Sorisole, Italia). Básicamente, la muestra se introduce en el horno, donde experimenta un calentamiento secuencial: desde 200 °C (temperatura de secado) durante 60 s hasta 650 °C (temperatura de incineración) durante 105 s. Este proceso controlado garantiza la reducción y volatilización del Hg. Posteriormente, el Hg se secuestra selectivamente dentro del amalgamador. La liberación del Hg del amalgamador se logra someténdolo a 850 °C durante 3 s antes de llevarlo al fotodetector. La absorbancia de la radiación emitida por una lámpara de Hg se cuantifica a 253.7 nm. El analizador directo de Hg se calibró utilizando el SRM 1568b (harina de arroz, Instituto Nacional de Normas y Tecnología, Gaithersburg, EE. UU.). El valor certificado de Hg dentro de este material de referencia es de $5.91 \pm 0.36 \mu\text{g kg}^{-1}$. Para calibrar el instrumento DMA-80 evo, se introdujo una masa de SRM 1568b (harina de arroz, Instituto Nacional de Normas y Tecnología, Gaithersburg, EE. UU.) que oscila entre 0.025 y 0.200 g, lo que corresponde a un rango de masa de Hg de 0.15 a 1.2 ng. Para la cuantificación Hg, aproximadamente 100 mg de muestras de partes de planta de frijol (raíces, tallo, hojas y granos), mientras 300 mg para las muestras de frijol comercial

fueron pesados en barcas de níquel y sometidos a análisis directo utilizando el DMA-80 evo.

Para la determinación de As y Sb, se empleó el espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito y generación de hidruros (HG-GF AAS), tal como se detalló previamente para la determinación de Sb en muestras de suelo agrícola. Se utilizaron los mismos parámetros de calentamiento del horno de grafito, pre-reducción y recubrimiento de la plataforma con Ir como modificador químico permanente, así como las concentraciones de las soluciones de NaBH₄ y NaOH mencionadas anteriormente. En el caso del As la medición se realizó utilizando una lámpara de cátodo hueco (Analytik Jena) a 193.7 nm para As, operando a una corriente de 5.0 mA y con una ranura espectral de 0.8 nm. La preparación de los estándares de trabajo implicó la dilución en serie de una disolución stock de As y Sb de 1000 mg L⁻¹ (SpecSol, QuimLab, Jacareí, SP, Brasil) con HNO₃ 0.14 mol L⁻¹. La masa de As y Sb dentro del atomizador se encontraba en el rango de 0.2 a 1.7 ng y de 0.3 a 3.3 ng, respectivamente. Este intervalo delimita el rango de trabajo de la metodología analítica empleada para la cuantificación de las concentraciones de As y Sb en las muestras, respectivamente. Para la determinación de As un volumen de muestra pre-reducida entre 0.1 a 7 mL fueron utilizados para la cuantificación, mientras para el Sb fueron utilizados un volumen entre 1 y 8 mL, en ambos los casos dependiendo del contenido total del analito, As o Sb, en la muestra evaluada (raíz, tallo, hoja y grano).

De forma distinta del método utilizado para la determinación de Cd y Pb en el suelo, en las partes de la planta de frijol, así como en las muestras de frijol comercial, se empleó la técnica de HR-CS GF AAS utilizando análisis directo de muestras sólidas. El programa de calentamiento del horno de grafito para la determinación de Cd y Pb fue previamente descrito. Para la cuantificación de Pb y Cd, se pesó una masa de muestra sobre la plataforma de grafito utilizando una microbalanza M2P (Sartorius, Göttingen, Alemania) entre 0.04 a 2 mg y 0.3 a 2 mg para la determinación de Cd y Pb, respectivamente, seguido por la adición de 20 µL de una solución de modificador químico (Pd/Mg). Como descrito anteriormente, la muestra y el modificador químico se introdujeron en el tubo de grafito utilizando un sistema de muestreo sólido manual SSA 6 (Analytik Jena).

Se implementó un riguroso protocolo de control de calidad que incluyó blancos de reactivo, muestras replicadas y el uso de materiales de referencia certificados, específicamente SRM 1573a (Tomato leaves, Instituto Nacional de Normas y Tecnología,

Gaithersburg, EE. UU.) y SRM 1515 (Apple leaves, Instituto Nacional de Normas y Tecnología, Gaithersburg, EE. UU.). En cuanto a las muestras digeridas, se llevó a cabo un procedimiento de digestión duplicado, con dos mediciones tomadas para cada muestra digerida individual (determinaciones de As y Sb). Para la cuantificación de Cd y Pb, se realizaron análisis en cinco réplicas, mientras que para Hg se realizaron análisis en triplicado. Además, se realizaron verificaciones de calibración con frecuencia para garantizar la estabilidad. En todas las mediciones los valores de RSD % estaban dentro del rango analíticamente aceptable.

7.5. Caracterización fisicoquímica del agua de riego y suelo agrícola

Los **Anexos 8 y 9** presentan los parámetros instrumentales empleados en la determinación de metales por FAAS y determinación de aniones por cromatografía de intercambio iónico, respectivamente.

Las características químicas y físicas del agua subterránea, incluyendo la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica (CE) y el oxígeno disuelto (DOx), fueron determinadas *in situ* utilizando equipo electroquímico portátil (Orion Star A329, Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, EE. UU.) Fueron determinados por FAAS Ca, Cu, Fe, Mg, Mn y Zn, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Varian, modelo SpectrAA 220FS. Las curvas de calibración de dichos elementos fueron preparadas a partir de los estándares comerciales de 1000 mg L⁻¹ descritos en el **Anexo 2.**, preparando las disoluciones aforadas con agua bidestilada y rango de calibración de 0.1 a 1.0 mg L⁻¹ para la determinación de Mg y 0.5 a 5 mg L⁻¹ para la determinación de los otros elementos. Para la determinación de Ca y Mg todas las muestras de agua de riego fueron diluidas en la proporción 1:50 (muestra de agua y agua bidestilada, respectivamente). El contenido de carbono orgánico total (TOC) y carbono inorgánico total (TIC; la suma de HCO₃⁻ y CO₃²⁻) se midió en muestras de agua no acidificadas (TOC-VCSH, Shimadzu, Kyoto, Japón). Las muestras de agua se diluyeron 1:10 con agua bidestilada. Dos curvas de calibración fueron preparadas para el análisis de TOC: una de biftalato de potasio y otra de carbonato de sodio, ambas en un rango de 1 a 80 mg L⁻¹. Para la determinación de F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ fue utilizado un cromatógrafo de intercambio iónico, Thermo Scientific, modelo Dionex ICS-1100 con un supresor de aniones Dionex (ASRS™ 300 × 4 mm, 25 mA) y una columna analítica Dionex IonPac™ AS23 (250 mm × 4 mm). La curva de calibración fue preparada a partir de una mezcla de sales que contenía los aniones de interés, generado una concentración de 1000 mg L⁻¹ de

cada ion, y sucesivas diluciones, en un rango de 0.5 a 20 mg L⁻¹. Las muestras fueron diluidas de manera apropiada, considerando las concentraciones de los aniones presentes.

Para la determinación de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn y Zn en el suelo agrícola se utilizaron las mismas condiciones instrumentales que para el agua de riego. Para la determinación de estos elementos las muestras digeridas de suelos fueron apropiadamente diluidas (rango de 0 a 450 veces), correspondientes a los rangos de las curvas de calibración de cada método analítico. Para el extracto acuoso del suelo agrícola, con una proporción suelo:agua bidestilada de 1:10 (m m⁻¹), se determinó el pH (calibrando el electrodo con buffers 4, 7 y 10), CE (calibrado con un estándar de 1.413 mS cm⁻¹), TOC y aniones. La suspensión se agitó a 200 rpm durante 24 h, las muestras se centrifugaron a 10,000 rpm durante 10 min para separar el sobrenadante y posteriormente fueron filtradas (filtros Phenex RC, de acetato de celulosa, 0.45 µm). El pH fue determinado en los extractos acuosos utilizando el potenciómetro Thermo Scientific Orion Star A214, mientras la conductividad se determinó utilizando un equipo medidor multiparámetro, YSI Incorporated, modelo 556 MPS. El TOC se determinó utilizando un analizador de TOC (TOC-VCSH, Shimadzu, Kyoto, Japón) con las muestras previamente diluidas 50 veces, y mismo rango de calibración, mientras las concentraciones de iones F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ se examinaron mediante cromatografía de iones bajo las mismas condiciones que las muestras de agua con los extractos acuosos apropiadamente diluidos.

Para la caracterización de los minerales predominantes en las muestras de suelo, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) combinada con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés). El análisis se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 600 (FEI, Hillsboro, OR, EE. UU.), complementado con microanálisis EDS realizado con un equipo EDAX Apollo-X (EDAX, Mahwah, NJ, EE. UU.). Se generaron microfotografías utilizando los modos de imagen de electrones retrodispersados y electrones secundarios en cortes pulidos de 30 mm recubiertos con carbono. Las imágenes se capturaron con una distancia de trabajo de 10 mm y un tiempo de adquisición de 80 ms. Adicionalmente, se utilizó un analizador de liberación mineralTM y mapeo de elementos mediante rayos X para obtener información detallada sobre la composición de elementos y la distribución relativa de los mismos en las muestras. Este enfoque integrado de microanálisis proporcionó una caracterización completa de la composición mineral de

las muestras de suelo, permitiendo una comprensión más profunda de la estructura y la diversidad mineralógica presentes en la muestra.

7.6. Fraccionamiento de As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola

Las fracciones químicas (FR) de As, Cd, Hg, Pb y Sb en las muestras de suelo se determinaron mediante un procedimiento de extracción secuencial de cuatro etapas (Sahuquillo *et al.*, 2003). Las etapas se etiquetaron como FR1 (ácido acético 0.11 mol L^{-1}), FR2 (clorhidrato de hidroxilamina 0.5 mol L^{-1} a pH 1.5), FR3 (peróxido de hidrógeno 8.8 mol L^{-1} y luego acetato de amonio 1.0 mol L^{-1}) y FR4 para el residuo final (digestión por microondas, previamente descrita). La **Tabla 2** describe la metodología de extracción secuencial adoptada. Para el fraccionamiento químico, se añadió 1 g de suelo a tubos de 50 mL, seguido de 20 mL de reactivos de extracción para As y 10 mL para Hg, Cd, Pb y Sb. Las suspensiones se agitaron durante 16 h a temperatura ambiente en un baño agitador. Las muestras se centrifugaron a 5000 rpm durante 5 min después de cada etapa de extracción y fueron filtradas con filtro de acetato de celulosa ($0.45 \mu\text{m}$). El sobrenadante se mantuvo a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los análisis por HG-AFS (As), CV-AFS (Hg), HG-GF AAS (Sb) y HR-CS GF AAS (Cd y Pb). La eficacia del proceso de extracción secuencial se evaluó determinando las cantidades de los elementos evaluados presentes en blancos de reactivos con niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb por debajo del LOD y contrastando la suma de los contenidos de los analitos de interés extraídos en todas las etapas con la cantidad total del analito evaluado en el suelo agrícola.

Tabla 2: Metodología de extracción secuencial para As, Cd, Hg, Pb y Sb.

Etapas	Fracción	Fase	Reactivos	Tiempo de agitación y temperatura
FR1	Soluble en agua y ácido	Carbonatos y metales intercambiables	1.0 g de suelo + 10 mL de $\text{HCH}_3\text{COO } 0.11\text{M}$	16 h a temperatura ambiente
FR2	Reducible	Óxidos/hidróxidos de Fe y Mn	Residuo + 10 mL de $\text{NH}_2\text{OH.HCl } 0.5 \text{ M}$ (pH 1.5, HNO_3)	16 h a temperatura ambiente
FR3	Oxidable	Materia orgánica y sulfuros	Residuo + 2 mL de H_2O_2 al 30 % (pH 2, HNO_3) + 8 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M (pH 2, HNO_3)	1 h a temperatura ambiente, 1 h a 85°C y 16h a temperatura ambiente

*FR4	Residual	Minerales primarios y/o secundarios	4 mL de HNO ₃ + 0.5 mL de HCl + 0.5 mL de HF	20 min temperatura ambiente, 15 min para llegar a 180 °C y 20 min a 180 °C
-------------	----------	-------------------------------------	---	--

*Hg, Cd, Pb y Sb únicamente con HNO₃ y digestión previamente descrita.

7.7. Análisis estadístico

La correlación entre parámetros del suelo como la caracterización fisicoquímica y las concentraciones de metales y metaloides de los campos agrícolas se determinó utilizando el Análisis de Componentes Principales (PCA, por sus siglas en inglés; software IBM SPSS Statistics versión 21). El número de componentes se determinó considerando los componentes con valores propios mayores que 1. La similitud de las muestras de suelo agrícola se evaluó utilizando el Método de Agrupación de Ward y la distancia euclidiana del Análisis de Conglomerados (CA, por sus siglas en inglés), con normalización de Kaiser y rotación Varimax.

7.8. Figuras de mérito del método analítico

Las figuras de mérito evaluados incluyen: la ecuación de regresión lineal, rango de trabajo, coeficiente de determinación (R^2), límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), masa característica (m_0), sensibilidad, exactitud y precisión.

La ecuación de regresión lineal es una expresión matemática que describe la relación lineal entre dos variables, una variable independiente (X) y una variable dependiente (Y). Se utiliza para modelar y predecir la relación entre estas variables en un contexto estadístico.

El coeficiente de determinación, denotado como R^2 , es una medida estadística que proporciona información sobre la proporción de la variabilidad de una variable dependiente que es explicada por la variabilidad de una variable independiente en un modelo de regresión. En otras palabras, R^2 evalúa qué tan bien los valores predichos por el modelo se ajustan a los valores observados de la variable dependiente. El coeficiente de determinación varía de 0 a 1. Un valor de R^2 cercano a 1 indica sugiere un buen ajuste. Por otro lado, un valor cercano a 0 indica que el modelo de regresión lineal no explica bien la variabilidad de la variable dependiente.

La pendiente de la curva de calibración en un método analítico proporciona información sobre la sensibilidad del método. Cuanto mayor sea la pendiente de la curva, mayor será la sensibilidad del método. Una pendiente más pronunciada indica que

pequeños cambios en la concentración del analito producirán cambios más grandes en la respuesta analítica (IUPAC, 1995; Skoog *et al.*, 2015; Leite, 2002).

Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) son parámetros de mérito analíticos que establecen la capacidad de análisis de un método analítico en condiciones de máxima sensibilidad de operación instrumental. El LOD es definido como la mínima concentración de analito que puede ser detectada a un nivel de confianza especificado, es decir, a menor cantidad de un analito cuya señal puede distinguirse de la del ruido instrumental. El LOQ es la mínima concentración de analito que se puede cuantificar, con una certeza estadística específica, bajo condiciones experimentales bien definidas. Estos parámetros analíticos pueden ser calculados de acuerdo con las **Ecuaciones 8 y 9**, donde “s” representa la desviación estándar del blanco y “m” la pendiente de la curva de calibración, también conocida como la sensibilidad del método analítico (Skoog *et al.*, 2015).

$$LOD = \frac{3s}{m} \quad \text{[Ecuación 8]}$$

$$LOQ = \frac{10s}{m} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

La determinación del LOD y LOQ para el análisis por cromatografía de iones, fue calculado utilizando la desviación estándar de 7 mediciones del estándar de menor concentración, mientras para los otros análisis (AAS, AFS, analizador directo de Hg) 10 mediciones del blanco. La pendiente de la curva de calibración fue determinada utilizando el programa OriginLab.

La masa característica (m_0) se define como la masa mínima de analito que absorbe 1 % de la radiación de la lámpara (equivalente a 0.0044 s de absorbancia). Este parámetro desempeña un papel esencial en la evaluación de la sensibilidad de las técnicas analíticas. Cuanto menor sea la m_0 , mayor será la sensibilidad del método, ya que implica que se puede detectar concentraciones más bajas del analito de interés (Welz & Sperling, 1998; Hibbert, 2023). La m_0 fue evaluada para As, Cd, Pb y Sb en las muestras determinadas por GF AAS, y para el Hg determinado a través del analizador directo de Hg.

La exactitud se puede definir como la proximidad de una medición al valor verdadero o al valor aceptado como estándar (Skoog *et al.*, 2018). La exactitud fue evaluada utilizando materiales de referencia certificados (BCR-610 *Groundwater*; *Sandy Loam* (CRM027), SRM 1573a - *tomato leaves*, SRM 1515 - *apple leaves*) y además

estudios de recuperación (en los SEPs) que se basa en comparar la cantidad de analito recuperada de una muestra conocida con la cantidad teórica o esperada.

La precisión se refiere a la reproducibilidad o consistencia de las mediciones realizadas bajo las mismas condiciones. Es decir, cuán cercanos están varios valores medidos entre sí cuando se repite una medición en las mismas condiciones. Una medición precisa indica que los resultados son consistentes y reproducibles, aunque no necesariamente cercanos al valor verdadero o estándar (Skoog *et al.*, 2018). La precisión fue evaluada mediante el cálculo de la desviación estándar relativa porcentual (RSD %). Es importante mencionar que un criterio comúnmente aceptado para la precisión es que el RSD sea menor al 10 % para concentraciones en ppb (partes por mil millones) y menor al 5 % para concentraciones en ppm (partes por millón).

7.9. Evaluación del riesgo ecológico

La evaluación de la contaminación del suelo agrícola se llevó a cabo utilizando seis índices de contaminación: factor de contaminación (C_f , por sus siglas en inglés), factor de riesgo ecológico (E_r , por sus siglas en inglés), riesgo ecológico potencial (PERI, por sus siglas en inglés), índice de geoacumulación (I_{geo} , por sus siglas en inglés), factor de enriquecimiento (E_f , por sus siglas en inglés) e índice de carga de contaminación (PLI, por sus siglas en inglés). Estos índices proporcionan colectivamente una perspectiva integral y multidimensional sobre la magnitud de la contaminación del suelo, mejorando así la confiabilidad y profundidad de los hallazgos.

El factor de contaminación (C_f) se utilizó para evaluar la contaminación de elementos traza en los suelos y se estableció mediante la **Ecuación 10**.

$$C_f = \frac{C_m}{C_{background}} \quad \text{[Ecuación 10]}$$

Donde: C_f es el factor de contaminación; C_m son los niveles de metales o metaloides en los suelos en unidades de mg kg^{-1} ; $C_{background}$ es la concentración de fondo de los metales y metaloides. Se utilizaron concentraciones de fondo de $11.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para As, $0.36 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$ para Hg, $29.2 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb, y $0.8 \mu\text{g g}^{-1}$ para Sb, obtenidas de la literatura existente (Radu *et al.*, 2009; Kubier *et al.*, 2019; Gworek *et al.*, 2020; Rouhani *et al.*, 2023). La categorización del C_f se describe de la siguiente manera: grado bajo de contaminación ($C_f < 1$), grado moderado de contaminación ($1 \leq C_f < 3$), grado

considerable de contaminación ($3 \leq C_f < 6$) y grado muy alto de contaminación ($C_f \geq 6$) (Astatkie *et al.*, 2021).

Basado en los parámetros de toxicidad de los metales o metaloides y las respuestas ambientales, el factor de riesgo ecológico (E_r) es un método para evaluar el riesgo ecológico en el suelo (tolerancia de los sistemas biológicos). Los valores de E_r se evaluaron utilizando la **Ecuación 11**.

$$E_r = T_r C_f \quad \text{[Ecuación 11]}$$

Donde E_r es el factor de riesgo ecológico; T_r son los valores de factores de respuesta tóxica de los metales o metaloides (10, 30, 40, 5 y 10 para As, Cd, Hg, Pb y Sb respectivamente), y C_f es el factor de contaminación (Raj *et al.*, 2017). La categorización de E_r se describe de la siguiente manera: $E_r < 40$ bajo riesgo; $40 \leq E_r < 80$ riesgo moderado; $80 \leq E_r < 160$ riesgos considerable; $160 \leq E_r < 320$ alto riesgo; $E_r \geq 320$ riesgo muy alto (Saha *et al.*, 2022).

Un método empleado para evaluar los peligros ambientales planteados por el suelo es el índice de riesgo ecológico potencial (PERI). Los valores de PERI se evaluaron utilizando la **Ecuación 12**.

$$PERI = \sum E_r \quad \text{[Ecuación 12]}$$

Donde PERI es el riesgo ecológico total y E_r es el factor de riesgo ecológico. La categorización del riesgo ecológico total (PERI) se describe de la siguiente manera: bajo riesgo ($PERI \leq 150$), riesgo moderado ($150 < PERI \leq 300$), riesgo considerable ($300 < PERI \leq 600$) y riesgo alto ($PERI > 600$) (Dang *et al.*, 2021).

Con el fin de evaluar el grado de contaminación de metales y metaloides en el suelo agrícola, se calculó el índice de geoacumulación (I_{geo}) según la **Ecuación 13**.

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_m}{1.5C_{background}} \right) \quad \text{[Ecuación 13]}$$

Donde: I_{geo} es el índice de geoacumulación; C_m son los niveles de metales o metaloides (mg kg^{-1}) en los suelos; $C_{background}$ es la concentración de fondo de metales y metaloides en estudio mencionada anteriormente. La categorización del índice de geoacumulación (I_{geo}) se describe de la siguiente manera: $I_{geo} < 0$ (No contaminado); $0 < I_{geo} < 1$ (No contaminado a moderadamente contaminado); $1 < I_{geo} < 2$ (Moderadamente

contaminado); $2 < I_{geo} < 3$ (Moderadamente a fuertemente contaminado); $3 < I_{geo} < 5$ (Fuertemente contaminado); $5 < I_{geo}$ (Extremadamente contaminado) (Birch, 2013).

El factor de enriquecimiento (E_f) del elemento de interés se determina midiendo la concentración del elemento en comparación con un valor de referencia. Un elemento de referencia puede ser un elemento geoquímicamente distintivo con una alta concentración ambiental que no muestra propiedades sinérgicas o antagonistas con el elemento en estudio. El hierro (Fe), el método de normalización más utilizado sirvió como elemento de referencia en esta investigación. Por lo tanto, se utilizó la **Ecuación 14** para determinar E_f (Pandey *et al.*, 2016).

$$E_f = \frac{\frac{C_m}{C_{Fe}}}{C_{background Fe}} \quad [\text{Ecuación 14}]$$

Donde: C_m son los niveles de metales y metaloides (mg kg^{-1}) en los suelos; C_{Fe} es la concentración de hierro en la muestra de suelo; $C_{background}$ es la concentración de referencia de metales y metaloides en estudio; $C_{background Fe}$ es la concentración de referencia de hierro ($26,000 \text{ mg kg}^{-1}$). Un valor de E_f cercano a 1 indica que el elemento está incorporado en la corteza, E_f por debajo de 1 indica que es probable que el elemento se haya movilizadado o reducido, mientras que los valores mayores a 1 muestran que el elemento es de origen antropogénico y valores de E_f superiores a diez indican que probablemente el elemento no tenga origen geológico natural (Pandey *et al.*, 2016).

Para evaluar de manera integral el nivel de contaminación en los suelos agrícolas bajo investigación, se utilizó el índice de carga de contaminación (PLI) según la **Ecuación 15**.

$$PLI = \sqrt[n]{(C_{f1} \times C_{f2} \times C_{f3} \times C_{f4} \times C_{fn})} \quad [\text{Ecuación 15}]$$

Donde: PLI es el índice de carga de contaminación; C_f representa el factor de contaminación de cada contaminante, y "n" representa el número de contaminantes. La categorización del PLI se describe de la siguiente manera: $PLI = 0$ concentración de fondo; $0 < PLI \leq 1$ no contaminado; $1 < PLI \leq 2$ poco contaminado; $2 < PLI \leq 3$ moderadamente contaminado; $3 < PLI \leq 4$ moderadamente a altamente contaminado; $4 < PLI \leq 5$ altamente contaminado; $PLI > 5$ extremadamente contaminado (Kasilingam *et al.*, 2016).

7.10. Factores de bioacumulación y translocación

Con el objetivo de comprender la dinámica de la contaminación ambiental obteniendo información sobre la capacidad de la planta de frijol para absorber y movilizar contaminantes desde el suelo hasta sus tejidos se emplearon las ecuaciones para el cálculo de los factores de bioacumulación (BAF, por sus siglas en inglés) y translocación (TF, por sus siglas en inglés). Específicamente, la **Ecuación 16** fue empleada para el cálculo del BAF, mientras que las **Ecuaciones 17, 18 y 19** se utilizaron para el cálculo de los TF.

$$BAF = \frac{C_{raíz}}{C_{suelo}} \quad [\text{Ecuación 16}]$$

$$TF = \frac{C_{tallo}}{C_{raíz}} \quad [\text{Ecuación 17}]$$

$$TF = \frac{C_{hoja}}{C_{raíz}} \quad [\text{Ecuación 18}]$$

$$TF = \frac{C_{grano\ frijol}}{C_{raíz}} \quad [\text{Ecuación 19}]$$

$$TF_{total} = \sum TF_{parte\ aérea} \quad [\text{Ecuación 20}]$$

En el caso en que el BAF sea menor o igual a 1, se infiere que la planta tiene la capacidad de absorber metales o metaloides del suelo, aunque la acumulación en sus tejidos es limitada. Es decir, la planta asimila estos contaminantes, pero no los retiene ni acumula de manera significativa en su biomasa. Por otro lado, cuando el BAF supera el valor de 1, señala que los metales o metaloides se están acumulando en los tejidos de la planta. Esto indica que la planta no solo los absorbe del suelo, sino que también los retiene y acumula en concentraciones más elevadas en diversas partes, como raíces, tallos, hojas o granos. Un BAF superior a 1 sugiere un potencial de bioacumulación de metales en la planta (Zakaria *et al.*, 2021).

En relación con el TF, un valor igual o menor a 1 indica una translocación limitada de los metales o metaloides dentro de la planta. En este escenario, la planta tiene la capacidad de absorberlos, pero su retención es baja o limitada al moverse desde las raíces hacia otras partes de la planta. En cambio, si el valor de TF es mayor que 1, indica una translocación significativa de estos contaminantes dentro de la planta. En este caso, la planta no solo absorbe eficientemente los metales o metaloides, sino que también los transporta de las raíces hacia otras partes, como tallos, hojas o granos (Islam *et al.*, 2020; Oliveira-Mesquita *et al.*, 2021).

7.11. Evaluación de riesgo a la salud humana

La evaluación del riesgo para la salud humana debido a la exposición a metales y metaloides se realizó utilizando la metodología de la USEPA (USEPA, 2004) con el fin de establecer el riesgo no cancerígeno y cancerígeno en adultos y niños en las áreas estudiadas. La medición o estimación de la intensidad, frecuencia y duración de la exposición humana a contaminantes ambientales son los objetivos de la evaluación de la exposición. El **Anexo 10** presenta los parámetros y valores utilizados para estimar la evaluación del riesgo para la salud.

7.11.1. Ingesta diaria de arsénico por el consumo de agua

Se determinó la ingesta dietética diaria ($\mu\text{g kg peso corporal}^{-1} \text{ día}^{-1}$) por el consumo de agua de acuerdo con las Ecuaciones **20** y **21** (Joardar *et al.*, 2021).

$$TC_{As} = [As] DC_{dw} \quad \text{[Ecuación 20]}$$

Donde: TC_{As} = contenido total de As; $[As]$ = concentración de As ($\mu\text{g L}^{-1}$); DC_{dw} = tasa diaria de consumo por persona de agua potable (adulto, 2 L; niños, 0.64 L) (Tong *et al.*, 2021).

$$DDI_{As} = \frac{TC_{As}}{BW} \quad \text{[Ecuación 21]}$$

Donde: DDI_{As} = ingesta dietética diaria de arsénico; BW = peso corporal promedio de una persona (adulto, 70 kg; niños, 15 kg) (Tong *et al.*, 2021). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011), la ingesta de As no debe superar los $3.0 \mu\text{g kg peso corporal}^{-1} \text{ día}^{-1}$ para el As inorgánico.

7.11.2. Riesgo no cancerígeno

El término cociente de peligro (HQ, por sus siglas en inglés) describe los riesgos no cancerígenos. HQ es un número adimensional que representa la probabilidad de que un individuo sufra efectos adversos para la salud. Se define como la relación entre la dosis diaria promedio (ADD, por sus siglas en inglés) y la dosis de referencia crónica (RfD) en $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$ (Kamunda *et al.*, 2016) de un determinado metal pesado o metaloide de acuerdo con la **Ecuación 22**.

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad \text{[Ecuación 22]}$$

Las siguientes ecuaciones (**Ecuaciones 23 a 27**) se han utilizado para calcular la ADD a partir de diversas fuentes utilizadas para estimar la exposición.

$$ADD_{\text{ingesta de agua}} = \frac{C \ IR_w \ ED \ EF}{BW \ AT} \quad [\text{Ecuación 23}]$$

$$ADD_{\text{ingesta grano de frijol}} = \frac{C \ IR \ ED \ EF \ CF}{BW \ AT} \quad [\text{Ecuación 24}]$$

$$ADD_{\text{ingesta de suelo}} = \frac{C \ IR_s \ ED \ EF \ CF}{BW \ AT} \quad [\text{Ecuación 25}]$$

$$ADD_{\text{inhalación de partículas de suelo}} = \frac{C \ PM_{10} \ DAIR \ PIAF \ FSPO \ CF \ ED \ EF}{BW \ AT} \quad [\text{Ecuación 26}]$$

$$ADD_{\text{contacto dérmico}} = \frac{C \ SA \ ED \ EF \ CF \ AF \ ABS \ FE}{BW \ AT} \quad [\text{Ecuación 27}]$$

La categorización del HQ se describe de la siguiente manera: sin efecto negativo ($HQ < 1$), posibles efectos negativos ($HQ > 1$) (USEPA, 2004). El efecto no cancerígeno para los habitantes se produce al combinar todos los valores de HQ de diversas fuentes de un contaminante (ingestión, inhalación, entre otras) o de numerosos contaminantes. Este procedimiento se considera como un término diferente conocido como el Índice de Peligro (HI, por sus siglas en inglés), según el documento de la USEPA. La representación matemática de este parámetro se muestra en la **Ecuación 28**.

$$HI = \sum HQ \quad [\text{Ecuación 28}]$$

La categorización del HI se describe de la siguiente manera: riesgo no cancerígeno mínimo ($HI < 0.1$), riesgo no cancerígeno bajo ($0.1 \leq HI < 1$), riesgo no cancerígeno medio ($1 \leq HI < 4$) y riesgo no cancerígeno severo ($HI \geq 4$) (USEPA, 2004).

7.11.3. Riesgo cancerígeno

Los riesgos para sustancias químicas que podrían causar cáncer se estiman como la probabilidad acumulativa a lo largo de la vida de que una persona desarrolle cáncer debido a la exposición al carcinógeno potencial. El riesgo incremental de cáncer durante toda la vida (CanR) se puede estimar mediante la **Ecuación 29**.

$$CanR = ADD \ CSF \quad [\text{Ecuación 29}]$$

Donde: CanR (riesgo incremental de cáncer a lo largo de la vida), ADD (dosis diaria promedio) y CSF (factor de pendiente de cáncer, específico para cada contaminante). Las **Ecuaciones 23 a 27** fueron utilizadas para calcular el ADD.

La amenaza acumulativa probable de cáncer se puede evaluar mediante la suma del TCanR de las diferentes fuentes, de acuerdo con la **Ecuación 30**.

$$TCanR = \sum CanR \quad [Ecuación 30]$$

Según la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, USEPA, 2004), la categorización del CanR o TCanR se describe de la siguiente manera: riesgo mínimo de cáncer ($10E-06 < CanR$ o $TCanR$), riesgo de cáncer tolerable ($10E-06 < CanR$ o $TCanR < 10E-04$), y riesgo severo de cáncer ($CanR$ o $TCanR > 10E-04$) (USEPA, 2004).

7.12. Disposición de residuos

Los residuos generados en el laboratorio de fotocatalisis y electroquímica ambiental fueron debidamente depositados en los contenedores correspondientes, conforme a la clasificación establecida por el Departamento de Manejo y Control de Residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). En el periodo de estancia de investigación, en cumplimiento de la Licencia de Funcionamiento n° 03904/2019, emitida por *Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul* (FEPAM), que regula las actividades realizadas en el *Campus do Vale* de la *Universidade Federal de Rio Grande do Sul* (UFRGS), todos los residuos provenientes de los experimentos realizados en los laboratorios del Grupo de Análisis de Trazas fueron enviados al Centro de Gestión y Tratamiento de Residuos Químicos (CGTRQ) del Instituto de Química de la UFRGS para recibir tratamiento y disposición final adecuados. Los residuos sólidos se envasan en bolsas de plástico transparente con una capacidad de 10 kg, siguiendo la clasificación establecida por la norma brasileña ABNT NBR 10004/2004. Los residuos acuosos se almacenan en envases de polietileno de alta densidad de 5 L y se envían a una Estación de Tratamiento de Efluentes, donde son tratados y descartados de acuerdo con los límites establecidos por la Resolución CONSEMA 355/2017, que define criterios y normas para la emisión de efluentes líquidos a aguas superficiales en el estado brasileño *Rio Grande do Sul*.

8. Resultados y discusión

8.1. Niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb en el agua subterránea y suelo agrícola

La **Tabla 3** exhibe las concentraciones de As, Cd, Hg, Pb y Sb en las muestras de agua subterránea y suelo agrícola, los LOD y LOQ, comparándolas con los límites permisibles establecidos por la OMS, la USEPA y las normativas mexicanas (USEPA, 2020; USEPA, 1986; USEPA, 1996; USEPA, 2001^a; USEPA, 2001^b; OMS, 2001; OMS, 2005; OMS, 2017; OMS, 2018; OMS, 2021; OMS, 2021^a; OMS, 2021^b; SEMARNAT, 2007; SEMARNAT, 2021; SSA, 2015; SSA, 2021). El **Anexo 11** presenta las figuras de mérito analítico para la determinación de los elementos de interés en el agua subterránea y suelo agrícola.

Los valores de LOD y LOQ son indicadores clave de la sensibilidad de los métodos analíticos. En este contexto, es fundamental comparar estos valores con los estándares internacionales y nacionales para evaluar la idoneidad de los métodos empleados. Para el As, los valores de LOD y LOQ fueron de $0.700 \mu\text{g L}^{-1}$ y $2.13 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Estos valores indican que el método analítico utilizado es adecuado, ya que se encuentran significativamente por debajo de los límites establecidos por los estándares internacionales y mexicanos de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. En contraste, el Cd presentó un valor de LOQ de $3.41 \mu\text{g L}^{-1}$, que es ligeramente superior a los límites establecidos por los estándares mexicanos y la OMS de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Esto sugiere una posible limitación en la de cuantificación del método, lo cual es especialmente relevante cuando se pretende cumplir con estándares más estrictos. Para el Hg, los valores de LOD y LOQ fueron de $0.520 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1.73 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Estos valores podrían representar una limitación del método analítico respecto a los estándares mexicanos, que establecen un límite máximo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, estos valores están dentro del límite permisible establecido por la USEPA de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. En el caso del Pb, el valor de LOQ fue de $10.8 \mu\text{g L}^{-1}$, ligeramente por encima de los límites establecidos por los estándares mexicanos y la OMS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), pero dentro de los límites aceptables según la USEPA ($15 \mu\text{g L}^{-1}$). Finalmente, para el Sb, los valores de LOD y LOQ fueron de $1.68 \mu\text{g L}^{-1}$ y $5.62 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Estos valores indican que el método analítico es adecuado para determinar el Sb, ya que están por debajo del límite establecido por la USEPA de $6 \mu\text{g L}^{-1}$. Es fundamental destacar que los valores del coeficiente de determinación R^2 para

Tabla 3: Concentración de elementos potencialmente tóxicos en el agua subterránea, suelo agrícola, límites máximos permisibles por normativas nacionales e internacionales y límites de detección y cuantificación.

	Sitios de muestreo									
	DR	JL	CR	TP	ES	SP	SJ	LOD	LOQ	
Suelo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	As	13.0 \pm 1.2	11.7 \pm 0.2	24.2 \pm 0.4	18.1 \pm 0.2	10.4 \pm 0.4	7.67 \pm 0.16	0.378 \pm 0.020	0.0326	0.0989
	Cd	0.425 \pm 0.026	0.342 \pm 0.020	0.372 \pm 0.018	0.413 \pm 0.033	0.407 \pm 0.031	0.419 \pm 0.032	0.547 \pm 0.029	0.0715	0.238
	Hg	1.59 \pm 0.08	0.740 \pm 0.027	0.203 \pm 0.018	0.145 \pm 0.006	0.224 \pm 0.023	2.33 \pm 0.19	0.110 \pm 0.001	0.00878	0.0293
	Pb	21.6 \pm 1.0	41.7 \pm 1.6	25.9 \pm 0.9	28.4 \pm 1.1	25.6 \pm 1.1	20.9 \pm 0.7	22.5 \pm 1.1	0.356	1.19
	Sb	2.56 \pm 0.04	2.08 \pm 0.05	2.42 \pm 0.12	1.89 \pm 0.03	2.54 \pm 0.12	1.35 \pm 0.06	2.24 \pm 0.11	0.166	0.554
Agua ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sitios de muestreo									
		DR-1	DR-2	JL	CR	SJ		LOD	LOQ	
	As	40.9 \pm 1.4	576 \pm 1	189 \pm 8	67.7 \pm 3.3	7.15 \pm 0.38		0.700	2.13	
	Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		1.02	3.41	
	Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		0.520	1.73	
	Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		3.25	10.8	
Sb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		1.68	5.62		
Límites permisibles	USEPA			OMS		México				
	As	10 ^a , 20 ^b		10 ^a , 100 ^c		10 ^a , 22 ^b , 200 ^c				
	Cd	5 ^a , 3 ^b		3 ^a , 3 ^b , 10 ^c		3 ^a , 37 ^b , 200 ^c				
	Hg	2 ^a , 23 ^b		6 ^a		1 ^a , 23 ^b , 10 ^c				
	Pb	15 ^a , 300 ^b		10 ^a , 250-500 ^b , 5000 ^c		10 ^a , 400 ^b , 500 ^c				
Sb	6 ^a		20 ^a , 36 ^b		-					

^aagua potable ($\mu\text{g L}^{-1}$), ^bsuelo agrícola ($\mu\text{g g}^{-1}$), ^cagua de riego ($\mu\text{g L}^{-1}$).

todas las muestras de agua analizadas superaron 0.99. Este alto valor de R^2 sugiere que, dentro del rango de trabajo.

para los analitos evaluados, la relación entre la concentración y la respuesta analítica es lineal. Este hallazgo refuerza la confianza en la linealidad de la curva de calibración establecida, lo cual es crucial para la precisión y exactitud de las mediciones realizadas.

En las muestras de agua subterránea, las concentraciones de Cd, Hg, Pb y Sb se quedaron por debajo del LOD de la metodología analítica empleada en todos los sitios de muestreo. No obstante, la concentración de As en las muestras de agua subterránea está presente entre 7.15 ± 0.38 y $576 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$, superando los límites máximos permitidos para agua potable ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) según la OMS, la USEPA y las leyes mexicanas. La comunidad de SJ es la única que presenta niveles de As ($7.15 \pm 0.38 \mu\text{g L}^{-1}$) dentro del límite permisible de acuerdo con las normativas nacionales e internacionales. Además, los sitios DR-2 y JL excedieron los límites establecidos por la OMS para riego agrícola. La exactitud del método utilizado (HG-AFS) se evaluó mediante el uso del material de referencia certificado BCR-610 para agua subterránea, arrojando una concentración de As ($n = 3$) de $10.6 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$, consistente con el valor certificado de $10.8 \pm 0.4 \mu\text{g L}^{-1}$. Además, la RSD % se determinó como el cociente entre la desviación estándar de las mediciones y el promedio de las mediciones, multiplicado por 100, presentando valores en un rango de 0.2 % a 4.8 %.

Estudios previos reportaron altas concentraciones de metales en agua, en diferentes países alrededor del mundo. Guo *et al.*, (2018) encontraron altas concentraciones de As ($20\text{-}502 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($0.6\text{-}8.5 \mu\text{g L}^{-1}$), y Sb (16 a $38,288 \mu\text{g L}^{-1}$) en agua de un río que fluía cerca de minas en China. En India, Singh *et al.*, (2018) informaron niveles, en $\mu\text{g L}^{-1}$, de As, Cd, y Pb que variaban entre 1.02 y 5.15, 10.0 y 80.0, y 80 a 420, respectivamente. En Ghana, Obiri-Yeboah *et al.*, (2021) reportaron niveles de Pb entre 39 y $40 \mu\text{g L}^{-1}$ y 45 a $61 \mu\text{g L}^{-1}$ para Hg. Según Alcázar-Medina *et al.*, (2020), las cantidades de Cd y Pb en una región minera de Durango, México, fueron de 5.25 mg L^{-1} y 2.14 mg L^{-1} , respectivamente, superando los límites máximos permitidos para ambos elementos según los estándares nacionales e internacionales. A lo largo de los años, se han llevado a cabo varios estudios en diversos municipios del estado de San Luis Potosí, incluyendo, Matehuala (Rosas-Castor *et al.*, 2014; Ruíz-Huerta *et al.*, 2017) y Santa María de la Paz (Martínez-Villegas *et al.*, 2013), que describieron niveles elevados de As en aguas subterráneas en áreas afectadas por actividades mineras, superando los límites permitidos

por normativas nacionales e internacionales para el As en agua potable e irrigación agrícola.

La evidencia acumulada a partir de estudios previos demuestra la presencia de altas concentraciones de PTE en el agua, particularmente en áreas afectadas por la actividad minera, en diversos países alrededor del mundo. Estudios anteriores han revelado concentraciones de PTE que superan los límites permitidos por normativas nacionales e internacionales, lo que plantea serias preocupaciones sobre los riesgos para la salud pública y el medio ambiente. Estos hallazgos subrayan la necesidad urgente de implementar medidas de mitigación y remediación efectivas, así como políticas ambientales más estrictas para controlar y reducir la contaminación por PTE. La protección de la salud humana y la preservación de los recursos hídricos deben ser prioridades esenciales en las áreas afectadas, considerando los impactos negativos a largo plazo que esta contaminación puede generar.

En las muestras de suelo agrícola, con respecto a las figuras de mérito, los LOD y LOQ de As, Cd, Hg, Pb y Sb (**Tabla 3**) están por debajo de los límites establecidos por las normas internacionales y mexicanas. Esto demuestra que las técnicas analíticas utilizadas son suficientemente adecuadas para detectar y cuantificar estos elementos en concentraciones que están por debajo de los límites establecidos. Por lo tanto, las técnicas empleadas para medir estos elementos en las muestras de suelos agrícolas son apropiadas y capaces de garantizar el cumplimiento de las normas actuales. Para las muestras de suelo, todos los analitos demostraron un coeficiente de determinación R^2 superior a 0.99 (**Anexo 11**), lo que confirma un rango de trabajo lineal para los métodos analíticos empleados. Las m_0 (**Anexo 11**) determinadas para Cd y Pb en las muestras de suelo son notablemente bajas, 1.7 pg y 14 pg, respectivamente, lo que indica una elevada sensibilidad de los métodos analíticos para estos elementos. Por otro lado, el Sb presentó una m_0 de 2,5 ng, que es mayor que la del Cd y el Pb, pero aún refleja una sensibilidad razonable dado el rango de nanogramos.

Se observaron elevados niveles de As en el suelo de las comunidades examinadas, con valores que oscilan entre 7.67 ± 0.16 y $24.2 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$. Significativamente, la comunidad CR presentó la concentración más alta de As ($24.2 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$), superando los límites permisibles en suelos agrícolas, según las regulaciones mexicanas vigentes ($22 \mu\text{g g}^{-1}$) (SEMARNAT, 2007) y la USEPA ($20 \mu\text{g g}^{-1}$). Las concentraciones de Cd en el suelo agrícola oscilaron entre 0.342 ± 0.020 y $0.547 \pm 0.029 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo la comunidad

de SJ la que presentó el mayor nivel de Cd ($0.547 \pm 0.029 \mu\text{g g}^{-1}$). Es importante destacar que estos valores para el Cd permanecen por debajo de los niveles permitidos según la OMS, USEPA y las regulaciones mexicanas. Las concentraciones de Hg en muestras de suelo agrícola oscilaron entre 0.140 ± 0.010 y $2.33 \pm 0.19 \mu\text{g g}^{-1}$, dentro del límite aceptable de $23 \mu\text{g g}^{-1}$ establecido por la normativa mexicana (SEMARNAT, 2007) y la USEPA. Los niveles de Pb en las muestras de suelo agrícola están presentes dentro de un rango de 20.9 ± 0.7 a $41.7 \pm 1.6 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo la comunidad de JL presentando la más elevada concentración de $41.7 \pm 1.6 \mu\text{g g}^{-1}$. De acuerdo con las normativas nacionales e internacionales las muestras están dentro de los límites permisibles para este elemento (250 a $500 \mu\text{g g}^{-1}$). En el caso del Sb, los niveles para este metaloide están presentes entre 1.35 ± 0.06 y $2.56 \pm 0.040 \mu\text{g g}^{-1}$, por lo tanto, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) dentro del límite permisible de $36 \mu\text{g g}^{-1}$.

La elevada concentración de As detectada en el suelo del área de estudio puede atribuirse a diversos factores que involucran tanto la composición mineral de la matriz como la contaminación del agua subterránea. La existencia de cinabrio puede indicar la posible coexistencia de otros minerales que podrían liberar As durante los procesos de intemperismo y oxidación. Por otro lado, la presencia de arsenopirita en la matriz mineral sugiere que el As podría ser liberado en el medio ambiente a través de los procesos naturales de meteorización, especialmente cuando está expuesto al oxígeno atmosférico y al agua. La exposición de la arsenopirita a estos agentes podría iniciar una reacción química que resulta en la oxidación tanto del Fe como del As, liberando compuestos de As solubles en el suelo circundante. Además, a medida que el agua subterránea cargada de As se desplaza a través del suelo, se producen interacciones entre el As disuelto y las partículas del suelo. Este último puede adsorber o unir el As en sus superficies, reduciendo así su movilidad. Es importante destacar también que las cantidades elevadas de As derivadas de la actividad minera, y que impactan las áreas agrícolas cercanas, constituyen un grave problema de contaminación a nivel mundial. Las elevadas concentraciones de As en muestras de agua subterránea pueden atribuirse a una compleja interacción de diversos procesos químicos, cada uno contribuyendo a su liberación en la fase acuosa. Los factores que impulsan este fenómeno incluyen reacciones redox, fenómenos de sorción-desorción y la disolución de fases sólidas (Wang *et al.*, 2018). Generalmente, existen tres vías para liberar As geogénico de sólidos del acuífero. En primer lugar, los minerales como arsenopirita (FeAsS) o minerales sulfídicos se disuelven cuando el As se

moviliza en condiciones oxidantes. En segundo lugar, a un pH elevado, el As (V) se desorbe de los óxidos de Fe que contienen As, hidróxidos y oxihidróxidos. En tercer lugar, el proceso más conocido para la disolución reductora de óxidos de Fe^{3+} que contienen As en condiciones reductoras es la actividad microbiana que causa la oxidación de la materia orgánica (Wang *et al.*, 2018). Sin embargo, en el contexto de este estudio, las elevadas concentraciones de As encontradas en el agua subterránea pueden atribuirse a la disolución de mineral sulfuroso que contiene As, como FeAsS . La influencia de las actividades antropogénicas también se extiende a las operaciones mineras, ya que el As puede filtrarse de los escoriales mineros, contribuyendo a la carga total de As en el agua subterránea.

Las concentraciones de As en zonas mineras han sido observadas en países como Brasil (Boechat *et al.*, 2016) y China (Wu *et al.*, 2014), en rangos de 2.0 a 54.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ y de 1.8 a 5,210.0 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. En suelos agrícolas cercanos a zonas mineras en México se encontraron concentraciones de 26.8 a 91.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Rio-Salas *et al.*, 2019) y de 18.0 a 127.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Loredo-Portales *et al.*, 2020), respectivamente, ambos en el estado de Sonora. En suelos utilizados para actividad agrícola, Pérez-Vázquez *et al.*, (2016) encontraron altas concentraciones de Cd (3.72 a 4.46 $\mu\text{g g}^{-1}$) que afectan el cultivo y superan los límites permitidos por la OMS y la USEPA (3 $\mu\text{g g}^{-1}$). Según Xu *et al.*, (2017), las concentraciones elevadas de Cd en sitios mineros en China oscilaron entre 1.35 y 38.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, siendo la minería la principal fuente de contaminación y las actividades agrícolas extensas como fuente secundaria. Se han encontrado niveles elevados de Hg en estudios realizados en regiones mineras, como en los casos de países como Eslovenia, donde Tomiyasu *et al.*, (2017) reportaron niveles en el rango de 5.5 a 9,000 $\mu\text{g g}^{-1}$, e Italia, donde Wahsha *et al.*, (2019) reportaron niveles en el rango de 6 a 21 $\mu\text{g g}^{-1}$. Boechat *et al.*, (2016) reportaron cantidades de Pb que oscilan entre 13.0 y 947.0 $\mu\text{g g}^{-1}$, Wu *et al.*, (2014) reportaron niveles de 16.0 a 244.0 $\mu\text{g g}^{-1}$, y Singh *et al.*, (2018) encontraron concentraciones que van desde 80 hasta 420 $\mu\text{g g}^{-1}$. En el caso del Sb en zonas de minería de China, Guo *et al.*, (2018) encontraron concentraciones que oscilaron entre 5.91 y 3,828.8 $\mu\text{g g}^{-1}$. La literatura ha documentado previamente las concentraciones de metales y metaloides en suelos cercanos a zonas mineras en el estado de San Luis Potosí. Por ejemplo, Fernández-Macías *et al.*, (2020) informaron niveles significativos de Pb en cuatro áreas afectadas por la minería: Villa de la Paz, Cerro de San Pedro, Charcas y

Cedral, con valores que van desde 907.8 hasta 12,929.6 $\mu\text{g g}^{-1}$; además, observaron niveles de As en el rango de 90.1 a 1,374.1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

La minería contribuye significativamente a la contaminación del suelo por PTE. Estos contaminantes no solo representan una amenaza para la salud humana y el medio ambiente, sino que también afectan negativamente la productividad agrícola y la seguridad alimentaria. Es importante implementar políticas y estrategias de mitigación efectivas para controlar y reducir la contaminación del suelo en zonas mineras, proteger la salud pública y garantizar la sostenibilidad ambiental. Esto incluye la restauración de suelos contaminados, el monitoreo continuo de la calidad del suelo y la promoción de prácticas mineras responsables.

La exactitud de las metodologías analíticas empleadas para la determinación de los niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb fue evaluada mediante el uso de materiales de referencia certificados, específicamente el *Sandy Loam Soil* (CRM027) y BCR723 (*Road dust*). Respecto al As, el CRM027 muestra un valor certificado de $152 \pm 3.76 \mu\text{g g}^{-1}$, en contraste con el valor obtenido de $150 \pm 1.68 \mu\text{g g}^{-1}$ mediante el método empleado. Al calcular el valor p para este análisis, se obtiene un resultado de 20 %, lo que sugiere que no existe una diferencia significativa entre el valor certificado y el observado, lo cual evidencia la eficacia de la metodología utilizada en la determinación de los niveles de As en las muestras de suelo. Para el Cd, el valor obtenido fue de $2.5 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ mediante el método, mientras que el valor certificado por el BCR723 es de $2.5 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, con un valor p de 69 %. En el caso del Hg, el CRM027 presenta un valor certificado de $20.4 \pm 0.716 \mu\text{g g}^{-1}$, comparado con el valor encontrado de $21.4 \pm 1.0 \mu\text{g g}^{-1}$, lo que arroja un valor p de 21 %. Respecto Pb, el BCR723 exhibe una concentración de $866 \pm 16 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que la concentración encontrada por el método aplicado es de $880 \pm 32 \mu\text{g g}^{-1}$, generando un valor p de 34 %. Finalmente, para el Sb, se encontró una concentración de $28.3 \pm 0.9 \mu\text{g g}^{-1}$, en comparación con el valor certificado de $28.2 \pm 2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ por el BCR723, resultando en un valor p de 87 %.

En las pruebas de hipótesis estadísticas, normalmente se rechaza la hipótesis nula cuando la probabilidad de que la diferencia observada ocurra por azar es menor del 5 % ($p < 0.05$). Este umbral, conocido como el nivel de significancia, indica que un resultado es estadísticamente significativo al nivel del 0.05 (o 5 %). El valor p, que es una medida de esta probabilidad, cuantifica la probabilidad de obtener un estadístico de prueba tan extremo o más extremo que el observado, asumiendo que la hipótesis nula es verdadera.

Por lo tanto, un valor p menor de 0.05 (o 5 %) sugiere que tales resultados extremos ocurrirían por azar menos del 5 % de las veces, lo que lleva al rechazo de la hipótesis nula. (Miller & Miller, 2002; Ferreira & Patino, 2015). En esta investigación, la hipótesis nula plantea que no existe una diferencia significativa entre la concentración certificada del CRM y la concentración determinada mediante el método analítico empleado. Los resultados mostraron que el valor de p es superior al 5 % para todos los analitos evaluados, lo que indica que no se puede rechazar la hipótesis nula.

8.2. Extracción secuencial de As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola

La implementación de la técnica de extracción secuencial propuesta por Sahuquillo *et al.*, (2003), posibilita una investigación sobre la presencia, movilidad y retención de metales y metaloides en las muestras de suelo. Este enfoque proporciona un análisis detallado de las interacciones de estos elementos con distintas fracciones del suelo, permitiendo una comprensión de su comportamiento y distribución en el entorno edáfico. La **Figura 4** proporciona una representación visual del porcentaje de As, Cd, Hg, Pb y Sb biodisponibles (FR1+FR2), así como la fracción oxidable y la fracción residual. Por otro lado, en la **Tabla 4** se presentan los resultados de la extracción secuencial para los elementos As, Cd, Hg, Pb y Sb. Se destaca que las dos primeras fracciones (FR1: soluble en agua y ácido, y FR2: reducible) son de especial relevancia en términos de biodisponibilidad, ya que la concentración de metales y metaloides en estas etapas representa la fracción biodisponible para la absorción por parte de las plantas (Baig *et al.*, 2009).

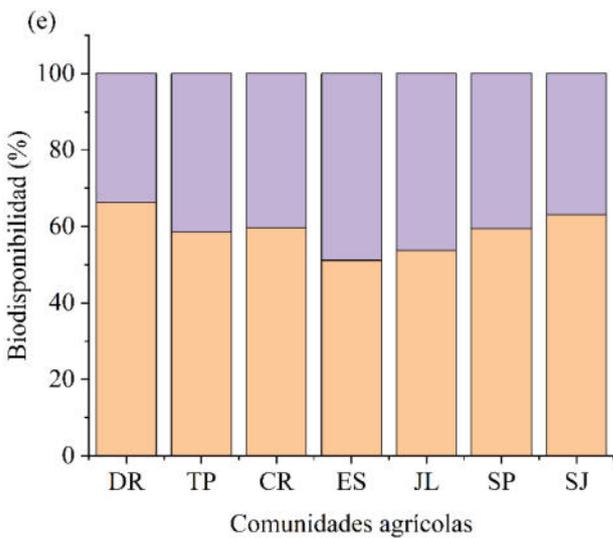
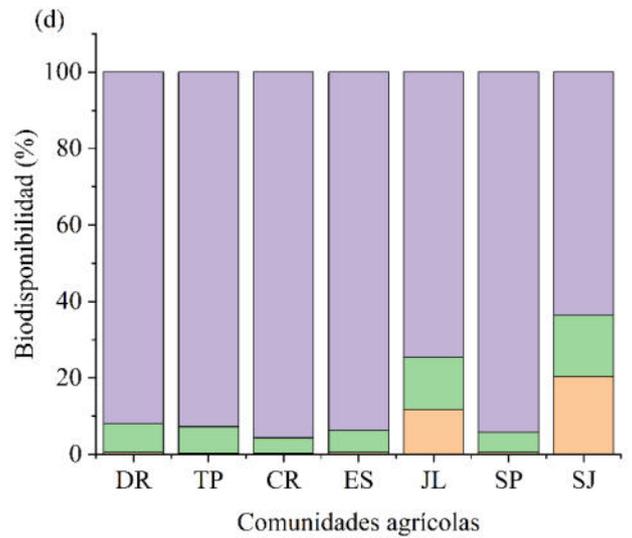
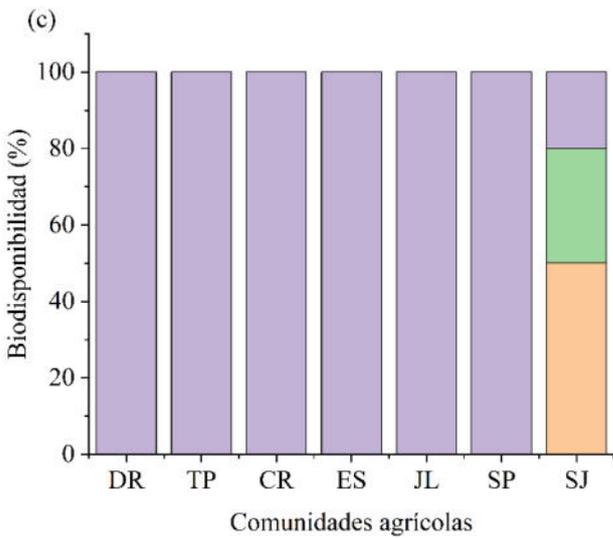
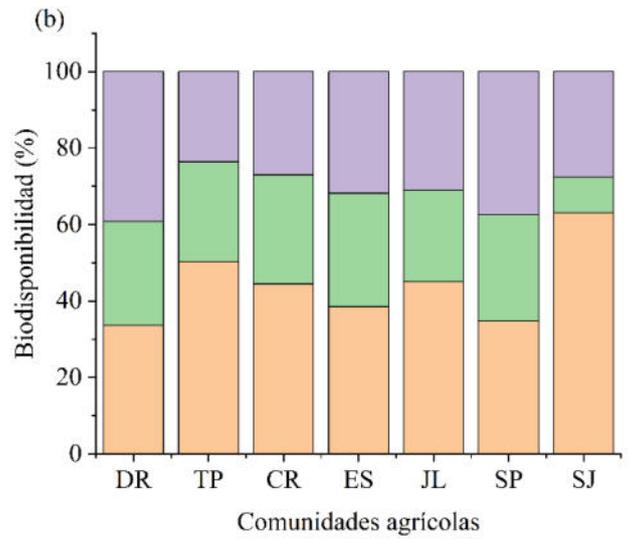
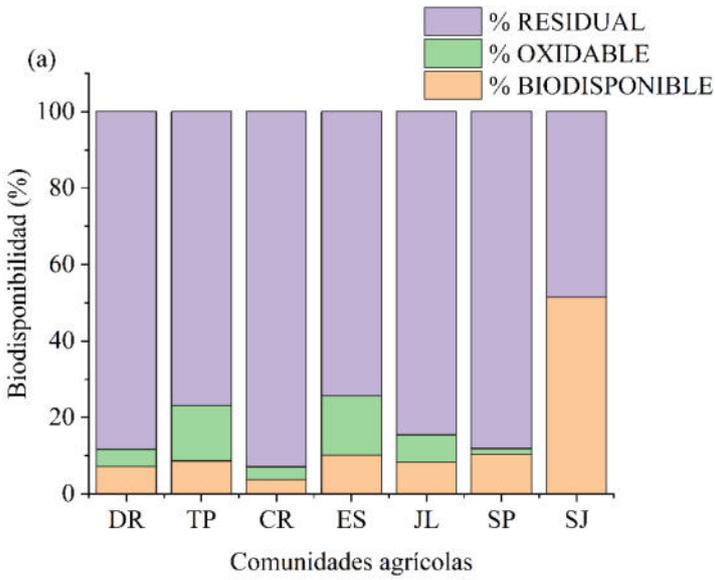


Figura 4: Porcentaje de a) As, b) Cd, c) Hg, d) Pb y e) Sb biodisponibles en las comunidades Derramadero (DR), Tepetate (TP), Cerritos (CR), El Sauz (ES), Joya de Luna (JL), San Pedro de los Hernández (SP) y San José (SJ).

Tabla 4: Resultados extracción secuencial para As, Cd, Hg, Pb y Sb en suelo agrícola.

As ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
Comunidades	FR1	FR2	FR3	FR4	Suma fracciones	As total	Recuperación (%)
DR	0.455 ± 0.010	0.577 ± 0.020	0.635 ± 0.012	12.5 ± 0.45	14.2 ± 0.1	13.0 ± 1.2	109
JL	0.660 ± 0.022	0.498 ± 0.051	1.93 ± 0.060	10.2 ± 1.21	13.3 ± 0.3	11.7 ± 0.2	114
CR	0.391 ± 0.011	0.487 ± 0.012	0.810 ± 0.011	22.1 ± 0.56	23.8 ± 0.1	24.2 ± 0.4	98.3
TP	0.927 ± 0.010	1.09 ± 0.03	3.07 ± 0.19	14.7 ± 0.34	19.8 ± 0.1	18.1 ± 0.2	109
ES	0.520 ± 0.010	0.463 ± 0.013	0.855 ± 0.01	9.98 ± 0.29	11.8 ± 0.1	10.4 ± 0.4	113
SP	0.462 ± 0.012	0.310 ± 0.011	0.110 ± 0.010	6.55 ± 1.21	7.43 ± 0.30	7.67 ± 0.16	96.9
SJ	0.110 ± 0.001	0.0800 ± 0.0010	<LOD	0.180 ± 0.002	0.370 ± 0.01	0.378 ± 0.020	99.8
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Cd Total	
DR	0.00847 ± 0.00057	0.111 ± 0.009	0.0961 ± 0.0055	0.139 ± 0.010	0.354 ± 0.004	0.425 ± 0.026	83.3
JL	0.00958 ± 0.00067	0.113 ± 0.011	0.0653 ± 0.0063	0.0848 ± 0.003	0.375 ± 0.002	0.342 ± 0.020	90.8
CR	0.00938 ± 0.00028	0.135 ± 0.008	0.0928 ± 0.0050	0.0878 ± 0.007	0.325 ± 0.003	0.372 ± 0.018	87.4
TP	0.00830 ± 0.00031	0.180 ± 0.011	0.0983 ± 0.0002	0.0884 ± 0.008	0.378 ± 0.003	0.413 ± 0.033	92.8
ES	0.00744 ± 0.00045	0.138 ± 0.004	0.112 ± 0.0058	0.120 ± 0.003	0.273 ± 0.002	0.407 ± 0.031	79.8
SP	0.00922 ± 0.00059	0.109 ± 0.007	0.0948 ± 0.0040	0.127 ± 0.004	0.340 ± 0.002	0.419 ± 0.032	81.2
SJ	0.0168 ± 0.0010	0.276 ± 0.013	0.0431 ± 0.0007	0.128 ± 0.002	0.464 ± 0.003	0.547 ± 0.029	84.8
Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Hg Total	
DR	<LOD	<LOD	<LOD	1.81 ± 0.27	1.81 ± 0.27	1.59 ± 0.08	114
JL	<LOD	<LOD	<LOD	0.633 ± 0.045	0.633 ± 0.045	0.740 ± 0.027	85.5
CR	<LOD	<LOD	<LOD	0.210 ± 0.023	0.210 ± 0.023	0.203 ± 0.018	103
TP	<LOD	<LOD	<LOD	0.150 ± 0.004	0.150 ± 0.004	0.145 ± 0.006	103
ES	<LOD	<LOD	<LOD	0.213 ± 0.019	0.213 ± 0.019	0.224 ± 0.023	95.1
SP	<LOD	<LOD	<LOD	1.81 ± 0.01	1.81 ± 0.01	2.33 ± 0.19	77.7

SJ	0.0249 ± 0.0003	0.0267 ± 0.0002	0.0274 ± 0.0003	0.0189 ± 0.0002	0.0979 ± 0.0001	0.110 ± 0.001	89.0	
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Pb Total	
DR	<LOD	0.0972 ± 0.0071	1.24 ± 0.01	15.1 ± 0.2	16.4 ± 0.1	21.6 ± 1.0	75.9	
JL	<LOD	5.25 ± 0.42	6.19 ± 0.26	33.5 ± 0.9	44.9 ± 0.3	41.7 ± 1.6	108	
CR	<LOD	0.113 ± 0.006	1.10 ± 0.01	26.8 ± 0.4	28.0 ± 0.1	25.9 ± 0.9	108	
TP	<LOD	0.131 ± 0.009	2.32 ± 0.09	31.2 ± 0.9	33.7 ± 0.2	28.4 ± 1.1	119	
ES	<LOD	0.126 ± 0.010	1.22 ± 0.45	20.0 ± 0.6	21.3 ± 0.2	25.6 ± 1.1	83.2	
SP	<LOD	0.113 ± 0.007	1.11 ± 0.05	20.1 ± 0.7	21.3 ± 0.2	20.9 ± 0.7	102	
SJ	<LOD	3.74 ± 0.04	2.97 ± 0.07	11.7 ± 0.1	18.4 ± 0.1	22.5 ± 1.1	81.8	
	Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Sb Total	
DR	0.895 ± 0.046	0.686 ± 0.061	<LOD	0.807 ± 0.016	2.39 ± 0.02	2.56 ± 0.04	93.4	
JL	0.312 ± 0.009	0.646 ± 0.065	<LOD	0.822 ± 0.002	1.78 ± 0.02	2.08 ± 0.05	85.6	
CR	0.498 ± 0.006	0.735 ± 0.044	<LOD	0.831 ± 0.050	2.06 ± 0.02	2.42 ± 0.12	85.1	
TP	0.441 ± 0.027	0.484 ± 0.047	<LOD	0.655 ± 0.005	1.58 ± 0.01	1.89 ± 0.03	83.6	
ES	0.389 ± 0.018	0.535 ± 0.004	<LOD	0.884 ± 0.001	1.81 ± 0.01	2.54 ± 0.12	71.3	
SP	0.399 ± 0.029	0.294 ± 0.015	<LOD	0.474 ± 0.002	1.17 ± 0.01	1.35 ± 0.06	86.7	
SJ	0.609 ± 0.026	0.598 ± 0.027	<LOD	0.708 ± 0.013	1.92 ± 0.01	2.24 ± 0.11	85.7	

LOD y LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$): As: LOD: 0.0167; LOQ: 0.0557; Cd: LOD: 0.00141; LOQ: 0.00470; Hg: LOD: 0.00560; LOQ: 0.0187; Pb: LOD: 0.0153; LOQ: 0.0511; Sb: LOD: 0.0167; LOQ: 0.0370

El porcentaje de As biodisponible en la FR1 y FR2 está un rango de 3.69 a 51.4 %, siendo que la comunidad de SJ, la que presentó el mayor porcentaje de As biodisponible (51.4 %), mientras que la comunidad de CR el menor porcentaje (3.69 %). Es crucial destacar que CR es la comunidad que presenta las concentraciones más elevadas de As en el suelo, pero la menor cantidad biodisponible, mientras que SJ es la comunidad que tiene la menor concentración de As en el suelo; no obstante, exhibe la mayor cantidad biodisponible. Los niveles de As variaron del 48.6 al 92.9 % en la fracción residual, y la etapa final de extracción demostró que la mayor parte del As en las muestras de suelo no está biodisponible para los cultivos, excepto para la comunidad de SJ. El porcentaje de recuperación de las muestras está en un rango de 96.9 al 114 %, por lo tanto, se encuentra dentro del error aceptable para el procedimiento de extracción secuencial (Rimondi *et al.*, 2010; Quintanilla-Villanueva *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2010), indicando que la metodología de extracción aplicada funciona para las muestras de suelo del presente estudio. Diversas investigaciones sobre los efectos del As en el crecimiento de las plantas han evidenciado que las especies vegetales no son resistentes a este elemento, manifestando síntomas que van desde la inhibición del crecimiento de las raíces hasta la muerte tras la exposición (Caporale *et al.*, 2013). Aracil *et al.*, (2001) señalaron que la baja tolerancia de los frijoles comunes al As posiblemente se deba al alto transporte ascendente de As hacia la parte aérea y a las menores capacidades de acumulación de As en sus tejidos. Resultados similares fueron observados por Chandra *et al.*, (2018) y Vishnoi *et al.*, (2018) en el crecimiento de frijoles. La presencia de As inhibió la longitud de los brotes, el número de hojas, el tamaño de las hojas y el rendimiento de frutos (Chandra *et al.*, 2018), e incluso provocó una disminución en el porcentaje de germinación de semillas (Vishnoi *et al.*, 2018). Stoeva *et al.*, (2005) también reportaron resultados semejantes para el crecimiento de *Phaseolus vulgaris* L., evidenciando una reducción o inhibición en el desarrollo de las plantas. Es fundamental evaluar la biodisponibilidad del As en el suelo, dada la importancia de los efectos previamente reportados.

El porcentaje de Cd biodisponible oscila entre el 33.6 % y el 63.1 %. Se observó el mayor porcentaje de Cd biodisponible en la comunidad SJ, mientras que el menor se detectó en DR. La comunidad de SJ presentó los valores más elevados de Cd en el suelo ($0.547 \mu\text{g g}^{-1}$), correlacionados con los niveles más altos de este elemento en forma biodisponible. Además, la comunidad SJ presenta el porcentaje más bajo de Cd en la FR3

con un 9.3 %, en contraposición a la comunidad ES que presenta el porcentaje más alto con un 29.7 %. Respecto a la fracción residual (FR4), el Cd se encuentra presente en un rango que va desde el 23.6 % hasta el 39.2 %, siendo las comunidades TP y DR las que muestran el menor y el mayor porcentaje, respectivamente. Además, es importante destacar que el porcentaje de Cd presente en la fracción residual (FR4) no está disponible para la absorción por las plantas. Esta fracción representa el Cd que está firmemente ligada a componentes del suelo y, por lo tanto, no está disponible para ser tomada por las raíces de las plantas. En cuanto a los análisis de recuperación del Cd, estos arrojan un rango del 79.8 % al 92.8 %, lo cual sugiere que la metodología empleada puede ser aplicada para la determinación de Cd en suelos agrícolas utilizando la técnica analítica empleada (HR-CS GF AAS). *Phaseolus vulgaris* L. es considerada una planta sensible al estrés causado por el Cd (Rady, 2011). La disminución del crecimiento es un síntoma común de la toxicidad por Cd (Bahmani *et al.*, 2020). Estudios previos reportan un incremento significativo en la acumulación de Cd en las raíces y los brotes de las plantas leguminosas con el aumento de las concentraciones de Cd en el suelo (Bahmani *et al.*, 2020). Además, según Rady (2011), el crecimiento de las raíces en esta planta de frijol se ven más afectado en comparación con el de los brotes. Los efectos en las plantas de frijol, previamente reportados en la literatura, resaltan la importancia del estudio de la biodisponibilidad del Cd en muestras de suelo.

En el caso del Hg, entre todas las comunidades estudiadas, solo se logró determinar las cuatro fracciones en la comunidad de SJ. En las demás comunidades, el Hg se encuentra presente principalmente en la fracción residual (FR4). Sin embargo, en la comunidad SJ, el porcentaje de Hg biodisponible es del 52.7 %, mientras que el 28.0 % se encuentra en la FR3 y el 19.3 % en la FR4. El hecho de que el Hg esté principalmente presente en la FR4 en las demás comunidades sugiere que está fuertemente unido a componentes del suelo y no está disponible para la absorción por las plantas. Esto puede ser una señal de que el Hg proveniente de la mina abandonada está menos disponible para la absorción por las plantas en estas comunidades, lo que podría indicar un riesgo reducido de contaminación por Hg en los cultivos de frijol. Sin embargo, en la comunidad SJ, donde se encontraron porcentajes significativos de Hg biodisponible y en la FR3, puede existir un mayor riesgo de contaminación para las plantas y, potencialmente, para los humanos a través de la cadena alimentaria. Además, es importante mencionar que el porcentaje de recuperación del Hg con respecto al contenido total en el suelo se encuentra

en un rango del 77.7 % al 114 %. Este rango indica que la metodología analítica aplicada, CV-AFS, es efectiva para la determinación del Hg en muestras de suelo. Este rango de recuperación sugiere que los resultados obtenidos son confiables y que la metodología utilizada puede ser considerada adecuada para futuros análisis de Hg en suelos. Previos estudios reportan que suelos contaminados con Hg provoca estrés oxidativo en planta de *Phaseolus vulgaris* L. Concentraciones elevadas de Hg en el suelo (generalmente alrededor de 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ Hg) conduce a una disminución en el crecimiento de los brotes, clorosis foliar y necrosis en los bordes y puntas de las hojas en las especies evaluadas. Estos hallazgos subrayan la importancia del estudio de la biodisponibilidad del Hg en muestras de suelo (Lima *et al.*, 2019).

El porcentaje de Pb biodisponible varía en un rango que va desde el 0.388 % hasta el 20.3 %, destacándose la comunidad de SJ por presentar el mayor porcentaje. En todas las comunidades estudiadas, el Pb permanece por debajo LOD en la FR1, siendo la FR2 la responsable de la biodisponibilidad de este elemento. Respecto a la FR3, SJ presenta el mayor porcentaje con un 16.1 %, mientras que CR muestra el menor porcentaje con un 3.92 %. Por otro lado, FR4 varía en un rango que va desde 63.5 % (SJ) hasta 95.7 % (CR). Es importante señalar que el porcentaje de recuperación con respecto a los niveles totales de Pb en el suelo oscila entre el 76.0 % y el 119 %. Estos resultados indican que la técnica HR-CS GF AAS puede ser empleada para el fraccionamiento en muestras de suelo, tal como lo sugieren los porcentajes de recuperación obtenidos. Suelos contaminados por Pb causan efectos particulares en el desarrollo de las plantas de *Phaseolus vulgaris* L. Esta especie es un hiperacumulador de Pb en el sistema radicular (Eid *et al.*, 2020), lo que puede provocar diversos tipos de daños en el crecimiento del frijol común. Además, Salama y Radwan (2005) informaron un aumento en las concentraciones de Pb en peso seco de frijol, mientras que Meers *et al.*, (2007) reportaron una acumulación sustancial de Pb en los brotes.

El Sb se destacó por presentar niveles considerablemente altos de biodisponibilidad, lo que podría representar un riesgo tanto para los cultivos agrícolas como para la salud humana. El porcentaje de Sb biodisponible en el suelo varía en un rango que va desde el 51.1 % hasta el 66.2 %. Es importante destacar que, en todas las comunidades estudiadas, el porcentaje de Sb biodisponible supera el 50 %, lo que indica una presencia significativa de este elemento en una forma que podría ser absorbida por las plantas. En todas las comunidades, el Sb no pudo ser detectado en la fracción FR3.

Los porcentajes de Sb en la FR4 oscilan entre el 33.8 % y el 48.9 %. Esta diferencia entre la cantidad de Sb disponible para la absorción por las plantas y la cantidad presente en la FR4 puede tener implicaciones importantes para la contaminación del suelo y la seguridad alimentaria. La técnica empleada, HG-GF AAS, demostró ser adecuada para el fraccionamiento de muestras de suelo, ya que mostró un porcentaje de recuperación en un rango del 71.1 % al 93.3 % en relación con el contenido total de Sb en el suelo. Esto indica que la metodología utilizada es confiable y puede ser empleada para futuros análisis de Sb en muestras de suelo. No se ha encontrado evidencias de estudios reportando los efectos del Sb en plantas de frijol.

La biodisponibilidad de PTE en el suelo es un factor determinante para la toxicidad y los efectos adversos que estos elementos pueden tener sobre las plantas. Una comprensión profunda de la biodisponibilidad es fundamental para evaluar los riesgos ecológicos y desarrollar estrategias de mitigación eficaces. Estas estrategias pueden incluir la fitorremediación, la aplicación de técnicas para inmovilizar los PTE en el suelo, y un monitoreo constante de las concentraciones de estos elementos en suelos agrícolas. Implementar tales medidas es crucial para proteger la salud de los ecosistemas, garantizar la seguridad alimentaria y reducir los riesgos asociados con la contaminación del suelo por PTE. A través de una gestión informada y proactiva, es posible mitigar los impactos negativos de los PTE en el medio ambiente y la agricultura, promoviendo la sostenibilidad y la integridad ecológica.

8.3. Caracterización fisicoquímica del agua subterránea y suelo agrícola

Para comprender la movilidad y origen de los niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb en muestras de agua subterránea y suelo agrícola, la investigación requirió la medición de varios parámetros, tales como CE, pH, DOx, y TOC, así como concentraciones de NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Zn, Fe, Mn, Cu, Ca y Mg. Estos parámetros también se utilizaron para evaluar la calidad del agua subterránea, particularmente en términos de su adecuación para fines de riego y consumo humano. Las **Tablas 5 y 6** presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua de riego y suelo agrícola. El **Anexo 12** presenta figuras de mérito utilizadas en la caracterización fisicoquímica de las muestras.

Tabla 5: Resultados caracterización fisicoquímica del agua.

Agua	Comunidades					Figuras de mérito		Límites permisibles		
	DR-1	DR-2	JL	CR	SJ	LOD	LOQ	USEPA	OMS	México
CE	0.87	0.86	0.84	0.67	0.78	-	-	-	0.4	-
pH	7.1	7.1	7.4	7.0	7.4	-	-	-	6.5-8.5	6.5-8.5
Temperatura	23.4	23	23.7	23.9	NE	-	-	-	-	-
DO _x	6.9	7.1	6.5	7	NE	-	-	-	-	-
TOC	16.2 ± 0.3	14.9 ± 0.2	12.1 ± 0.9	8.39 ± 0.9		0.063	0.209	-	3	-
F ⁻	1.93	<LOQ	2.81	<LOQ	NE	0.52	1.72	-	1.5	1.5
Cl ⁻	9.56	11.6	3.19	8.89	NE	0.32	1.06	-	250	250
NO ₃ ⁻	113	166	23.2	16.8	NE	0.58	1.93	10	45	10
PO ₄ ³⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	NE	0.69	2.31	-	-	-
SO ₄ ²⁻	35.6	37.5	27.4	18.4	NE	0.66	2.22	-	250	400
Ca	126 ± 3	132 ± 3	104 ± 1	104 ± 3	44.6 ± 0.4	0.02	0.05	-	-	-
Cu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.05	0.17	1	3	2
Fe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.12	0.37	0.3	0.3	0.3
Mg	6.30 ± 0.09	6.95 ± 0.03	2.10 ± 0.01	6.94 ± 0.01	4.99 ± 0.04	0.002	0.007	-	-	-
Mn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.04	0.12	0.05	0.05	0.15
Zn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.11	1.36	5	3	5

CE (mS cm⁻¹), Temperatura (°C), DO_x, TOC, iones, metales, LOD y LOQ (mg L⁻¹).

n TOC: 2; n Metales: 3.

Tabla 6: Resultados de la caracterización fisicoquímica del suelo agrícola

Suelo	Comunidades							Figuras de mérito	
	DR	JL	CR	TP	ES	SP	SJ	LOD	LOQ
CE	0.15 ± 0.07	0.12 ± 0.04	0.16 ± 0.09	0.16 ± 0.05	0.15 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.27 ± 0.01	-	-
pH	7.80 ± 0.10	7.80 ± 0.11	7.90 ± 0.01	7.90 ± 0.10	8.00 ± 0.01	8.20 ± 0.10	7.11 ± 0.01	-	-
TOC	661 ± 37	605 ± 19	664 ± 25	660 ± 47	615 ± 13	643 ± 29	1.24E+03 ± 42	0.63	2.09
F⁻	7.62 ± 0.13	5.53 ± 0.07	4.31 ± 0.03	7.98 ± 0.11	4.46 ± 0.05	8.43 ± 0.08	8.91 ± 0.15	0.50	1.69
Cl⁻	11.0 ± 0.3	5.6 ± 0.2	9.7 ± 0.1	6.4 ± 0.2	5.7 ± 0.1	4.9 ± 0.1	34.1 ± 5.0	1.45	4.81
NO₃⁻	17.9 ± 0.3	24.1 ± 0.3	51.8 ± 0.8	21.3 ± 0.3	27.7 ± 0.2	13.4 ± 0.2	248 ± 4	1.19	3.98
PO₄³⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.34	11.1
SO₄²⁻	14.7 ± 0.4	9.14 ± 0.2	44.3 ± 0.4	<LOD	13.6 ± 0.3	13.0 ± 0.3	87.8 ± 14.6	1.48	4.95
Ca	3.43E+04 ± 938	9.27E+03 ± 425	3.77E+04 ± 1210	2.19E+04 ± 936	4.05E+04 ± 1900	3.88E+04 ± 680	880 ± 6	0.730	2.20
Cu	16.7 ± 0.7	14.9 ± 0.5	14.7 ± 0.4	28.6 ± 3.1	11.3 ± 0.9	17.7 ± 0.9	7.96 ± 0.33	2.79	8.44
Fe	1.79E+04 ± 596	1.81E+04 ± 383	1.99E+04 ± 812	2.67E+04 ± 1474	2.30E+04 ± 1100	1.67E+04 ± 372	1.97E+04 ± 184	3.96	12.0
M	3.83E+03 ± 145	1.94E+03 ± 74	4.40E+03 ± 117	6.69E+03 ± 220	5.48E+03 ± 88	4.48E+03 ± 121	5.29E+03 ± 59	0.350	1.07
Mn	279 ± 7	643 ± 8	487 ± 16	530 ± 21	397 ± 8	235 ± 6	361 ± 8	2.73	8.28
Zn	150 ± 1	1.13E+03 ± 3	120 ± 1	101 ± 3	127 ± 3	102 ± 2	115 ± 1	5.32	16.1

Conductividad (CE, mS cm⁻¹); TOC (μg g⁻¹), aniones y metales (μg g⁻¹); LOD y LOQ (μg g⁻¹) calculados para una extracción de 2 g de suelo agrícola con 20 mL de agua bidestilada. n TOC: 2; n Metales: 3

8.3.1. Agua subterránea

La CE es un parámetro importante para determinar la calidad del agua de riego. La CE está directamente relacionada con la cantidad de iones disueltos en las más diversas matrices, como el agua de riego, por ejemplo. Una elevada conductividad del agua puede reflejar en la salinización del suelo y esto puede provocar perjuicios para los cultivos agrícolas. Las sales, afectan directamente el crecimiento de las plantas, también afectan la estructura del suelo, la permeabilidad y la aireación, que indirectamente afectan el crecimiento de las plantas. Los valores de CE en las muestras de agua de riego de las comunidades agrícolas del municipio de Cerritos variaron entre 0.67 y 0.87 mS cm⁻¹. Para la Organización Mundial de la Salud (OMS) el límite máximo permisible para conductividad para el agua potable es 0.4 mS cm⁻¹, mientras para la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO, de sus siglas en inglés) el límite permisible es 0.7 (Ayers *et al.*, 1985). En el caso del agua de riego, la FAO, recomienda una CE <2.25 mS cm⁻¹. El Laboratorio de Salinidad de Estados Unidos, clasifica el agua de riego en cuatro niveles de peligro de salinidad de acuerdo con la conductividad: Bajo (<0.25 mS cm⁻¹), mediano (0.25-0.75 mS cm⁻¹), alto (0.75-2.25 mS cm⁻¹) y muy alto (>2.25 mS cm⁻¹) (El-Sayed *et al.*, 2015). Analizando los resultados de conductividad de las muestras de agua de riego (rango de 0.67 a 0.87 mS cm⁻¹) de las comunidades se observa que, en DR y JL, el peligro de salinidad es clasificado como alto, mientras Cerritos presenta un peligro en grado medio lo que puede generar daños en plantas sensibles a sales disueltas en el suelo (El-Sayed *et al.*, 2015), y todos los puntos de muestreo superaron el límite permisible por la OMS. En México, la elevada CE ya fue reportada en el agua en zona de actividad minera. Wurl *et al.*, (2018), reportaron la CE del arroyo La Junta, en Baja California Sur, en un rango de 0.67 a 1.27 mS cm⁻¹. En el estado de SLP, muestras de agua subterránea utilizada para riego agrícola fueron evaluadas por Fuentes-Rivas *et al.*, (2020), reportando valores entre 1.00 y 1.34 mS cm⁻¹.

Los valores de pH afectan las reacciones biológicas y químicas, y es uno de los parámetros de medición más tradicionales para el agua (Rahman *et al.*, 2020). El agua de riego con elevados valores de pH puede aumentar el pH del suelo, y consecuentemente causar la precipitación, disminuir la disponibilidad y promover la adsorción de metales en el suelo (Chen *et al.*, 2018). El rango de pH 6.5-8.4 es aceptable para el agua de riego (Ayers *et al.*, 1985). La NOM-127-SSA1-2021 y la

Organización Mundial de la Salud (OMS), determinan los límites de pH para el agua de consumo humano en un rango 6.5-8.5. Todas las muestras de agua se quedaron dentro del rango permisible para el agua para consumo humano y agua de riego, se encontrando en un rango de 7.0 a 7.4. Además, estos resultados son similares a los reportados para otras zonas con actividad minera (en el estado de SLP) por Rosas-Castor *et al.*, (2014) y Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020), que reportaron valores de pH en el agua de riego en un rango de 7.64 a 8.58 y 7.1 a 8.6, respectivamente. Por lo tanto, mantener los niveles de pH dentro de los rangos aceptables es fundamental para garantizar la calidad y seguridad del agua, tanto para el consumo humano como para el riego agrícola.

Otro parámetro importante de calidad del agua evaluado fue el oxígeno disuelto (OD) ya que este parámetro puede ser indicador para sustentar la vida acuática. Una concentración baja de oxígeno disuelto en el agua incentiva reducción microbiana de nitrato (NO_3^-) a nitrito (NO_2^-), sustancias todavía más tóxicas para los seres humano (Sato *et al.*, 2018). Las muestras de agua de la zona de muestreo presentaron un rango de 6.5 a 7.0 mg L^{-1} , superando los límites permisibles por USEPA de 1.5 a 5.3 mg L^{-1} para el agua potable, como en el caso descrito por Rosas-Castor *et al.*, (2014) que el OD también superó estos límites, siendo reportado en un rango de 7.28 a 8.64 mg L^{-1} . Para Fuentes-Rivas *et al.*, (2020), las muestras de agua subterránea presentaron el OD en un rango entre 1.90 y 6.60 mg L^{-1} , también superando límites permisibles por la USEPA. Es importante destacar que el medio oxigenado favorece la alta concentración de NO_3^- en el agua, ya que esta es la forma química más estable del nitrógeno combinado (Sato *et al.*, 2018). Por lo tanto, los resultados de oxígeno disuelto pueden estar asociados con los niveles elevados de NO_3^- en el agua.

La materia orgánica puede ser evaluada a través de la cuantificación del carbono orgánico total (TOC) (Hashempour *et al.*, 2020). El límite permisible para TOC en el agua para consumo humano es 3 mg L^{-1} , de acuerdo con la OMS. Todos los puntos muestreados superaron el estandar en un rango de 8.39 a 16.2 mg L^{-1} . La concentración elevada de TOC en las muestras puede ser explicada a través de contaminación por tierra y hojas de árboles que abundan en el sitio de muestreo debido al hecho de ser una zona con gran actividad agrícola. En México, en el estado de SLP., Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020), reportaron elevadas concentraciones de TOC, en un rango de 7.1 a 19.1 mg L^{-1} , resultados de acuerdo con los reportados en este estudio.

En este sentido, la concentración de materia orgánica en el agua es un factor determinante para evaluar su calidad, pues tiene un potencial impacto en la salud humana como también, en el costo para el tratamiento del agua potable debido al crecimiento de microorganismos.

Con respecto a los iones que fueron determinados en las muestras de agua únicamente el PO_4^{3-} se quedó por debajo del LOD de la metodología analítica aplicada ($\text{LOD}=0.69 \text{ mg L}^{-1}$) para todas las muestras. Sin embargo, Fuentes Rivas *et al.* (2020), reportaron la concentración de PO_4^{3-} , en el agua subterránea, en un rango de 0.1-10.7 mg L^{-1} , pero las normativas actuales no determinan límites máximos permisibles para este anión. Los iones Cl^- y SO_4^{2-} , fueron cuantificados en un rango 3.79 a 11.6 mg L^{-1} y 19.4 a 37.5 mg L^{-1} , respectivamente, estando ambos dentro del límite permisible para el agua potable establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (250 y 450 mg L^{-1} , para Cl^- y SO_4^{2-} , respectivamente). Rosas-Castor *et al.*, (2014) reportaron la concentración de Cl^- en un rango de 22.0 a 72.2 mg L^{-1} , mientras Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) la reportaron en un rango 2.83 a 122.3 mg L^{-1} . En el caso del SO_4^{2-} , las muestras presentaron rango de concentración entre 18.4 a 37.5 mg L^{-1} dentro del rango permisible por normativas nacionales e internacionales. La contaminación por SO_4^{2-} , generalmente, está asociada a minerales, como el yeso o la oxidación de sulfuros (Torres-Martínez *et al.*, 2020). Estudios previos también han descrito la concentración de este anión dentro del límite máximo permisible, como Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) que reportaron la concentración de SO_4^{2-} en un rango de 20.0 a 388.2 mg L^{-1} . Sin embargo, en un reciente estudio en México por Guevara-Mansilla *et al.*, (2020), la contaminación por SO_4^{2-} en el agua subterránea fue reportada en un rango de 91.45 a 3,699.00 mg L^{-1} , siendo esta elevada concentración relacionada con la matriz geológica de la zona de estudio (estado de Tamaulipas) y los compuestos que contienen sulfato, por ejemplo, el yeso, mientras León-Gómez *et al.* (2020) reportaron la concentración de SO_4^{2-} en un rango de 27 a 665 mg L^{-1} en el estado de Nuevo León. En el caso del NO_3^- , considerado el contaminante más frecuente en el agua subterránea en el mundo (Khademikia *et al.*, 2013), principalmente debido al uso excesivo de fertilizantes inorgánicos y orgánicos nitrogenados (Kou *et al.*, 2021), las muestras presentaron un rango entre 16.8 a 166 mg L^{-1} , superando los límites permisibles por las normativas nacionales (NOM-127-SSA1-1994) e internacionales (USEPA) de 10 mg L^{-1} . La contaminación por NO_3^- en muestras de agua subterránea es ampliamente

reportada en la literatura, incluso en México, como se observa, en estudios recientes como los descritos por Fuentes Rivas *et al.*, (2020) con concentraciones reportadas entre 5.0 y 54.0 mg L⁻¹, y León-Gómez *et al.*, (2020) en un rango de 20 a 208 mg L⁻¹. La contaminación por este ion representa un gran riesgo para la salud humana debido a su reducción a NO₂⁻ y posteriores reacciones de nitrosación que generan compuestos N-nitrosos que son especialmente cancerígenos (Khademikia *et al.*, 2013). La contaminación por F⁻ ya fue reportada en el estado de SLP., y está asociada a las reacciones químicas del sistema agua-rocas que componen el sistema acuífero del estado (Armienta *et al.*, 2008). Un gran riesgo de fluorosis dental (producida por la ingestión crónica o excesiva de fluoruro) ocurre en zonas donde los límites permisibles para este ion son superados, como en el caso de dos puntos de muestreo. Analizando los resultados de las muestras de agua, en dos puntos de muestreo (DR-2 y CR) el F⁻ está por debajo del LOQ de la metodología aplicada (LOQ= 1.72 mg L⁻¹), mientras DR-1 y JL la presencia de este contaminante (1.93 mg L⁻¹ y 2.81 mg L⁻¹, DR-1 y JL, respectivamente) supero el límite permisible para el agua para consumo humano por la NOM-127-SSA1-1994 y OMS de 1.5 mg L⁻¹. En México, durante muchos años se han reportado elevadas concentraciones de F⁻ en el agua subterránea, superando los valores descritos por las normativas oficiales para el agua para consumo humano. Ortiz *et al.*, (1998) reportaron valores de F⁻ en el agua subterránea en el estado de Durango, en un rango de 1.0 a 5.6 mg L⁻¹, siendo que un 95 % de las muestras analizadas superaron 2.0 mg L⁻¹, mientras en SLP., Fernández-Macias *et al.*, (2020) reportaron concentraciones en un rango de 0.20 a 3.50 mg L⁻¹. La presencia de aniones en el agua es indicativa de la calidad y seguridad del recurso hídrico, así como de posibles impactos ambientales y de salud pública. Es crucial monitorear y evaluar regularmente los niveles de aniones en el agua, ya que pueden provenir de diversas fuentes, como la actividad industrial, agrícola, y de descargas urbanas y residenciales. Concentraciones elevadas de estos aniones pueden indicar contaminación, afectando la calidad del agua potable y poniendo en riesgo la salud humana.

Se determinaron los niveles de Ca, Mg, Cu, Fe, Mn y Zn en las muestras de agua de riego porque su disponibilidad puede reflejarse en su concentración y movilidad en el suelo y también puede afectar la absorción de nutrientes esenciales por parte de las plantas, así como de metales y metaloides que tienen efectos adversos a los cultivos, siendo que dicha absorción depende de la especie de la planta (Greger *et*

al., 1999). Cu, Fe, Mn y Zn están por debajo del LOD del método de 0.05, 0.12, 0.04 y 0.11 mg L⁻¹, respectivamente. Sin embargo, la evaluación de estos parámetros es importante debido a recientes reportes en la literatura de contaminación por estos elementos en el agua subterránea de estados en México, lo que puede afectar la calidad de los cultivos agrícolas. En el caso de Fe, Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) reportaron concentraciones de Fe en el agua subterránea en un rango de 0.41 a 5.41 mg L⁻¹, superando el límite máximo permisible por la NOM-127-SSA1-1994 de 0.3 mg L⁻¹ para el agua potable. En el caso del Mn, la concentración reportada por Reyes-Toscano *et al.*, (2020), en muestras de agua subterránea de Michoacán, México, están en un rango de 0.000382 a 0.087275 mg L⁻¹, mientras Humberto *et al.*, (2018) la reportaron en 0.12 mg L⁻¹, en Sonora, México, en ambos casos, superando el límite permisible para el agua potable para Mn de 0.05 mg L⁻¹ según la OMS. Con el objetivo de remover metales y metaloides del agua subterránea de una zona minera de Durango, México, Alcázar-Medina *et al.*, (2020) reportaron la concentración de Mn en 111.25 mg L⁻¹, superando el límite permisible para este elemento, incluso por normativas nacionales de 0.15 mg L⁻¹. Para el Cu y Zn, el estudio de Alcázar-Medina *et al.*, (2020), reportó concentraciones para estos elementos de 210 mg L⁻¹ y 4.78 mg L⁻¹, respectivamente, superando los límites permisibles por normativas mexicanas e internacionales. El Cu y Zn fueron determinados porque el estado de SLP fue uno de los principales productores mundiales de estos metales por más de 450 años, por lo tanto, podría reflejar en una contaminación por estos metales en el agua, mientras el Fe y Mn son uno de los principales contaminantes en zonas de minería (Favas *et al.*, 2016), en este sentido se hace importante la determinación de dichos elementos en el agua. Todavía las normativas que determinan las concentraciones de Ca y Mg en el agua para consumo humano son escasas, por lo tanto, cada país tiene su reglamento para la calidad del agua considerando estos iones. La concentración de Ca se presenta en un rango de 44.6 a 132 mg L⁻¹, mientras el Mg en un rango de 4.99 a 6.95 mg L⁻¹. En México, la concentración de estos elementos fue determinada por Guevara Mansilla *et al.*, (2020), en el agua subterránea, en un rango de 96.00 a 471.78 mg L⁻¹ y 15.38 a 184.60 mg L⁻¹ para el Ca y Mg, respectivamente. Aunque no haya normativas para estos iones en el agua, otros parámetros fisicoquímicos pueden ser afectados por la elevada concentración de Ca y Mg. La elevada conductividad que presentaron las muestras puede estar relacionada con los altos niveles de Ca y Mg, presentes en las muestras de estudio.

8.3.2. Suelo agrícola

El análisis de la composición del suelo en el presente estudio reveló una amplia diversidad de componentes minerales, siendo la grossularita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) el mineral predominante, con porcentajes que oscilan entre el 54 % y el 74 % en peso, seguida de la ortoclasa (KAlSi_3O_8) con un rango de 2.6 % a 4.3 % en peso, la calcita (CaCO_3) con valores entre el 3.0 % y el 12 % en peso, el cuarzo (SiO_2) con un porcentaje de 11 % a 15 % en peso, la plagioclasa ($\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_8$) con una variación de 5.0 % a 20 % en peso, y otros componentes menores con un rango de 3.5 % a 11 % en peso. A pesar de que estos minerales no contengan directamente niveles elevados de metales y metaloides, sus interacciones con la matriz del suelo y el entorno circundante pueden influir en el comportamiento y la disponibilidad de estos elementos al afectar el pH, el intercambio iónico, la meteorización mineral y la estructura del suelo.

El parámetro más indicado para determinar la salinidad en el suelo es la CE, siendo la presencia de iones en la fase acuosa del suelo uno de los factores responsables por la salinidad (Baradaran-Motie *et al.*, 2021). La salinidad del suelo es considerada una amenaza para el crecimiento y rendimiento de los cultivos e impide el desarrollo de la agricultura. La salinidad inhibe el crecimiento de plantas debido a la disminución de la capacidad de absorción de agua (Zhao *et al.*, 2020). Por otro lado, una baja salinidad crea un ambiente favorable para el crecimiento de los cultivos al garantizar una mayor disponibilidad de agua y nutrientes, reducir el estrés hídrico y minimizar el riesgo de toxicidad por sales. En las muestras analizadas la conductividad en el suelo agrícola estuvo en un rango de 0.12 a 0.16 mS cm^{-1} , siendo clasificadas por la NOM-021-RECNAT-2000 como “efectos despreciables de la salinidad” ($<1 \text{ mS cm}^{-1}$). En México, en zonas de actividad minera, Rio-Salas *et al.*, (2019) reportaron la CE en suelo agrícola como 0.056 mS cm^{-1} , mientras Loredo-Portales *et al.*, (2020) la reportaron en un rango de 0.0001 a 3.855 mS cm^{-1} , en este último caso, por tanto, el suelo clasificado como moderadamente salino. Además, Rosas-Castor *et al.*, (2014), en zona de minería de SLP reportó elevada CE en el suelo agrícola, en un rango de 1.55 a 5.61 mS cm^{-1} .

El pH del suelo puede ser considerado como uno de los factores determinantes para el desarrollo saludable de plantas, pues refleja en otras propiedades del suelo tales como las actividades microbianas, y también en la solubilidad y disponibilidad de nutrientes. Generalmente, en suelos ácidos la mayoría de los micronutrientes están más

disponibles para la absorción por las plantas, favoreciendo su crecimiento, que en suelos neutros/alcalinos. Por el contrario, en suelos alcalinos, aunque aumenta la disponibilidad de la mayoría de los macronutrientes, la disponibilidad de fósforo y micronutrientes generalmente se reduce y sus niveles más bajos pueden afectar negativamente el crecimiento de las plantas (Gentili *et al.*, 2018). El pH de los suelos en las comunidades muestreadas está en un rango de 7.11 a 8.20, siendo clasificados por la NOM-021-RECNAT-2000 como medianamente alcalino, como ya fue reportado por Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) en una zona de actividad minera en el estado de SLP. Estos valores alcalinos de pH en el suelo pueden estar asociados con la elevada concentración de Ca, Mg y NO_3^- en el agua de riego que es de origen subterránea, y en su trayecto, disuelven sales presentes en las rocas, consecuentemente a través de reacciones químicas en el suelo pueden formar pequeñas cantidades de sales alcalinas que aumentarían el pH del suelo y justificaría los efectos despreciables de la salinidad. Otros estudios en México, en zonas mineras, reportan el pH de suelos agrícolas desde neutro (6.6-7.3) a moderadamente ácido (5.1-6.5), como los estudios de Rio-Salas *et al.*, (2019) y Loredó-Portales *et al.*, (2020), en donde los pH reportados fueron 7.3 y 6.85-7.32, respectivamente.

Las formas de carbono orgánico pueden ser derivadas de fuentes naturales (descomposición de plantas, animales y formas altamente descompuestas como el humus), como a través de fuentes antropogénicas como la intensa actividad agrícola (Schumacher., 2002, Gao *et al.*, 2021), siendo las principales constituyentes de la materia orgánica que se encuentra en el suelo (Martínez *et al.*, 2008). La materia orgánica regula los procesos químicos que ocurren en el suelo, sirve como depósito de elementos químicos esenciales para el desarrollo de plantas, actúa directamente sobre los fenómenos de adsorción, afecta propiedades físicas del suelo, ayuda a compensar rápidos cambios de pH (tiende a aumentar el pH cuando el suelo es ácido y tiende a disminuirlo cuando el pH del suelo es alcalino) y mayor capacidad de adsorción y fuerza de ligando para la mayoría de los elementos metálicos, por lo tanto suelos con mayor cantidad de materia orgánica tienden a presentar mayores concentraciones de metales traza debido a la inmovilidad de estos elementos (Martínez *et al.*, 2008, Rodríguez-Fuentes *et al.*, 2010, Cepeda-Doval., 2016). Para las muestras de suelo de las comunidades muestreadas, el TOC presentó concentraciones variando de 605 mg kg^{-1} hasta 664 mg kg^{-1} . Los valores de TOC de este estudio son similares con los

presentados por Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) que reportó concentraciones de TOC en un rango de 464 a 687 mg kg⁻¹.

La determinación de iones en el suelo es vital para determinar el grado de salinidad y también la fertilidad del suelo. Suelos con elevadas concentraciones de iones pueden presentar una elevada salinidad que resulta en dos fases de estrés en las plantas: osmótico (surge de la menor disponibilidad del agua en el suelo) y iónico (aumento de niveles de iones en las plantas, generadores de especies reactivas de oxígeno, que son tóxicas). Además, los aniones en el suelo pueden afectar la absorción de metales por plantas y su movilidad en el suelo (Ohtani *et al.*, 2001). Fueron determinados en el suelo agrícola F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, y PO₄³⁻. Entre los aniones de interés, el PO₄³⁻ fue el único que estuvo por debajo del LOD de la metodología analítica aplicada en todas las comunidades de estudio. Sin embargo, su determinación es fundamental debido a la capacidad de este anión en afectar la movilidad de metales y metaloides en el suelo, especialmente el As, como descrito por Kumar *et al.*, (2020). En el más reciente estudio en una zona cercana a una mina de fosfato en China, Li *et al.*, (2022) reportaron los efectos del suelo en el cultivo agrícola cercano a zona de estudio y también los efectos en las comunidades bacterianas de la rizosfera. Las concentraciones reportadas en dicho estudio para el As, Cd y Pb fueron, en mg kg⁻¹, en un rango de 11.04 a 46.19, 1.06 a 14.78 y 37.71 a 248.39. Este estudio comprobó una correlación positiva (p<0.05) entre Cd, Pb y Zn y algunas bacterias presentes en el suelo. Otro parámetro afectado por la mina de fosfato fue el pH del suelo agrícola con valores reportados en un rango de 5.08 a 6.28.

La acumulación de F⁻ por plantas ya está reportado en la literatura, representando un riesgo para la salud humana una vez que este elemento ingresa en la cadena alimentaria. La concentración de F⁻ en suelo bajo cultivo de *Phaseolus vulgaris* L. fue reportada en 8.2 ± 0.6 mg L⁻¹ por Nagaraju *et al.*, (2017). En las comunidades agrícolas muestreadas en este estudio, la concentración de F⁻ en el suelo fue determinada en un rango de 4.31 a 8.91 mg kg⁻¹, siendo el cultivo de frijol uno de los más importantes en esta zona. Además de la capacidad de absorción de F⁻ por las plantas, cuando en el suelo este ion puede complejar metales, por ejemplo, CdF⁺. Estos complejos de iones de metal-F también pueden existir en el suelo, lo que promueve la acumulación de metales en plantas (Li *et al.*, 2019).

En suelos agrícolas el Cl^- es el elemento de concentración más estable. Este elemento no participa significativamente en la absorción por las plantas y su fijación química y fisicoquímica en el suelo es deficiente (Simeonova *et al.*, 2018). De manera similar al F^- , el Cl^- puede complejar metales, aumentando la absorción de metales por las plantas (Hattori *et al.*, 2006). Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) reportaron la concentración de Cl^- en el suelo en rango de 12.3 a 849 mg kg^{-1} . En este estudio, la concentración de Cl^- en suelo está en un rango de 4.90 a 34.1 mg kg^{-1} .

El nitrógeno es uno de los elementos más importantes para el crecimiento saludable de las plantas. La agricultura es una de las principales responsables por el agotamiento de este elemento en suelo (Lu *et al.*, 2021), por lo tanto, el uso de fertilizantes nitrogenados es una alternativa para este problema que puede afectar el cultivo agrícola. Sin embargo, fertilizantes nitrogenados pueden rápidamente convertirse en NO_3^- lo que aumenta su concentración en el suelo, aumentando la absorción de metales por plantas, y adicionalmente puede contaminar el agua subterránea (Anjana *et al.*, 2007, Cheng *et al.*, 2016). Además, un incremento en la concentración de NO_3^- en el suelo puede aumentar la concentración de Ca, Fe, Mg, Mn y Zn, además de incrementar el pH del suelo (McLaughlin *et al.*, 1998). El uso de fertilizantes nitrogenados en suelos agrícolas utilizados para cultivos de trigo y maíz en China demostró un incremento en la concentración de NO_3^- en el suelo debido a la aplicación intensa de N ($> 360 \text{ kg N por hectárea}$) (Lu *et al.*, 2019). La mayor concentración de NO_3^- fue en la comunidad de SJ ($248 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$), mientras SP la menor concentración ($13.4 \pm 0.2 \text{ mg kg}^{-1}$).

El azufre es un elemento esencial para el crecimiento de las plantas, siendo que este está presente en el suelo en las diferentes formas de sales de SO_4^{2-} . La determinación de este anión es importante, pues el sulfato puede influir en la salinidad del suelo, con la potencial capacidad de aumentar la absorción de metales por el suelo. De otra manera, el SO_4^{2-} , en suelos en condiciones anaeróbicas, puede ser convertido a S^{2-} , lo que puede aumentar la precipitación de metales en la forma de sulfuro (S^{2-}), disminuyendo la disponibilidad de metales. Además, mayores concentraciones de SO_4^{2-} en suelo puede disminuir la translocación de metales, como el As y Cd, en plantas, reduciendo de esta manera la exposición de seres humanos a estos elementos por cultivos agrícolas (Ajwa *et al.*, 1993 McLaughlin *et al.*, 1998, Shi *et al.*, 2020).

SO_4^{2-} fue determinado en un rango de 9.14 a 87.8 mg kg^{-1} en las comunidades muestreadas, siendo que en TP está por debajo del LOD.

El Ca tiene la capacidad de favorecer las interacciones electrostáticas entre las partículas de arcilla y la materia orgánica, modificando propiedades físicas del suelo y, adicionalmente es un macronutriente fundamental para el desarrollo de plantas, por lo tanto, su absorción es indispensable (Thor., 2019, Kirkby *et al.*, 1984, Vargas *et al.*, 2019). Además de esto, el Ca puede inmovilizar metales y metaloides en suelo, especialmente el As en zonas con actividad minera (Fayiga *et al.*, 2007, Huang *et al.*, 2016, Rosas-Castor *et al.*, 2014). En cinco de las zonas agrícolas evaluadas en este estudio (DR, CR, TP, ES y SP) el contenido de Ca fue alto ($> 20\,000 \text{ mg kg}^{-1}$), aún más altas que las reportadas por Rosas-Castor *et al.*, (2014) ($>10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$), siendo SJ con la menor concentración de Ca ($880 \pm 6 \text{ mg kg}^{-1}$). En el estado de Hidalgo, México, concentraciones de Ca en el suelo agrícola superiores al de este estudio fueron reportadas por Lucho-Constantino *et al.*, (2005) estando en un rango de 6,708-81,854 mg kg^{-1} .

El Cu es un micronutriente indispensable para el crecimiento de plantas, siendo responsable por funciones vitales como la fijación de N_2 . Sin embargo, este elemento debe estar presente en bajas concentraciones para no causar alteraciones en las plantas, por ejemplo, en sus actividades enzimáticas. La concentración típica de Cu en el suelo es 2 a 100 mg kg^{-1} . Elevadas concentraciones de Cu en el suelo pueden causar un desequilibrio de nutrientes al unirse con la materia orgánica y óxidos de Fe y Mn afectando la productividad (Rehman *et al.*, 2019). La concentración de Cu en los suelos agrícolas de las comunidades del municipio de Cerritos se encontró dentro del rango de 7.96 a 28.6 mg kg^{-1} . El estudio de Martínez-Toledo *et al.*, (2017), en SLP, reportó concentraciones de Cu, en mg kg^{-1} , en cuatro municipios del estado, Cerro de San Pedro, Villa de la Paz, Cedral y Chancas, en un rango de 6.5 a 286.8, 208.1 a 2345.2, 1107.5 a 2619.7 y 6.5 a 13,927.5, respectivamente.

El Fe es un elemento abundante en suelos cultivables. La concentración típica de este elemento en el suelo está en un rango de 20,000 a 550,000 mg kg^{-1} (USEPA, 2005). El Fe participa de muchos procesos celulares, como fotosíntesis y síntesis de clorofila (Kobayashi *et al.*, 2019). Previos estudios reportan que la concentración de Fe en suelo está asociada con la concentración de Fe en plantas (Adesuyi *et al.*, 2015). Además, óxidos de Fe pueden inmovilizar metales (Michálková *et al.*, 2014). La

concentración Fe en las muestras está en un rango de $1.67E+04$ a $2.67E+04$ mg kg^{-1} , por lo tanto, dentro del rango típico para este elemento. En México, Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) reportaron concentraciones de Fe en el suelo en un rango de 7,976.0 a 17,755.0 mg kg^{-1} . Además, un estudio, en invernadero, realizado en plantas de *Phaseolus vulgaris* L., reportó que plantas cultivadas bajo tratamiento con minerales de Fe, como la ferrihidrita ($\text{FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), aumentaron significativamente el contenido de N total de raíces o brotes, el número de vainas, el peso seco de las vainas, el número de semillas (Medina-Pérez *et al.* 2018).

El Mg es el segundo elemento más abundante en las plantas, estando involucrado con diversos procesos metabólicos de plantas como fotosíntesis, activación de enzimas y síntesis de ácidos nucleicos y proteínas. La concentración de este elemento en plantas está directamente relacionada con su cantidad en el suelo. Por lo tanto, las concentraciones bajas de Mg en suelo pueden comprometer la productividad y calidad de los cultivos agrícolas (Chen *et al.*, 2018). Estudios previos reportan que el incremento de Mg en el suelo favorece la movilidad de metales pesados hacia las plantas (Fan *et al.*, 2018). La concentración de Mg en el suelo de las comunidades muestreadas está en un rango de $1.94E+04$ a $6.69E+03$ mg kg^{-1} . En México, elevadas concentraciones de Mg en suelo agrícola fueron reportada por Lucho-Constantino *et al.*, (2005) en un rango de 56,382-106,974, demostrando una correlación positiva ($p < 0.01$) con la CE del agua utilizada para el riego agrícola (157-211 mS cm^{-1}).

El Mn es un elemento que está involucrado en la activación de más de 30 enzimas en plantas, como también en la fotosíntesis y activación de las hormonas. El primer síntoma de la deficiencia de Mn en plantas es la clorosis en las hojas. La concentración de Mn en el suelo es principalmente afectada por el pH, siendo que en suelo alcalinos (las muestras de suelo fueron clasificadas como moderadamente alcalinas) generalmente ocurre deficiencia de este elemento (Shao *et al.*, 2017). De la misma manera que el Fe, óxidos de Mn pueden inmovilizar metales (Chen *et al.*, 2018). Los suelos muestreados presentaron concentraciones de Mn en un rango de 235 a 643 mg kg^{-1} , siendo la concentración típica de Mn en suelos en un rango de 20 a 3000 mg kg^{-1} , por lo tanto, no superaron los valores normales para Mn en el suelo. En suelo en

zona de minería de México, reportado por Quintanilla-Villanueva *et al.*, (2020) está en un rango de 60-100 mg kg⁻¹.

El Zn está involucrado con el metabolismo de carbohidratos y proteínas de plantas. La disponibilidad de este elemento en el suelo refleja en la composición y abundancia de las comunidades microbianas en la rizosfera (Rengel, 2015) siendo su deficiencia relacionada con elevados niveles de materia orgánica, nitrógeno y fosfatos, y elevados pH del suelo (Fan *et al.*, 2018). La concentración de Zn en el suelo fue en un rango de 101 a 1.13E+03 mg kg⁻¹. La mayor concentración de Zn en el suelo fue en la comunidad de JL, 1.13E+03 ± 3 mg kg⁻¹. No obstante, los elevados contenidos de Zn en suelos agrícolas próximos a zonas mineras en México, ya fue reportado en la literatura. Loredó-Portales *et al.*, (2020) reportaron la concentración de Zn en un rango de 187.0-7,210.0 mg kg⁻¹. Las concentraciones reportadas en SLP, en mg kg⁻¹, por Martínez-Toledo *et al.*, (2017), para el Zn en los municipios de Cerro de San Pedro, Villa de la Paz, Cedral y Chancas fueron 360.7–17,080.1, 1165.9–13,684.7, 3109.3–7277.4 y 400.9–95,892.7, respectivamente. Además, un estudio en invernadero de Urwat *et al.* (2019) en plantas de *Phaseolus vulgaris* L. comparó los cambios morfológicos, fisiológicos y bioquímicos que ocurren en los tejidos de los brotes y las raíces del frijol común bajo diferentes condiciones de estrés mineral (ausencia de Fe y Zn y añadiendo disolución 300 µM de ZnSO₄) en comparación con condiciones normales de crecimiento. Observaron que con frijol bajo estrés mineral aumentaron los azúcares totales y la prolina en ambos tejidos para mejorar la tolerancia al estrés mineral, mientras que el contenido de clorofila, la longitud y el peso de la planta fueron disminuidos. El estudio proporcionó información sobre el impacto del estrés mineral en el crecimiento, los parámetros fisiológicos y bioquímicos que pueden tener un papel importante en la reducción del rendimiento y la calidad de los granos.

8.4. Análisis multivariantes aplicados al suelo agrícola

La **Figura 5** exhibe el dendrograma resultante del CA, el cual clasifica los sitios de muestreo según las características fisicoquímicas del suelo.

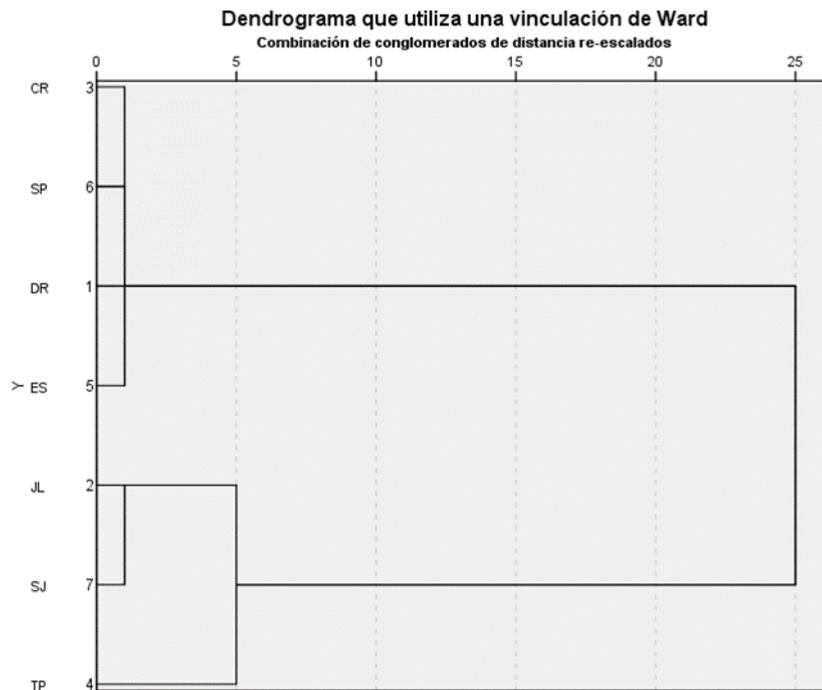


Figura 5: Dendrograma resultante del análisis de conglomerados para las muestras de suelo de las comunidades agrícolas de CR, SP, DR, ES, JL, SJ y TP.

Las variables consideradas abarcan la concentración de As, Cd, Hg, Pb y Sb, así como la suma de fracciones biodisponibles de As, Cd, Hg y Pb (FR1 + FR2), el TOC, NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca, Fe, Mn y el pH del suelo. El dendrograma revela la presencia de 2 conglomerados, los cuales se evidencian con claridad a una distancia euclidiana superior a 5. Según la disposición geográfica de los sitios de muestreo representados en la **Figura 3**, se observa que los suelos de JL, SJ y TP, los cuales muestran similitudes destacadas en el dendrograma, se encuentran ubicados hacia el oeste de la región. Por otro lado, los sitios DR, SP, CR y ES, a pesar de presentar una menor distancia entre sí, exhiben una dispersión mayor en la región. La agrupación de los sitios de muestreo en el dendrograma puede estar íntimamente relacionada con la presencia y distribución de fuentes de contaminación en la región. La variabilidad en las concentraciones de los contaminantes evaluados, como As, Cd, Hg, Pb y Sb, puede reflejar la influencia de diversas actividades antropogénicas (agricultura y minería) y naturales (procesos de escorrentía en la zona) que afectan la calidad del suelo.

La metodología de PCA permite abordar de manera integrada las variables del estudio, las características fisicoquímicas y la concentración de contaminantes. A través de este método, se generaron 4 componentes a partir de las variables originales,

considerando aquellos componentes con autovalores superiores a 1 en el gráfico de sedimentación (**Anexo 13**). La **Tabla 7** muestra los coeficientes de correlación entre los 4 componentes principales y las variables evaluadas (mismas variables descritas para el CA).

Tabla 7: Coeficientes de correlación entre los 4 componentes principales y las variables evaluadas

Variables	Componente			
	1	2	3	4
F1F2Hg	.996			
TOC	.993			
NO ₃ ⁻	.981			
F1F2Cd	.944			
Cd	.910			
pH	-.894			
SO ₄ ²⁻	.870			
As	-.689			
Ca	-.686	-.665		
Pb		.947		
F1F2Pb		.854		
Mn		.851		
Fe			.983	
Hg			-.740	
F1F2As	-.612		.641	
Sb				.919
F1F2Sb				.883

Método de extracción: Análisis de componentes principales.

Método de rotación: Normalización Varimax con Kaiser.

a. La rotación ha convergido en 5 interacciones.

Las fracciones biológicamente biodisponibles de los contaminantes, FR1 y FR2 de la extracción secuencial, están representadas por la etiqueta F1F2M (siendo M el metal o metaloide de la fracción). En cuanto a la concentración total de metales en el suelo, esta se asocia, en la mayoría de los casos, con el mismo componente que el metal en la suma de fracciones. Estas fracciones, al ser más lixiviables o lábiles, participan activamente en el intercambio iónico en el agua. En contraposición a

F1F2Pb y F1F2Sb, que se encuentran en diferentes componentes (2 y 4), las variables F1F2Hg, F1F2Cd y F1F2As (la última, de forma negativa y en menor medida) presentan una correlación más significativa entre sí al ubicarse en un mismo componente (Componente 1). Asimismo, la concentración total de Cd también está reflejada en el Componente 1. Esto sugiere que Hg y Cd, en particular, provienen de una misma fuente de contaminación en la zona, mientras que As, Pb y Sb tienen orígenes diversos. El pH juega un papel importante en la disponibilidad de contaminantes. En suelos con pH ácido y ricos en Ca, se incrementa la disponibilidad de metales, ya que el CaCO_3 , estable en ambientes alcalinos, actúa como adsorbente para As, Pb, Sb, Hg y Cd. En la **Tabla 7**, se observa que F1F2Cd y F1F2Hg presentan una correlación negativa con el pH. A lo largo de los años, la literatura ha documentado los efectos del pH en la acumulación de Cd. Estudios de 1989 señalan que los niveles de Cd en plantas de frijol aumentan a medida que el pH del suelo disminuye (Xian *et al.*, 1989). En 2014, Benabid and Ghorab, (2014) corroboraron este patrón. Por tanto, una correlación negativa entre el pH y el FR1FR2Cd del suelo sería congruente con estos hallazgos previos, ya que una reducción en el pH del suelo incrementaría los niveles de Cd biodisponible y, por consiguiente, su acumulación en las plantas. En cuanto al Hg, Zhang *et al.*, (2018) también reportaron una correlación negativa entre el pH del suelo y la FR1 de Hg, lo que sugiere que los mayores niveles de este metal estarían presentes en la fracción de metales intercambiables a un pH bajo. Por tanto, los resultados de esta investigación concuerdan con lo previamente descrito. Adicionalmente, se evidencia una estrecha relación entre las concentraciones de As y el Fe del suelo, debido a procesos de adsorción y coprecipitación. En la **Tabla 7**, el Componente 3 muestra una correlación positiva entre As y Fe. La relación significativa entre el contenido de Fe y las fracciones 1 y 2 de As (F1F2As) se debe a la capacidad del As (V) para adsorberse en los (oxi)hidróxidos de Fe. Previos estudios han confirmado que el As puede quedar inmovilizado en el suelo mediante la formación de complejos con los óxidos de Fe, lo que disminuye su movilidad y biodisponibilidad (Bardelli *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2017). De acuerdo con la **Figura 6**, los valores del Componente 1, que incluye, entre otras variables, al Cd y Hg, son más elevados para SJ; los valores del Componente 2, que representa la contaminación por Pb, son mayores en JL; y el Componente 3, que refleja al As, muestra mayores valores en TP.

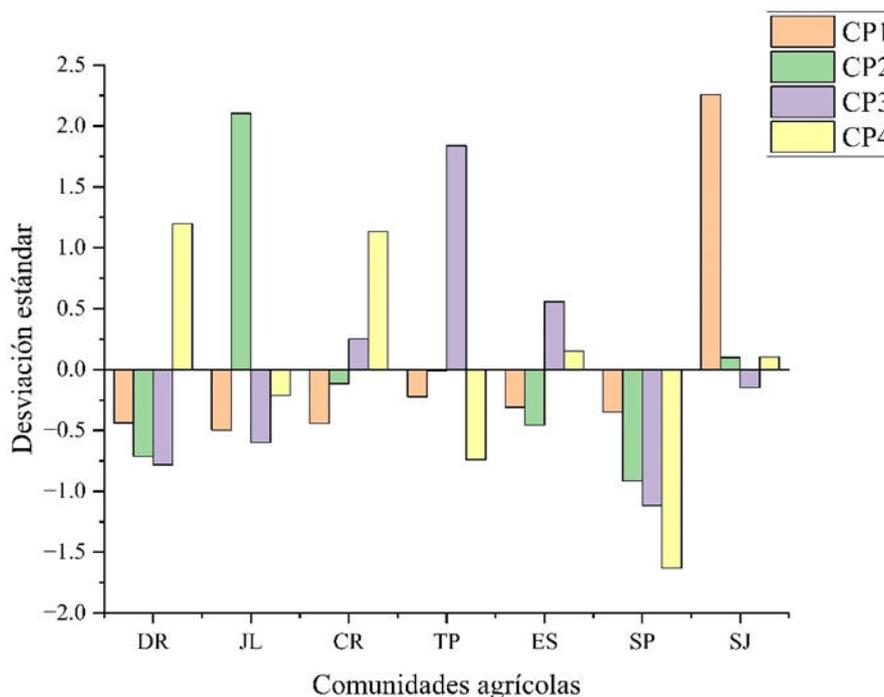


Figura 6: Valores de los componentes principales (autovalores > 0.6): CP1 (F1F2Hg, TOC, NO_3^- , F1F2Cd, Cd, pH, SO_4^{2-} , As, Ca, F1F2As); CP2 (Ca, Pb, F1F2Pb, Mn), CP3 (Fe, Hg, F1F2As) y CP4 (Sb, F1F2Sb)

Es crucial destacar que correlaciones significativas (< 0.6), tanto positivas como negativas, fueron observadas al analizar la matriz de correlaciones presentada en el **Anexo 14**. Las correlaciones observadas entre el contenido total de As, Cd, Hg, Pb y Sb o sus fracciones biodisponibles, y otras variables del suelo revelan aspectos fundamentales sobre la movilidad y la disponibilidad de estos contaminantes en el entorno edáfico.

La correlación negativa entre el contenido total de As en el suelo y TOC (-0.647) podría estar relacionado con el hecho de que el carbono orgánico puede actuar como un agente de adsorción, es decir, puede unirse a los iones de As en el suelo, reduciendo así su disponibilidad para la absorción por parte de las plantas. Asimismo, la correlación negativa entre la F1F2As y la concentración de SO_4^{2-} en el suelo (-0.778) puede deberse a que los sulfatos pueden competir con el As por sitios de adsorción en el suelo, lo que resulta en una menor disponibilidad de As en la forma más biodisponible para los organismos. Adicionalmente, bacterias pueden reducir el SO_4^{2-} a S^{2-} , el cual interactúa con el As^{3+} , dando lugar a la formación de precipitados de As-S, lo que conlleva a la inmovilización del As en el suelo (Chen *et al.*, 2020). En cuanto

a los niveles de NO_3^- en el suelo, la correlación negativa con el contenido total de As (-0.597) puede estar relacionado con procesos de competencia iónica o cambios en las condiciones de pH del suelo, que afectan la disponibilidad y movilidad del As (de acuerdo con la matriz de correlación el pH y la concentración de NO_3^- en el suelo presentó una fuerte correlación negativa, (-0.920). De acuerdo con Liu *et al.*, (2022) la interacción entre As y NO_3^- puede afectar dramáticamente la biodisponibilidad de As en los suelos. El NO_3^- puede actuar como aceptor de electrones en el proceso de oxidación de Fe y As en el suelo, por lo que la elevados de niveles de este anión puede resultar en la inmovilización del As debido a una mayor absorción de As (Liu *et al.*, 2022).

La correlación negativa entre el contenido total de Hg y los niveles de Fe (-0.683) y Mn (-0.618) sugiere una dinámica de competencia entre estos metales. Este fenómeno indica que el Fe y Mn pueden competir con el Hg por los sitios de adsorción en el suelo, lo que resulta en una disminución de la retención o disponibilidad de Hg en la fase sólida del suelo. Las correlaciones notables de la fracción biodisponible de Hg (F1F2Hg) con el TOC (0.996), SO_4^{2-} (0.894) y NO_3^- (0.989), junto con la correlación negativa con el pH (-0.915), indican la estrecha relación entre la movilidad del Hg y las características fisicoquímicas del suelo. Estos hallazgos sugieren que el TOC, SO_4^{2-} y NO_3^- pueden influir en la movilización y disponibilidad del Hg, posiblemente al actuar como ligandos. Por otro lado, la correlación negativa con el pH indica que el Hg tiende a estar menos disponible en suelos alcalinos (las muestras de suelo fueron clasificadas como moderadamente alcalinos). De hecho, Yu *et al.*, (2018) informaron que en suelos alcalinos (> 7.5), se observa una reducción en la absorción de Hg, lo cual está asociado con la disminución en la cantidad de Hg biodisponible.

Se observó una fuerte correlación positiva entre el contenido total de Pb y los niveles de Mn (0.898), indicando una estrecha asociación entre estos dos metales. Esto podría indicar que comparten fuentes comunes de deposición o están sujetos a procesos similares de movilización y transporte en el suelo. En un estudio reciente realizado por Krzobietke *et al.*, (2023) también reportaron una correlación positiva entre el Pb y Mn (0.794). Por otro lado, las fracciones biodisponibles de Pb, F1F2Pb, muestran una correlación negativa significativa con el pH (-0.593) y el contenido total de Ca (-0.862). Estos resultados sugieren que la disponibilidad de Pb podría ser menor en suelos alcalinos y ricos en Ca (tal es el caso de las muestras de suelo evaluadas),

posiblemente debido a la formación de complejos insolubles que reducen su biodisponibilidad para la absorción por parte de las plantas. Nigam *et al.*, (2019) también documentaron una correlación negativa entre la concentración de Pb en la fracción FR1 (biodisponible) y el pH del suelo, señalando que la biodisponibilidad de este contaminante disminuye debido a la formación del compuesto insoluble $Pb(OH)_2$.

La fuerte correlación positiva entre Cd y TOC (0.904) sugiere una asociación significativa entre la contaminación por Cd y la presencia de carbono orgánico en suelo. Tal correlación podría indicar que el carbono orgánico desempeña un papel en la movilidad o disponibilidad de Cd en el suelo. El carbono orgánico puede actuar como agente complejante para el Cd conduciendo a concentraciones más altas observadas donde los niveles de carbono orgánico son más altos. Además, las correlaciones positivas del Cd con SO_4^{2-} (0.732) y NO_3^- (0.844) indican un vínculo potencial entre la contaminación por Cd y actividades antropogénicas como las prácticas agrícolas. Esta actividad a menudo resulta en la liberación de SO_4^{2-} y NO_3^- al medio ambiente, junto con la contaminación por Cd. Por el contrario, la correlación negativa entre Cd y pH (-0.732) sugiere que concentraciones más altas de Cd tienden a coincidir con niveles más bajos de pH en el medio ambiente. Esta correlación negativa probablemente se debe a la influencia del pH en la solubilidad y movilidad del Cd. Los valores de pH más bajos aumentan la solubilidad del Cd y su movilidad en el suelo, lo que lleva a concentraciones más altas en áreas con niveles de pH más bajos (tal es el caso de la comunidad de SJ). Welikala *et al.*, (2021) también reportó que un aumento en el pH del suelo disminuyó la cantidad de Cd movilizado. La correlación positiva de F1F2Cd con TOC (0.928) refuerza la asociación entre Cd y el contenido de carbono orgánico, siendo que esta relación positiva también fue reportada en el estudio de Welikala *et al.*, (2021). De manera similar, las correlaciones positivas de F1F2Cd con sulfatos (0.784) y nitratos (0.923) sugieren que la biodisponibilidad de Cd puede verse influenciada por la presencia de estos componentes químicos. Sus interacciones con especies de Cd o su impacto en la química del suelo podrían aumentar la biodisponibilidad del Cd en las áreas afectadas. Además, la fuerte correlación negativa de F1F2Cd con el pH (-0,859) puede explicarse por la sorción preferencial de iones Cd^{2+} libres a fases sólidas (Welikala *et al.*, 2021). Los niveles más altos de pH y Ca pueden conducir a la formación de compuestos de Cd menos solubles o aumentar la retención de Cd en fases sólidas, reduciendo así su

biodisponibilidad. Marković *et al.*, (2019) reportó que suelos con elevados niveles en Ca (en la forma de CaCO_3 , como de esta investigación que presenta hasta un 12 % de CaCO_3) y el pH son factores importantes de la estabilidad del Cd en el suelo.

El Sb no mostró ninguna correlación superior a 0.6, lo cual sugiere que su distribución en las muestras de suelo podría estar influenciada por factores distintos a los analizados en este estudio. Esta falta de correlación significativa podría indicar que el Sb se encuentra asociado con otros elementos o compuestos químicos que no fueron objeto de evaluación en nuestro análisis. Estos hallazgos resaltan la complejidad de los procesos de movilidad y bioacumulación del Sb en el suelo y subrayan la necesidad de investigaciones más detalladas que aborden la interacción entre el Sb y otros componentes del suelo.

8.5. Riesgo Ecológico

La Tabla 8 presenta los resultados de seis índices de contaminación (C_f , E_r , PERI, I_{geo} , E_f , PLI) evaluados en esta investigación para las comunidades de estudio.

Según los hallazgos, los valores del factor de contaminación (C_f) para As oscilaron entre 0.034 y 2.1, lo que sugiere un grado de contaminación bajo ($C_f < 1$) a moderado ($1 \leq C_f < 3$). Los valores de C_f para As aumentan en el siguiente orden: SJ < SP < ES < JL < DR < TP < CR. Para el Cd, los valores de C_f están en un rango de 0.95 a 1.5 aumentando en el siguiente orden: JL < CR < TP = ES < DR = SP < SJ. Según los resultados, se observa que las comunidades de estudio presentan niveles de contaminación que van desde bajos hasta moderados. Para Hg, los valores de C_f oscilaron entre 1.8 y 39, sugiriendo contaminación moderada a alta. Los valores de C_f para Hg aumentan en el siguiente orden: SJ < TP < CR < ES < JL < DR < SP. Estos resultados no son sorprendentes, dado que cerca de la zona de estudio se encuentra una mina abandonada de cinabrio (HgS), lo que podría estar contribuyendo significativamente a la contaminación por Hg en el área. Los valores de C_f para Pb están en un rango de 0.72 a 1.4, por tanto, mostraron un grado de contaminación bajo a moderado. Los valores de C_f para Pb aumentan en el siguiente orden: SP < DR < SJ < ES < CR < TP < JL. En el caso del Sb, los valores de C_f variaron entre 1.7 a 3.2, sugiriendo un moderado grado de contaminación a un grado considerable ($3 \leq C_f < 6$). Para el Sb los valores de C_f son incrementados en el siguiente orden: SP < TP < JL < SJ < CR < DR = ES.

Los resultados del factor de riesgo ecológico (E_r) mostraron que, para el As, en todas las áreas de muestreo, el riesgo es bajo ($E_r < 40$), con valores que van desde 0.034 hasta 21. Los valores de E_r para As aumentan en el siguiente orden: SJ < SP < ES < JL < DR < TP < CR. En cuanto al Cd presentaron valores de E_r entre 29 y 46 lo que indica un riesgo bajo hasta riesgo moderado ($40 \leq E_r < 80$). El orden de los valores de E_r para Cd es el siguiente: JL < CR < TP = ES < DR = SP < SJ. Los valores de E_r para Hg estuvieron en el rango de $7.3E+01$ a $1.6E+03$, lo que indica un riesgo considerable ($80 \leq E_r < 160$) a muy alto ($E_r \geq 320$). Los valores de E_r para Hg aumentan en el siguiente orden: SJ < TP < CR < ES < JL < DR < SP. En el caso del Pb, los valores de E_r fueron 3.7, 7.1, 4.4, 4.9, 4.4, 3.6 y 3.9 para DR, JL, CR, TP, ES, SP y SJ, respectivamente, indicando bajo riesgo de contaminación en todas las comunidades. Para el Sb, al igual que para el As y el Pb, todas las comunidades presentaron valores de índice de riesgo ecológico (E_r) menores a 40. Esto sugiere que el riesgo ecológico asociado con la presencia de Sb, As y Pb en el suelo es bajo en todas las áreas estudiadas. Este resultado indica que la contaminación por estos elementos en el suelo no representa un riesgo significativo para el medio ambiente en estas comunidades.

El riesgo ecológico total (PERI) para las áreas investigadas estuvo en el rango de $1.5E+02$ a $1.6E+03$, lo que sugiere un riesgo bajo ($PERI \leq 150$) hasta alto ($PERI > 600$). Los valores de PERI aumentan en el siguiente orden: SJ < TP < CR < ES < JL < DR < SP. Además, los hallazgos mostraron que la contribución de Hg osciló entre el 49 % y el 96 % en los valores de PERI, indicando una toxicidad extremadamente alta para el sistema biológico debido a la presencia de este metal. La contribución de As fue del 0.42 % al 9.7 %, para Cd del 2.2 % al 30 %, mientras que la más baja fue para Pb en el rango del 0.22 % al 2.8 %. La contribución del Sb en los valores del PERI varió entre 1.0 % al 19 %. Estos valores elevados para Hg y Cd en los resultados no son sorprendentes, dado que desde hace tiempo se sabe que su presencia en los sistemas ambientales representa un riesgo.

Tabla 8: Resultados de la evaluación de riesgo ecológico

Analito	Índice de contaminación	Sitio de muestreo						
		DR	JL	CR	TP	ES	SP	SJ
As	Factor de contaminación (C_f)	1.2	1.0	2.1	1.6	0.92	0.68	0.034
	Factor de riesgo ecológico (E_r)	12	10	21	16	9.2	6.8	0.34
	Índice de geoacumulación (I_{geo})	< 0.0		0.51	0.095	< 0.0	< 0.0	< 0.0
	Factor de enriquecimiento (E_f)	1.7	1.5	< 0.0	1.6	1.0	1.1	0.044
Cd	Factor de contaminación (C_f)	1.2	0.95	1.0	1.1	1.1	1.2	1.5
	Factor de riesgo ecológico (E_r)	35	29	31	34	34	35	46
	Índice de geoacumulación (I_{geo})	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0
	Factor de enriquecimiento (E_f)	1.7	1.4	1.3	1.1	1.3	1.8	2.0
Hg	Factor de contaminación (C_f)	27	12	3.3	2.3	3.7	39	1.8
	Factor de riesgo ecológico (E_r)	1.1E+03	4.9E+02	1.3E+02	9.3E+01	1.5E+02	1.6E+03	7.3E+01
	Índice de geoacumulación (I_{geo})	4.1	3.0	1.2	0.64	1.3	4.7	0.29
	Factor de enriquecimiento (E_f)	38	18	4.4	2.3	4.1	60	2.4
Pb	Factor de contaminación (C_f)	0.74	1.4	0.89	0.97	0.88	0.72	0.77
	Factor de riesgo ecológico (E_r)	3.7	7.1	4.4	4.9	4.4	3.6	3.9
	Índice de geoacumulación (I_{geo})	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0	< 0.0
	Factor de enriquecimiento (E_f)	1.1	2.1	1.2	0.95	0.99	1.1	1.0
Sb	Factor de contaminación (C_f)	3.2	2.6	3.0	2.4	3.2	1.7	2.8
	Factor de riesgo ecológico (E_r)	32	26	30	24	32	17	28
	Índice de geoacumulación (I_{geo})	1.1	0.79	1.0	0.66	1.1	0.17	0.90
	Factor de enriquecimiento (E_f)	4.6	3.7	3.9	2.3	3.6	2.6	3.7
	Riesgo ecológico potencial (PERI)	1.1E+03	5.7E+02	2.2E+02	1.7E+02	2.3E+02	1.6E+03	1.5E+02
	Índice de carga de contaminación (PLI)	3.0	2.6	2.1	1.8	1.8	2.5	0.67

El estudio de los índices de geoacumulación (I_{geo}) proporciona una valiosa evaluación de la contaminación por metales y metaloides en las diferentes comunidades. En este análisis, se observaron variaciones significativas en los valores de I_{geo} para los elementos evaluados, lo que sugiere diferentes grados de contaminación ambiental. Para el As, se registraron valores de I_{geo} de 0.51 y 0.095 en las comunidades CR y TP, respectivamente. Estas cifras, junto con los valores negativos de I_{geo} en las demás comunidades, indican que las áreas estudiadas están mayormente libres de contaminación por As. En el caso del Cd, todos los valores de I_{geo} fueron menores que cero (0) en todas las comunidades, lo que sugiere una ausencia significativa de contaminación por este metal. Estos resultados podrían indicar que el Cd está incrustado en la matriz mineralógica y no está siendo liberado al medio ambiente en concentraciones significativas, lo que apunta a una distribución natural o una baja movilidad del metal en el área estudiada. Los valores de I_{geo} para el Hg variaron considerablemente, desde 0.29 hasta 4.7 en las diferentes comunidades. Esta amplia gama de valores refleja una heterogeneidad en la contaminación por Hg, con algunas áreas mostrando niveles moderados de contaminación y otras exhibiendo una contaminación más pronunciada. Las comunidades presentaron los siguientes valores de I_{geo} : DR ($I_{geo} = 4.4$), JL ($I_{geo} = 3.0$), CR ($I_{geo} = 1.2$), TP ($I_{geo} = 0.64$), ES ($I_{geo} = 1.3$), SP ($I_{geo} = 4.7$) y SJ ($I_{geo} = 0.29$). Estos datos indican que la comunidad DR y SP muestra una contaminación significativamente alta de Hg, mientras que JL muestra una contaminación moderada a fuerte. Por otro lado, CR y ES exhiben niveles de contaminación moderada, TP muestra una contaminación leve a moderada, y SJ presenta una contaminación mínima. En relación con el Pb, todos los valores de I_{geo} fueron negativos en todas las comunidades estudiadas, lo que sugiere una escasa contaminación por este metal, y como el Cd, podría indicar que este elemento está incrustado en la matriz mineralógica. Por último, los valores de I_{geo} para el Sb mostraron una variación de 0.17 a 1.1 en las distintas comunidades, indicando sitios no contaminados a moderadamente contaminados.

Los valores del factor de enriquecimiento (E_f) para As estuvieron en el rango de 0.044 a 2.8, lo que indicó fuentes geogénicas y antropogénicas de contaminación, coincidiendo con los hallazgos en el área investigada. Los valores de E_f para As aumentaron en el siguiente orden: SJ < ES < SP < JL < TP < DR < CR. Los valores de E_f entre 1.1 y 2.0 para el Cd también indican fuentes geogénicas y antropogénicas de contaminación. Los valores de E_f para Hg estuvieron en el rango de 2.3 a 60. Los elevados

valores de E_f para Hg, especialmente en DR, JL y SP (38, 18 y 60, respectivamente), indican una fuente externa o actividades antropogénicas, lo cual es consistente con la ubicación examinada donde cerca se encontraba una mina abandonada con HgS como mineral primario.

Los resultados obtenidos para el Pb revelan una variabilidad significativa en los valores de E_f en las distintas comunidades estudiadas. Según la escala de E_f proporcionada previamente, los valores cercanos a 1.0 sugieren una posible incorporación del Pb en la corteza terrestre, mientras que aquellos por debajo de 1.0 indican una movilización o reducción del elemento, y valores superiores a 1.0 apuntan hacia un origen antropogénico. En el caso específico de las comunidades analizadas (DR, JL, CR, TP, ES, SP y SJ), los valores de E_f para el Pb fueron de 1.1, 2.1, 1.2, 0.95, 0.99, 1.1 y 1.0, respectivamente. Estos resultados muestran que la mayoría de las comunidades presentan valores de E_f ligeramente superiores a 1.0, lo que indica un posible origen antropogénico del Pb en estas áreas. Sin embargo, es interesante observar que en las comunidades TP, ES y SJ se registraron valores de E_f inferiores a 1.0, lo que sugiere una movilización o reducción del Pb en estas localidades. Esto podría atribuirse a procesos naturales, como la erosión o la lixiviación, que pueden haber movilizado el Pb presente en el suelo o en otras fuentes ambientales. Por otro lado, la comunidad JL muestra un valor de E_f notablemente alto (2.1), lo que indica un enriquecimiento significativo de Pb. Este hallazgo podría estar relacionado con actividades humanas pasadas o presentes, como la minería, la industria o el tráfico vehicular, que han liberado Pb en el medio ambiente y han contribuido al enriquecimiento observado. En las comunidades estudiadas, los valores de E_f para el Sb fueron de 4.6, 3.7, 3.9, 2.3, 3.6, 2.6 y 3.7 para DR, JL, CR, TP, ES, SP y SJ, respectivamente. Estos resultados indican que todas las comunidades presentan valores de E_f significativamente superiores a 1.0, lo que sugiere un origen predominantemente antropogénico del Sb en estas áreas. El valor más alto de E_f se registró en la comunidad DR ($E_f = 4.6$), lo que indica un enriquecimiento notable de Sb y sugiere una fuente antropogénica destacada en esta área específica.

Finalmente, los valores del índice de carga de contaminación (PLI) para DR, JL, CR, TP, ES, SP y SJ fueron 3.0, 2.6, 2.1, 1.8, 1.8, 2.5 y 0.67, respectivamente. Estos valores sugieren desde no contaminado ($0 < \text{PLI} \leq 1$ no contaminado), moderadamente a no contaminado ($1 < \text{PLI} \leq 2$) y moderadamente contaminado ($2 < \text{PLI} \leq 3$).

Por tanto, es crucial evaluar los riesgos ecológicos mediante índices de contaminación, incluso en suelos con bajas concentraciones de PTE. Estos índices han sido utilizados en diversas investigaciones para identificar suelos contaminados, aun cuando las concentraciones de PTE están por debajo de los límites permitidos. En particular, este estudio proporciona evidencias sólidas de este fenómeno. Por ejemplo, PLI más alto se asoció con concentraciones de Cd y Hg, fenómeno también corroborado por Radomirović *et al.*, (2020). Estos hallazgos subrayan la importancia de emplear métodos de evaluación integrales para garantizar la seguridad ambiental, incluso cuando las concentraciones de PTE son aparentemente bajas. Ahmad *et al.*, (2021) reportaron concentraciones de As, Cd, Hg y Pb en suelos por debajo de los límites establecidos por la USEPA. No obstante, para evaluar la contaminación del suelo, identificar patrones de contaminación y determinar riesgos potenciales asociados con la exposición a PTE, considerando su concentración, sensibilidad ecológica y toxicidad, se evaluaron los índices I_{geo} , C_f y PERI. Ahmad *et al.*, (2021) informaron valores de I_{geo} de 1.19 (As), 1.02 (Cd), 1.19 (Hg) y 0.98 (Pb). Sus valores de C_f fueron 3.43 (As), 3.04 (Cd), 3.43 (Hg) y 2.97 (Pb), y los valores de PERI fueron 34.280 (As), 152.15 (Cd), 137.12 (Hg) y 14.835 (Pb). Los resultados de C_f demuestran una contaminación moderada ($1 \leq C_f < 3$) a considerable ($3 \leq C_f < 6$) incluso en suelos con concentraciones mínimas de PTE. Rostami *et al.*, (2020) informaron concentraciones medias de Cd, Pb y As en el suelo de 0.32, 16.61 y 10.59 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Sin embargo, al evaluar I_{geo} , C_f , E_r y PERI, los resultados de C_f indicaron un nivel de contaminación bajo para Pb y moderado para As, mientras que se observó contaminación significativa solo en suelos afectados por Cd. Los valores de E_r para Cd, Pb y As reportados fueron 97.47, 4.90 y 27.21, respectivamente, indicando un riesgo moderado de Cd para el medio ambiente según los autores. El PERI se estimó en 139.98, lo que indica un riesgo ambiental potencial bajo. Radomirović *et al.*, (2020) informaron concentraciones de Hg en el suelo que oscilaban entre <0.1 y $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$, inferiores a las observadas en nuestro estudio. Sin embargo, sus hallazgos revelaron un valor máximo de E_f de 7.5, lo que implica un enriquecimiento sustancial de Hg en esa muestra en particular. Meza-Montenegro *et al.*, (2012) encontraron que ninguna muestra de suelo excedió los límites regulatorios establecidos por las normas nacionales en México. No obstante, hubo una variación significativa en los valores de I_{geo} y PLI, que oscilaron entre 0.1 y 5.6, indicando niveles de contaminación de bajos a muy altos.

Los resultados de esta investigación proporcionan información valiosa sobre la presencia de PTE en los suelos agrícolas del área estudiada. Las concentraciones de Hg y Cd en muestras de suelo de las comunidades bajo estudio son directamente responsables de las mayores preocupaciones ecológicas y ambientales encontradas. Estos elementos son altamente tóxicos incluso en bajas concentraciones (Radomirović *et al.*, 2020). Ciertas condiciones geoquímicas y el hecho de que Cd y Hg tienen valores de respuesta tóxica (T_r) significativamente más altos que otros metales, 30 para el Cd y 40 para el Hg, explican el mayor riesgo ambiental asociado con estos elementos.

8.6. Translocación y bioacumulación de As, Cd, Hg, Pb y Sb en plantas de frijol

La presencia de metales pesados en las plantas de frijol es un tema de gran preocupación debido a los riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente. Elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Hg, Pb y Sb pueden acumularse en las plantas y transferirse a través de la cadena alimentaria, lo que puede tener consecuencias adversas para la salud humana y el ecosistema en general. La **Tabla 9** presenta las concentraciones de PTE en las diferentes partes de la planta de frijol en las comunidades de JL, DR y SP, además de los valores de BAF (bioacumulación) y TF (translocación). Además, el **Anexo 15** presenta un gráfico con la distribución de los contaminantes en las diferentes partes de la planta. La bioacumulación y la translocación son procesos fundamentales que determinan la entrada de contaminantes en los sistemas biológicos, siendo una herramienta esencial para comprender la transferencia de sustancias tóxicas a lo largo de la cadena alimentaria. La evaluación de los factores de bioacumulación y translocación proporciona información sobre la capacidad de los organismos para absorber y movilizar contaminantes desde el entorno circundante hasta sus tejidos.

El cálculo del BAF ofrece una medida de la capacidad de plantas para acumular sustancias químicas, especialmente metales, desde el suelo hasta sus estructuras biológicas, como raíces, tallos, hojas, incluso, granos. Simultáneamente, el TF destaca la habilidad de las plantas para movilizar estos contaminantes dentro de sus estructuras, determinando la eficiencia con la que los elementos absorbidos son transportados desde

Tabla 9: Concentración de metales y metaloides en partes de la planta de frijol, factor de translocación y bioacumulación.

Sitio		As	TF	Cd	TF	Hg	TF	Pb	TF	Sb	TF
SJ	Raíz	722 ± 25		340 ± 30		13.9 ± 0.8		259 ± 22		126 ± 2	-
	Tallo	415 ± 10	0.6	348 ± 36	1.0	14.7 ± 0.3	1.1	877 ± 40	3.4	77.3 ± 0.1	0.6
	Hoja	656 ± 17	0.9	135 ± 11	0.4	29.4 ± 0.6	2.1	3.30E+03 ± 147	12.7	72.0 ± 2.4	0.6
	Grano	31.3 ± 1.9	0.04	10.2 ± 1.0	0.03	2.75 ± 0.16	0.2	475 ± 53	1.8	< LOQ	-
	Parte aérea		1.5		1.4		3.4		18		1.2
JL	Raíz	3.40E+03 ± 120		231 ± 23	-	41.1 ± 0.7		1.08E+03 ± 142		79.1 ± 2.7	
	Tallo	943 ± 63	0.3	161 ± 15	0.7	13.5 ± 0.1	0.3	723 ± 148	0.7	54 ± 2.2	0.7
	Hoja	2.68E+03 ± 80	0.8	78.8 ± 5.8	0.3	52.3 ± 4.6	1.3	1.55E+03 ± 128	1.4	98.9 ± 3.9	1.2
	Parte aérea		1.1		1.0		1.6		2.1		1.9
DR	Raíz	1.61E+03 ± 18		128 ± 12		19.0 ± 1.4		1.24E+03 ± 99		66.9 ± 3.5	
	Tallo	572 ± 36	0.4	160 ± 10	1.2	9.50 ± 0.30	0.5	1.17E+03 ± 140	0.9	44.5 ± 1.6	0.7
	Hoja	2.00E+03 ± 90	1.2	119 ± 9	0.9	23.8 ± 0.8	1.3	3.36E+03 ± 463	2.7	70.1 ± 2.9	1.0
	Parte aérea		1.6		2.1		1.8		3.6		1.7
BAF											
SJ		1.9		0.6		0.1		0.01		0.06	
JL		0.3		0.7		0.06		0.03		0.04	
DR		0.1		0.3		0.01		0.06		0.03	

Raíz, tallo, hoja y grano: $\mu\text{g kg}^{-1}$; TF: factor de translocación (TF > 1, capacidad de la planta translocar metales y metaloides desde las raíces hacia la parte aérea); BAF: factor de bioacumulación (BAF > 1, acumulación significativa de metales y metaloides en los tejidos de la planta en comparación con su entorno circundante).

las raíces hasta las partes aéreas de la planta. Esta capacidad de translocación tiene implicaciones directas en la fitoextracción, un enfoque de remediación ambiental que utiliza plantas para eliminar contaminantes del suelo. En SJ, las concentraciones As, en $\mu\text{g g}^{-1}$, en las diferentes partes de la planta son de 722 ± 25 en las raíces, 415 ± 10 en el tallo, 656 ± 17 en las hojas y 31.3 ± 1.9 en los granos. La distribución de As dentro de la planta *Phaseolus vulgaris* L fue: 39.6 % en las raíces, 22.7 % en el tallo, 36.0 % en las hojas y 1.7 % en los granos. Esto indica que el 60.4 % del contenido total de As se translocó desde las raíces hacia las partes aéreas de la planta. El cálculo del TF total (**Ecuación 20**) en esta comunidad demuestra que la planta de frijol presenta una capacidad de translocar el As desde las raíces hacia la parte aérea de la planta ($\text{TF} > 1$). El BAF (**Ecuación 16**) determinado en SJ fue de 1.9, indicando, por tanto, que la planta presenta una acumulación significativa de As en los tejidos en comparación con el entorno circundante (suelo), siendo que este resultado puede estar relacionado con As biodisponibles para la absorción por la planta determinados en la extracción secuencial para suelo (51 %). En las comunidades de SJ y JL los niveles más elevados de As fueron determinados en las raíces y, de acuerdo con los resultados del estudio de Caporale *et al.*, (2013) la cantidad de As en frijoles es proporcional a la cantidad de As en las raíces y tallos, lo que indica que la translocación de este metaloide a los cuerpos fructíferos depende de la cantidad presente en las raíces y tallos. Es importante destacar que no existe una normativa oficial mexicana con respecto a los niveles de elementos potencialmente, como el As, en leguminosas. Además, no se ha propuesto un nivel umbral de As por parte de la Comisión del Codex Alimentarius de la OMS o la Unión Europea para legumbres (Edirisinghe *et al.*, 2019). Sin embargo, en China, el Estándar Nacional de Seguridad Alimentaria para los Niveles Máximos de Contaminantes en Alimentos en GB 2762-2017 (NHFPC, 2017) especifica los niveles máximos de As en $500 \mu\text{g kg}^{-1}$, mientras la Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de Brasil establece los límites para As de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ANVISA, 2022). En JL, las concentraciones de As ($\mu\text{g kg}^{-1}$) están presentes dentro de un rango de $3.40\text{E}+03 \pm 120$ en raíz, 943 ± 63 en tallo y $2.68\text{E}+03 \pm 80$ en hoja, mientras en DR las concentraciones de As ($\mu\text{g kg}^{-1}$) muestran una tendencia similar, con $1.61\text{E}+03 \pm 18$ en raíz, 572 ± 36 en tallo y $2.00\text{E}+03 \pm 90$ en hoja. En la comunidad JL, se registró una distribución con 48.4 % en las raíces, 13.4 % en el tallo y 38.2 % en las hojas, resultando en una tasa de translocación del 51.6 %. Por su parte, en la comunidad DR, la distribución fue del 38.5

% en las raíces, 13.7 % en el tallo y 47.8 % en las hojas, con una tasa de translocación de 61.5 %. Estos resultados evidencian una marcada capacidad de translocación del As desde las raíces hacia la parte aérea en todas las comunidades estudiadas. Nuestros hallazgos están en concordancia con los reportados por Aracil *et al.*, (2001), quienes observaron que el 58.9 % del As se acumuló en las raíces, el 35.2 % en las partes aéreas y únicamente el 5.9 % llegó a las porciones comestibles de la planta. En total, el 41.1 % del As absorbido fue translocado hacia las partes aéreas de la planta de frijol. Las comunidades de JL y DR presentaron valores de BAF menores a 1. El TF total (**Ecuación 20**) en las comunidades de JL y DR fue 1.1 y 1.6, respectivamente.

En cuanto al Cd, en SJ, los niveles de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) varían desde 340 ± 30 en las raíces, 348 ± 36 en el tallo, 135 ± 11 en las hojas y 10.2 ± 1.0 en los granos. Una porción significativa de Cd está presente en las raíces, lo que comprende el 40.8 % del contenido total de Cd en la planta, seguido de cerca por el 41.8 % en el tallo, con fracciones menores distribuidas en las hojas (16.2 %) y granos (1.22 %). Esta distribución sugiere una notable translocación de Cd hacia la parte aérea, representando el 59.2 % del contenido total de Cd en la parte aérea. El cálculo del TF para el Cd, desde las raíces hacia el tallo (**Ecuación 17**) de planta indicaron un valor de 1.0, sugiriendo que la planta de frijol presenta la capacidad de translocar este contaminante, acumulándolo principalmente en este tejido. Además, el TF total (**Ecuación 20**) fue de 1.5. La comunidad de SJ exhibe los niveles más elevados de Cd en el suelo ($0.547 \mu\text{g g}^{-1}$), de los cuales el 63.1 % es biodisponible para las plantas. Por tanto, el resultado de $\text{TF} = 1$ es justificable en este contexto. Los niveles de Cd en los granos de frijol de SJ son considerados bajos, cuando comparados a las normativas internacionales vigentes. La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación/Organización Mundial de la Salud (FAO/OMS, 2021) fija el límite máximo de Cd en frijoles en $200 \mu\text{g kg}^{-1}$, mientras que la normativa de la Comisión Europea 2021/1323 (CE, 2021b) establece un límite de $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd. Por su parte, la Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de Brasil establece un umbral de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd en frijoles (ANVISA, 2022). En JL, se observan concentraciones de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de 231 ± 23 en raíz, 161 ± 15 en tallo y 78.8 ± 5.8 en hoja. La proporción de Cd se retiene en las raíces (49.1 %), con cantidades comparativamente menores translocadas al tallo (34.2 %) y a las hojas (16.7 %). En consecuencia, la porción aérea de JL alberga el 50.9 % del contenido total de Cd. En esta comunidad el TF fue menor a 1, tanto para el tallo (**Ecuación 17**) como para hojas

(**Ecuación 18**). Este resultado no es sorprendente, dado que JL mostró los niveles más bajos de Cd en el suelo ($0.342 \mu\text{g g}^{-1}$), de los cuales el 45.1 % son biodisponibles para la absorción. Sin embargo, al considerar el TF total (**Ecuación 20**) el TF fue de 1.0. En DR, la concentración de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) es 128 ± 12 en la raíz, 160 ± 10 en el tallo y 119 ± 9 en la hoja. En particular, DR exhibe un perfil de distribución distintivo, con un 31.4 % de Cd localizado en las raíces, un 39.3 % en el tallo y un sustancial 29.2 % en las hojas, lo que indica una mayor eficiencia de translocación, ya que el 68.6 % del contenido total de Cd se transloca a las partes aéreas. El TF en esta comunidad fue de 1.2 (**Ecuación 17**) y 0.9 (**Ecuación 18**), para tallo y hojas, respectivamente, indicando que la planta de frijol en esta comunidad es hiperacumuladora de Cd en el tallo. El TF total (**Ecuación 20**) en esta comunidad fue de 2.1. La concentración de Cd en el suelo de DR fue de $0.425 \mu\text{g g}^{-1}$ (33.6 % biodisponibles) menor que el nivel determinado en SJ, sin embargo, DR presentó el valor de TF total (**Ecuación 20**) más elevado 2.1. Los resultados para el Cd están de acuerdo con los reportados por Bahmani *et al.*, (2020), en donde la acumulación de Cd aumenta notablemente tanto en las raíces como en los brotes de las plantas de frijol a medida que la concentración de Cd en el suelo aumenta. Además, Bahmani *et al.*, (2020) reportaron que, los valores de TF no mostraron cambios bajo el aumento de las concentraciones de Cd en el suelo, mostrando valores que oscilan entre 0.45 y 0.82 en la dosis más baja de Cd y entre 0.49 y 0.71 en la dosis más alta de este elemento, siendo que en esta investigación, donde en SJ (suelo: $0.547 \mu\text{g g}^{-1}$) presentó valores de TF entre 0.03 y 1.0, JL (suelo: $0.342 \mu\text{g g}^{-1}$) con valores entre 0.3 y 0.7, y la comunidad de DR (suelo: $0.425 \mu\text{g g}^{-1}$) con valores de TF en un rango de 0.9 a 1.2, por tanto, los niveles de Cd en suelo reflejaron en los valores de TF. En todas las comunidades de estudio el BAF para el Cd fue <1 . Por lo tanto, en todas las comunidades de estudio se observó una transferencia sustancial de Cd desde las raíces a la parte aérea de la planta. La translocación eficiente de Cd sugiere la utilidad potencial de *Phaseolus vulgaris* L como fitorremediador para suelos contaminados con Cd. Kumar & Chopra (2014) informaron la translocación de Cd, observando una secuencia de translocación de la siguiente manera: brote > raíz > hojas > frutos. Nuestros hallazgos se alinean con esto, indicando que el contenido de Cd en la porción aérea de *Phaseolus vulgaris* L supera al de las raíces. En particular, los niveles de Cd en los granos son significativamente más bajos. Además, la acumulación sustancial de Cd en la parte aérea de la planta sugiere una translocación efectiva desde las raíces a la parte aérea de *Phaseolus vulgaris* L. Según un estudio

reciente realizado por Saadaoui *et al.*, (2022), en la etapa de vaina, los frijoles comunes se clasifican como hiperacumuladores de Cd. Sin embargo, es esencial destacar el comportamiento opuesto con los hallazgos de nuestro estudio que revela el estudio de translocación realizado por Bahmani *et al.*, (2020). Bahmani *et al.*, (2020) demostraron un TF inferior a 1 en todos los experimentos, lo que significa que las plantas de frijol exhiben una propensión a la exclusión de Cd en lugar de a la acumulación, clasificándolas, así como excluyentes de Cd en lugar de hiperacumuladores. Un estudio realizado por Cannata *et al.*, (2015) también informó una baja translocación de Cd en plantas de *Phaseolus vulgaris* L.

Las concentraciones de Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en SJ oscilaron entre 13.9 ± 0.8 en las raíces, 14.7 ± 0.3 en el tallo y 29.4 ± 0.6 en las hojas y 2.75 ± 0.16 en los granos. La distribución de Hg dentro de las plantas de *Phaseolus vulgaris* L, en la comunidad SJ exhibió 22.9 % de Hg en las raíces, 24.2 % en el tallo, 48.4 % en las hojas y una proporción menor de 4.61 % en los granos. Esta distribución mostró una clara transferencia del 77.1 % de Hg a la sección aérea de la planta. En SJ, se ha determinado un TF para el Hg de 1.1 (**Ecuación 17**) para el tallo, 2.1 (**Ecuación 18**) para las hojas y 0.2 (**Ecuación 19**) para el grano. El TF total (**Ecuación 20**) fue de 3.4. En este sentido, el Hg tiende a acumularse en las hojas en mayor medida que en el tallo y el grano, lo que sugiere que las hojas son una ruta principal para la acumulación de Hg en las plantas de frijol de la SJ. Notablemente, es preocupante estos resultados porque la comunidad de SJ fue la zona que presentó los menores niveles de Hg en el suelo ($0.110 \mu\text{g g}^{-1}$), de los cuales 53 % biodisponibles, no obstante, el valor de TF total más elevado (3.4), mientras las comunidades de DR y JL los niveles de Hg en el suelo fueron de $1.59 \mu\text{g g}^{-1}$ y $0.740 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, con el Hg principalmente presente en la fracción residual (FR4). Todavía no hay normativas con respecto a los niveles de Hg en leguminosas, sin embargo, en China, la GB 2762-2017 (NHFPC, 2017) especifica niveles máximos de Hg en vegetales de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, por tanto, los niveles de Hg en los granos de frijol de la comunidad ($2.75 \pm 0.16 \mu\text{g kg}^{-1}$) están por debajo de este límite establecido. En JL, se registran concentraciones, en $\mu\text{g kg}^{-1}$, de 41.1 ± 0.7 las raíces, 13.5 ± 0.1 en el tallo y 52.3 ± 4.6 en las hojas. La comunidad JL mostró un perfil de distribución con 61.6 % del Hg transportado al componente aéreo, con 38.4 % del Hg concentrado en las raíces, 12.6 % en el tallo y un destacable 48.9 % en las hojas. Esta comunidad presentó valores de TF de 0.3 (**Ecuación 17**) y 1.3 (**Ecuación 18**) para tallo y hojas, respectivamente. El TF total

(Ecuación 20) determinado fue de 1.6. En DR, los valores de Hg son, $\mu\text{g kg}^{-1}$, 19.0 ± 1.4 en las raíces, 9.50 ± 0.30 en el tallo y 23.8 ± 0.8 en las hojas. La comunidad de DR mostró una distribución con 36.3 % de Hg en las raíces, 18.2 % en el tallo y 45.5 % en las hojas, lo que resultó en una translocación a la parte aérea de 63.7 % del Hg. Las hojas muestran las concentraciones más altas de Hg, lo que indica la bioacumulación en esta parte de la planta (TF = 1.3), se observa, por tanto, con hallazgos presentados, que para todas las comunidades de estudio la planta frijol presenta la capacidad acumular, principalmente, el Hg en sus hojas. En contraste con lo reportado en la literatura, donde algunos autores han encontrado evidencia que indica que el Hg se retiene principalmente en la raíz (Restrepo-Sánchez *et al.*, 2015), en este estudio se observó los niveles más altos de Hg en las hojas de la planta en todas las comunidades de estudio. Además, Restrepo-Sánchez *et al.*, 2015 reportaron en un estudio realizado en invernadero que la distribución de Hg en la planta disminuye en función de la distancia del órgano evaluado al sitio de entrada, por tanto, estos resultados representan un elemento clave en los estudios sobre la tolerancia al Hg. Para Moreno *et al.*, (2005) la translocación de Hg a partes aéreas de plantas de frijol fue restringida, consistente con los hallazgos de Restrepo-Sánchez *et al.*, (2015). De la misma manera que el Cd el Hg presentó valores de BAF < 1 en todas las comunidades.

Notablemente, la translocación de Pb desde las raíces hacia la parte aérea de la planta de frijol es la más acentuada en comparación con los otros elementos evaluados en este estudio. Los resultados revelaron una situación preocupante en la comunidad de SJ en cuanto a la presencia de Pb en el suelo y su potencial absorción por las plantas de frijol. Las concentraciones de Pb ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en SJ son de 259 ± 22 en las raíces, 877 ± 40 en tallo, $3.30\text{E}+03 \pm 147$ en las hojas y 475 ± 53 en los granos. En la comunidad SJ se observó una distribución de 5.3 % en raíces, 17.9 % en tallos, 67.2 % en hojas y 9.67 % en granos, culminando con un total de 94.7 % de Pb translocado a las partes aéreas. Esta comunidad presentó niveles de Pb en el suelo de $22.5 \mu\text{g g}^{-1}$, de los cuales 20.3 % son biodisponibles para la absorción de este elemento por la planta de frijol. Los valores de TF para el Pb fueron de 3.4 (Ecuación 17), 12.7 (Ecuación 18) y 1.8 (Ecuación 19) para tallo, hojas y granos, respectivamente, sugiriendo que el Pb se transloca fácilmente desde las raíces a las partes aéreas de la planta, lo que aumenta significativamente el riesgo de contaminación por Pb en la cadena alimentaria. El TF total (Ecuación 20) fue de 18. Con respecto a los niveles de Pb en los granos de esta leguminosa ($475 \pm 53 \mu\text{g kg}^{-1}$) los

resultados son extremadamente preocupantes para la comunidad de SJ. Inicialmente, es importante señalar que, la determinación de Pb (HR-CS GF AAS) en los granos de frijol fue llevada a cabo de forma confiable al identificar una interferencia espectral provocada por la molécula diatómica SiO (monóxido de silicio) dada la resolución alcanzada por el monocromador del espectrofotómetro empleada y realizar la corrección de fondo de forma automática por el software del equipo una vez generado el espectro de referencia de la molécula interferente. El **Anexo 16** presenta la **Figura A3**, la cual muestra el espectro resuelto en tiempo de Pb en las cercanías de la línea de 283 nm, con interferencia espectral de SiO. La **Figura A4**, en el **Anexo 17**, ilustra la interferencia espectral sobre la señal analítica de Pb debido a la molécula diatómica SiO. Se presenta un espectro de absorbancia que incluye: (a) la muestra de grano, (b) el espectro de referencia de SiO, y (c) el espectro corregido de la muestra de grano. Por último, la **Figura A5**, presentada en el **Anexo 18**, muestra el espectro resuelto en tiempo de Pb en las proximidades de la línea de 283 nm, sin interferencia espectral de SiO. Las normativas internacionales como las reportadas por la FAO/OMS (2021), la Unión Europea, según el Reglamento de la Comisión (CE) 2021/1317 (CE, 2021a), y la GB 2762-2017 (NHFPC, 2017) establecen límites de Pb en legumbres de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$, sin embargo, la normativa brasileña, bajo las determinaciones de la ANVISA (2022) es aún más restrictiva estableciendo el límite máximo permisible para este contaminante en $100 \mu\text{g kg}^{-1}$. La contaminación por Pb en los granos de frijol de la comunidad de SJ no solo impacta la salud de los habitantes, sino que también puede acarrear consecuencias económicas significativas a nivel local, dado que la agricultura representa la principal fuente de ingresos en la zona. En JL, se registraron concentraciones, en $\mu\text{g kg}^{-1}$, de $1.08\text{E}+03 \pm 142$ en las raíces, 723 ± 148 en tallo y $1.55\text{E}+03 \pm 128$ en las hojas. La distribución de Pb fue de 32.2 % en raíces, 21.6 % en tallos y 46.2 % en hojas, resultando un 67.8 % translocado a las partes aéreas. En esta comunidad el suelo presentó niveles de Pb de $41.7 \pm 1.6 \mu\text{g g}^{-1}$, de los cuales 11.7 % son biodisponibles. EL TF para el tallo (**Ecuación 17**) y hojas (**Ecuación 18**) fueron de 0.7 y 1.4, respectivamente. El TF total (**Ecuación 20**) fue de 2.1. En DR, la concentración de Pb, en $\mu\text{g kg}^{-1}$, son $1.24\text{E}+03 \pm 99$ en raíz, $1.17\text{E}+03 \pm 140$ en tallo y $3.36\text{E}+03 \pm 463$ en las hojas. En esta comunidad, la distribución de Pb fue de 21.5 % en raíces, 20.3 % en tallos y 58.2 % en hojas, totalizando un 78.5 % translocado a las partes aéreas. La concentración de Pb en el suelo de DR es de $21.6 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo 0.593 % biodisponible para la absorción de Pb por parte de la planta de frijol. Los valores de TF en la comunidad

de DR resultaron aún más elevados en comparación con la comunidad de JL, a pesar de que esta última presentó aproximadamente el doble de concentración de Pb en el suelo y casi 20 veces más Pb biodisponible. En el caso de DR, los valores de TF alcanzaron 0.9 para el tallo (**Ecuación 17**) y 2.7 para las hojas (**Ecuación 18**). El TF total (Ecuación 20) fue de 3.6. Es notable que las hojas consistentemente exhibieron la mayor concentración de Pb y, por tanto, los mayores valores de TF en todas las comunidades de estudio, lo que sugiere una marcada capacidad de acumulación en esta parte de la planta. En un estudio reciente, Hammami *et al.*, (2022) reportaron que un aumento en los niveles de Pb incrementa el TF. Además, de acuerdo con Eid *et al.*, (2020) las plantas de frijol son hiperacumuladoras y, por tanto, pueden ser utilizadas para fitorremediación del suelo. Piechalak *et al.*, (2002) reportaron que las plantas de *Phaseolus vulgaris* L exhiben una mayor capacidad para incrementar los niveles de Pb en sus tallos y hojas con el tiempo con una mayor exposición a este contaminante. De acuerdo con nuestros hallazgos, Aldoobie *et al.*, (2013) observaron que la acumulación de Pb era más frecuente que la de otros elementos, como el Cd, en los tejidos de las plantas de frijol.

Finalmente, en SJ, las concentraciones de Sb fueron de $126 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$ en las raíces, $77.3 \pm 0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ en el tallo y $72.0 \pm 2.4 \mu\text{g kg}^{-1}$ en las hojas. Los niveles de Sb en los granos de frijol en la comunidad de SJ quedaron por debajo del LOQ de la metodología analítica aplicada (HG-GF AAS). Además, no hay normativas oficiales con respecto a los límites permisibles de este metaloide en legumbres. La distribución de Sb reveló que el 45.8 % se localizó en las raíces, el 28.1 % en el tallo y el 26.2 % en las hojas. En consecuencia, se observó una tasa de translocación del 54.2 %. En JL, se registraron concentraciones de $79.1 \pm 2.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ en las raíces, $54 \pm 2.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ en el tallo y $98.9 \pm 3.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ en las hojas. En esta comunidad, el Sb mostró una distribución diferente, con un 34.1 % residiendo en las raíces, un 23.3 % en el tallo y un 42.6 % predominante en las hojas. La tasa de translocación en JL fue notablemente mayor (65.9 %), lo que indica un movimiento más eficiente de Sb desde las raíces a las partes aéreas de la planta. Por último, en DR, las concentraciones fueron de $66.9 \pm 3.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ en las raíces, $44.5 \pm 1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ en el tallo y $70.1 \pm 2.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ en las hojas. En el caso de DR la distribución de Sb se distribuyó con 36.9 % en raíces, 24.5 % en tallo y 38.6 % en hojas, con una tasa de translocación de 63.1 %. Nuestros hallazgos demuestran que más del 50 % del contenido total de Sb se transporta a la parte aérea de la planta. De acuerdo con Lomaglio *et al.*, (2017) la planta *Phaseolus vulgaris* L puede acumular el Sb en hojas y

tallos. Cabe destacar que la translocación de Sb en diversas especies de plantas ha sido documentada previamente. Por ejemplo, un estudio realizado por Cai *et al.*, (2015) en arroz (*Oryza sativa* L.) reveló una notable translocación de Sb a las partes aéreas de la planta. En las tres comunidades estudiadas, SJ, JL y DR, se observa una biodisponibilidad alta de Sb en el suelo. En SJ, el porcentaje de biodisponibilidad fue del 63.0 %, en JL fue del 53.8 %, y en DR fue del 66.2 %. Estos valores indican que una proporción significativa de Sb presente en el suelo está disponible para la absorción por parte de las plantas de frijol. Mismo que con estos elevados porcentajes de biodisponibilidad, el TF en las comunidades de estudio estuvo en un rango de 0.6 a 1.2 considerando tallo (**Ecuación 17**) y hoja (**Ecuación 18**), siendo que las comunidades de JL y DR presentaron los valores más elevados en las hojas (**Ecuación 18**), 1.2 y 1.0, respectivamente. Esta discrepancia entre la alta biodisponibilidad en el suelo y la falta de acumulación en las plantas de frijol sugiere la existencia de mecanismos de retención o exclusión por plantas de frijol que impiden la absorción y translocación eficientes del Sb. Sin embargo, considerando el TF total (**Ecuación 20**) las tres comunidades superaron el valor de 1. Aunque las concentraciones de Sb en las partes aéreas de las plantas son significativas los valores de BAF menores a 1 confirman la limitada capacidad de acumulación en las plantas de frijol. Aunque las concentraciones de Sb son más bajas que las de otros elementos evaluados en esta investigación, siguen siendo preocupantes, especialmente en las hojas. Sin embargo, es importante destacar que no existen informes disponibles sobre la translocación de Sb en cultivos de frijol, lo que subraya la necesidad de investigaciones adicionales en este campo.

8.7. Riesgo a la salud humana por la exposición a As, Cd, Hg, Pb y Sb

8.7.1. Tasa ingestión diaria de As por el consumo de agua contaminada

La **Tabla 10** exhibe los DDI_{As} de las comunidades CR, JL, DR-1, DR-2 y SJ que fueron expuestas al As a través del consumo de agua.

Tabla 10: Tasa de ingestión de As por el consumo de agua contaminada

Comunidad	Grupo	Consumo diario	Peso corporal	Concentración As agua	As total	DDI_{As}
CR	Adultos	2	70	40.9	81.8	1.17
	Niños	0.64	15		26.2	1.75
JL	Adultos	2	70	576	1.15E+03	16.5
	Niños	0.64	15		369	24.6
DR-1	Adultos	2	70	189.0	378	5.40

	Niños	0.64	15		121	8.06
DR-2	Adultos	2	70	67.7	135	1.93
	Niños	0.64	15		43.3	2.89
SJ	Adultos	2	70	7.15	14.3	0.204
	Niños	0.64	15		4.58	0.305

Consumo diario: L; peso corporal: kg; concentración de As: $\mu\text{g L}^{-1}$; As total: μg y DDI_{As} : $\mu\text{g kg}^{-1}$ peso corporal día⁻¹.

La investigación se centra en el As debido a sus elevados niveles en las muestras de agua subterránea de la región estudiada. En las regiones investigadas, tanto adultos como niños mostraron un orden descendente DDI_{As} : $\text{JL} > \text{DR-1} > \text{DR-2} > \text{CR} > \text{SJ}$. Los valores de DDI_{As} en adultos por la ingesta de agua oscilaron entre 1.17 y 16.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹, mientras que, en niños, el rango fue más amplio, abarcando desde 0.305 hasta 24.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹, bajo la suposición de consumo periódico de agua de los sitios de muestreo locales. La OMS recomienda una ingesta máxima de As de 3.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹. Notablemente, las comunidades JL y DR-1 demostraron valores que superan esta recomendación, con una ingesta adulta alcanzando los 16.5 y 5.40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹ para JL y DR-1, respectivamente, y una ingesta infantil alcanzando los 24.6 y 8.06 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹ para JL y DR-1, respectivamente. En JL, los valores de DDI_{As} excedieron el límite recomendado por la OMS en 5.5 y 8.2 veces para adultos y niños, respectivamente, mientras que DR-1 superó el límite en 1.8 y 2.7 veces para adultos y niños, respectivamente. Estos hallazgos indican de manera inequívoca que los niños en áreas vulnerables enfrentan un alto riesgo de toxicidad por As. En un estudio reciente, Joardar *et al.*, (2021) informaron hallazgos comparables de DDI_{As} relacionados con el consumo de agua en Bengala, India, que van desde 1.4 hasta 51.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹ para adultos y de 1.3 a 41.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹ para niños. Investigaciones anteriores en México a lo largo de los años también han estimado DDI_{As} a partir del consumo de agua. Del-Razo *et al.*, (2002) documentaron valores de DDI_{As} para adultos mexicanos en la Región Lagunera que van desde 0.24 hasta 11.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹. Además, García-Rico *et al.*, (2019) delinearon valores de DDI_{As} para niños que residen en áreas agrícolas en los valles de Yaqui y Mayo en Sonora, con un valor promedio de $1.7 \pm 1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal día⁻¹, quedando así por debajo del límite recomendado por la OMS para la ingesta de As.

Los resultados de esta investigación resaltan la preocupante situación de contaminación por As en las muestras de agua subterránea de la región estudiada, lo que

representa un riesgo significativo para la salud de la población local, especialmente para niños que pueden ser más vulnerables a los efectos adversos del As. Estos resultados destacan la necesidad urgente de tomar medidas efectivas para abordar la contaminación por As en el agua utilizada para consumo humano, incluyendo la implementación de sistemas de tratamiento de agua adecuados y la provisión de fuentes de agua seguras para las comunidades afectadas. Además, resaltan la importancia de la vigilancia continua para proteger la salud pública y garantizar el acceso a agua potable segura para todos.

8.7.2. Riesgo no cancerígeno y cancerígeno por la exposición a As, Cd, Hg, Pb y Sb por diferentes fuentes de contaminación

La evaluación de los efectos no cancerígenos y cancerígenos en adultos y niños de las comunidades expuestas se ha llevado a cabo mediante la caracterización del riesgo para la salud a través de la ingestión de agua, la ingestión, inhalación y el contacto dérmico con partículas de suelo, así como la ingestión de granos de frijol. Los **Anexos 19 y 20**, exhibe los resultados de la evaluación de riesgo no cancerígeno (adultos y niños, respectivamente), mientras los **Anexo 21 y 22** presentan los resultados de la evaluación de riesgo cancerígeno para adultos y niños de las comunidades de estudio, respectivamente.

Los resultados obtenidos al evaluar el Índice de Peligro (HI) con respecto a la exposición al suelo como fuente de contaminación revelaron una diferencia significativa entre adultos y niños en las comunidades estudiadas. Para los adultos, los valores de HI se mantuvieron dentro de un rango aceptable, oscilando entre 0.10 y 0.20, lo que indicaba que la ingesta, inhalación y contacto dérmico con las partículas del suelo no representaban un riesgo sustancial para su salud. Por otro lado, los valores de HI en niños presentaron una situación preocupante, ya que se encontraron en un rango más elevado, alcanzando valores de hasta 1 en algunas comunidades, como JL y CR. Este hallazgo sugirió que los niños estaban expuestos a un mayor riesgo de sufrir efectos adversos para la salud debido a la contaminación del suelo con los elementos evaluados. En estudios recientes, Zerizghi *et al.*, (2022) llevaron a cabo una evaluación de riesgos para la salud humana, centrándose en los riesgos no cancerígenos, para adultos y niños expuestos a muestras de suelo recogidas en áreas cercanas a minas de extracción de carbón en Sudáfrica. Descubrieron que los valores del HI para adultos se mantuvieron por debajo del límite seguro de 1, con un HI total de 0.57. Sin embargo, para los niños, los valores del HI variaron entre 0.040

y 4.1, lo que indica posibles riesgos para la salud, de acuerdo con la presente investigación. En un estudio similar, en China, Liang *et al.*, (2023) indicaron para adultos un HI total de 0.28. Para los niños, resultó en un HI total de 1.70, también indicando un riesgo por a la exposición a metales.

Los resultados obtenidos para la comunidad de SJ revelaron una situación particularmente preocupante en relación con la exposición de los niños al consumo de frijol. Aunque para los adultos el HI se mantuvo en un nivel moderado, con un valor de 0.50, lo que sugirió que la ingesta de frijol no representaba un riesgo significativo para su salud, los niños de esta comunidad enfrentaron un riesgo elevado, con un valor de HI de 1.2. Pocos estudios fueron reportados en la literatura con respecto a la evaluación de riesgo para la salud tras el consumo de frijol; sin embargo, en China, Yu *et al.*, (2023) reportaron valores de HI en el rango de 0.26 a 0.54 para adultos y 0.45 a 1.1 para niños, lo que sugiere posibles efectos adversos para la salud debido al consumo de frijol. Es importante destacar que los resultados presentados por Yu *et al.*, son similares a los presentados en la presente investigación.

Los resultados de la evaluación HI en adultos, respecto a la ingesta de agua contaminada As, revelaron una situación alarmante en varias comunidades, con valores que mostraron una variabilidad significativa. La comunidad de SJ se destacó como la única donde el consumo de agua no representaba un riesgo importante para los adultos, con un valor de HI de 0.68. Sin embargo, en contraste, las comunidades de JL, CR y DR presentaron valores de HI más elevados, lo que sugiere un mayor riesgo para la salud de los adultos que consumen agua contaminada en estas áreas. Específicamente, la comunidad de JL mostró el valor más alto de HI, con 55, seguida por CR con 3.9 y DR-1 y DR-2 con valores de 18 y 6.4, respectivamente. Estos resultados apuntaron a que, con excepción de la comunidad de SJ, los adultos pueden estar expuestos a efectos adversos para la salud debido al consumo de agua contaminada con As en las demás comunidades evaluadas. En el caso de los niños, la situación es aún más preocupante, con valores de HI que oscilaron entre 1.0 y 82. DR-1 presentó un valor de HI de 37, DR-2 de 9.6, JL de 82, CR de 5.8 y SJ de 1.0. Estos valores sugieren un riesgo significativo para la salud de los niños en todas las comunidades evaluadas debido al consumo de agua contaminada con As. En un estudio reciente realizado por Eslami *et al.*, (2022), en Irán, se investigaron los efectos para la salud por el consumo de agua contaminada con As y Pb cerca de una mina de cobre en Irán. Los resultados del estudio mostraron riesgos no cancerígenos

elevados, donde se encontró que el valor de HQ de 2.972 para adultos, mientras que el valor de HQ de 9.246 fue para niños. Estos hallazgos sugieren que la ingesta de As representa un riesgo significativamente mayor para la salud de los niños en comparación con los adultos. Aunque los autores no reportaron valores de HI, cabe destacar que el HI es la suma de los valores HQ.

Considerando el riesgo global, es decir, todas las fuentes de contaminación, incluyendo el consumo de agua, la ingesta de frijol, el contacto dérmico, la inhalación e ingesta de partículas de suelo, el valor del HI global para adultos varió entre 0.1 y 55. Es importante destacar que las comunidades de TP, ES y SP, que presentan únicamente el suelo como fuente de contaminación, mostraron los valores más bajos (0.2, 0.2 y 0.1, respectivamente). En el caso de los niños, el riesgo global presentó valores entre 0.6 y 83. TP tuvo un valor de 0.9, ES de 0.7 y SP de 0.6. El análisis de los datos revela una preocupante correlación entre la ingestión de agua contaminada As y los riesgos para la salud en adultos y niños en distintas regiones. En todas las regiones evaluadas (DR-1, DR-2, JL, CR y SJ), se observa una contribución considerable de la ingestión de agua contaminada por As a los riesgos globales para la salud en adultos, con porcentajes que oscilan entre el 53.0 % y el 99.6 %. Por otro lado, los niños también muestran una alta contribución de la ingestión de agua contaminada por As a los riesgos para la salud en las regiones evaluadas (DR-1, DR-2, JL, CR y SJ), con porcentajes que van desde el 38.4 % hasta el 98.8 %.

El riesgo cancerígeno fue evaluado considerando las mismas fuentes de contaminación que el riesgo no cancerígeno. Considerando el suelo como única fuente de contaminación con concentraciones previamente informadas de As, Cd, Hg, Pb y Sb, los niveles de riesgo cancerígeno (CanR), teniendo en cuenta la inhalación, el contacto dérmico y la ingesta de partículas del suelo, oscilaron entre 1.2E-04 y 2.3E-04 para adultos. Estos valores excedieron el recomendado por la USEPA de 1.0E-04 en todas las comunidades evaluadas. En el caso de los niños, los niveles de CanR se situaron entre 1.1E-04 y 2.2E-04, también sobrepasando la normativa establecida. Aluko *et al.*, (2018) llevaron a cabo una evaluación del CanR asociado a la exposición al Pb, Cd y Cr a través de la ingestión de suelo, el contacto dérmico y la inhalación de partículas de suelo, tanto en adultos como en niños, en una zona de actividad minera. Los resultados arrojaron valores de CanR significativamente altos para adultos, situados en un rango de 2.95E-04 a 4.71E-04, mientras que, para los niños, los valores de CR oscilaron entre 9.17E-05 y

4.47E-04. De manera destacada, se encontró que la principal contribución al incremento de los valores de CanR fue la ingesta de suelo, seguida por el contacto dérmico.

Considerando el consumo de agua contaminada por As, los resultados son aún más preocupantes. Para los adultos, el CanR varió entre 1.2E-04 y 1.1E-02, lo que sugiere una seria amenaza de desarrollar cáncer a lo largo de la vida a través de la ingesta de agua. Es evidente que, debido a la menor ingesta diaria de agua por parte de los niños en comparación con los adultos, los valores de CanR fueron más bajos para este grupo, fluctuando entre 1.7E-05 y 1.4E-03, siendo la comunidad de SJ la única que no representaría un riesgo cancerígeno para los niños el consumo de agua (CanR = 1.7E-06). El estudio mexicano más reciente con respecto a la evaluación del riesgo cancerígeno fue llevado a cabo por Mahlkecht *et al.*, (2023) en la región de la Comarca Lagunera, cuya economía local se encuentra altamente ligada a la actividad minera. El propósito de este estudio fue evaluar los riesgos para la salud derivados del consumo de agua contaminada con As para los habitantes de esta región. La ingesta y el contacto dérmico fueron las principales vías de exposición al As tanto para adultos como para niños. La exposición dérmica contribuía en menos del 1% al riesgo cancerígeno total. Los valores estimados del CanR fluctuaron entre 4.7E-05 y 6.1E-03 para niños, mientras que para adultos variaron entre 2.5E-05 y 3.3E-03. Los resultados presentados por Mahlkecht *et al.*, (2023) están de acuerdo con los presentados en la presente investigación.

En el caso de la comunidad de SJ, se llevó a cabo una evaluación del CanR mediante el consumo de granos de frijol. Los resultados revelaron que tanto adultos como niños enfrentan un riesgo significativo de desarrollar cáncer debido al consumo de estos granos. El CanR para adultos se situó en 9.4E-04, mientras que para los niños fue de 4.5E-04. En China, Yu *et al.*, (2023) informaron valores de CanR para adultos y niños de 0.22E-04, y 0.43E-04, respectivamente. En consecuencia, en contraste con los resultados de este proyecto, sus hallazgos sugieren la ausencia de un riesgo potencial de cáncer asociado con el consumo de frijoles.

Seguramente, al considerar todas las fuentes de contaminación, los resultados del CanR son todavía más graves en las comunidades de estudio. En el caso de los adultos, los valores de CanR totales son 3.6E-03, 1.4E-03, 1.1E-02, 9.1E-04, 1.7E-04, 1.5E-04, 1.2E-04 y 9.4E-04 para DR-1, DR-2, JL, CR, TP, ES, SP y SJ, respectivamente. Para los

niños el riesgo total fue de 1.2E-03, 2.8E-03, 1.6E-02, 2.5E-04, 1.6E-04, 1.4E-04, 1.1E-04 y 4.5E-04, para DR-1, DR-2, JL, CR, TP, ES, SP y SJ, respectivamente.

8.8. Niveles de As, Cd, Hg, Pb y Sb en frijol comercial

Para As, Cd, Hg, Pb y Sb, los valores de LOQ se determinaron como 9.14, 5.07, 0.438, 53.0 y 9.95 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. En este estudio, el LOD y el LOQ se calcularon en función de la masa máxima de muestra utilizada para cada medición, que es diferente para cada técnica empleada. Para determinar el LOD y el LOQ de Cd y Pb, se utilizó 2 mg de la muestra. Del mismo modo, para Hg, se emplearon 300 mg de la muestra. En el caso de As y Sb, se digirieron 250 mg de la muestra, y se aforó a 10 mL con agua destilada. Se utilizó un alícuota de la muestra digerida de 0.167 y 1.33 mL para As y Sb, respectivamente, para el análisis posterior, correspondiendo a una masa de muestra sólida de 4.17 mg para As y 33.2 mg para Sb. Los valores de LOD para As, Cd, Hg, Pb y Sb se determinaron como 2.74, 1.52, 0.131, 15.9 y 2.98 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

La m_0 se describe como la cantidad de analito que genera una señal de absorbancia de 0.0044 s, correspondiente a una absorción del 1 % (Welz & Sperling, 1998). Juega un papel crucial en la evaluación de la sensibilidad del método. Para As, Cd, Hg, Pb y Sb, los valores de m_0 se determinaron como 63 pg, 1.5 pg, 56 pg, 14 pg y 90 pg, respectivamente.

La exactitud de la metodología empleada se evaluó utilizando materiales de referencia certificados SRM 1573a (*Tomato leaves*) y SRM 1515 (*Apple leaves*). Los resultados se muestran en la **Tabla 11**. Se observó que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados obtenidos mediante la metodología empleada y los valores certificados empleando una prueba t de Student. La precisión, expresada por la desviación estándar relativa (% RSD), mostró un rango que va desde 0.9 hasta 11.9 %, como se detalla en el **Anexo 22**. Esta variación se encuentra dentro del rango analíticamente aceptable, especialmente considerando concentraciones a nivel de trazas (AOAC, 2016).

Tabla 11: Precisión y exactitud de la metodología empleada para elementos potencialmente tóxicos en muestras comerciales de frijoles. Valores certificados, valores encontrados y prueba t de Student.

SRM 1573a					
Analito	Valor certificado	Valor encontrado	RSD, %	t-student	
Cd (mg kg ⁻¹)	1.52 ± 0.04	1.45 ± 0.06	4.1	t-crítico = 2.8	Estadístico t = 2.2
Hg (µg kg ⁻¹)	34 ± 4	40.9 ± 3.10	7.5	t-crítico = 4.3	Estadístico t = 3.9
Sb (µg kg ⁻¹)	63 ± 6	59 ± 5	8.0	t-crítico = 3.2	Estadístico t = 1.8
SRM 1515					
Analito	Valor certificado	Valor encontrado	RSD, %	t-student	
Hg (µg kg ⁻¹)	44 ± 4	43.8 ± 0.4	0.8	t-crítico = 4.3	Estadístico t = 0.8
Pb (µg kg ⁻¹)	470 ± 24	450 ± 30	6.6	t-crítico = 2.8	Estadístico t = 1.8
As (µg kg ⁻¹)	38 ± 7	39 ± 3	6.8	t-crítico = 3.2	Estadístico t = 0.7

n Cd y Pb: 5; n Hg: 3; n As y Sb: 4

La **Figura 7** exhibe los gráficos de barras que detallan las concentraciones de As, Cd, Hg, Pb y Sb en frijol comercial, distribuidas según variedades descritas como Negro (N), Pinto (P), Flor de Mayo (FM) y Peruano (PR). Los valores correspondientes al contenido total de dichos elementos en el conjunto de 30 muestras de frijoles se encuentran descritos en el **Anexo 22**.

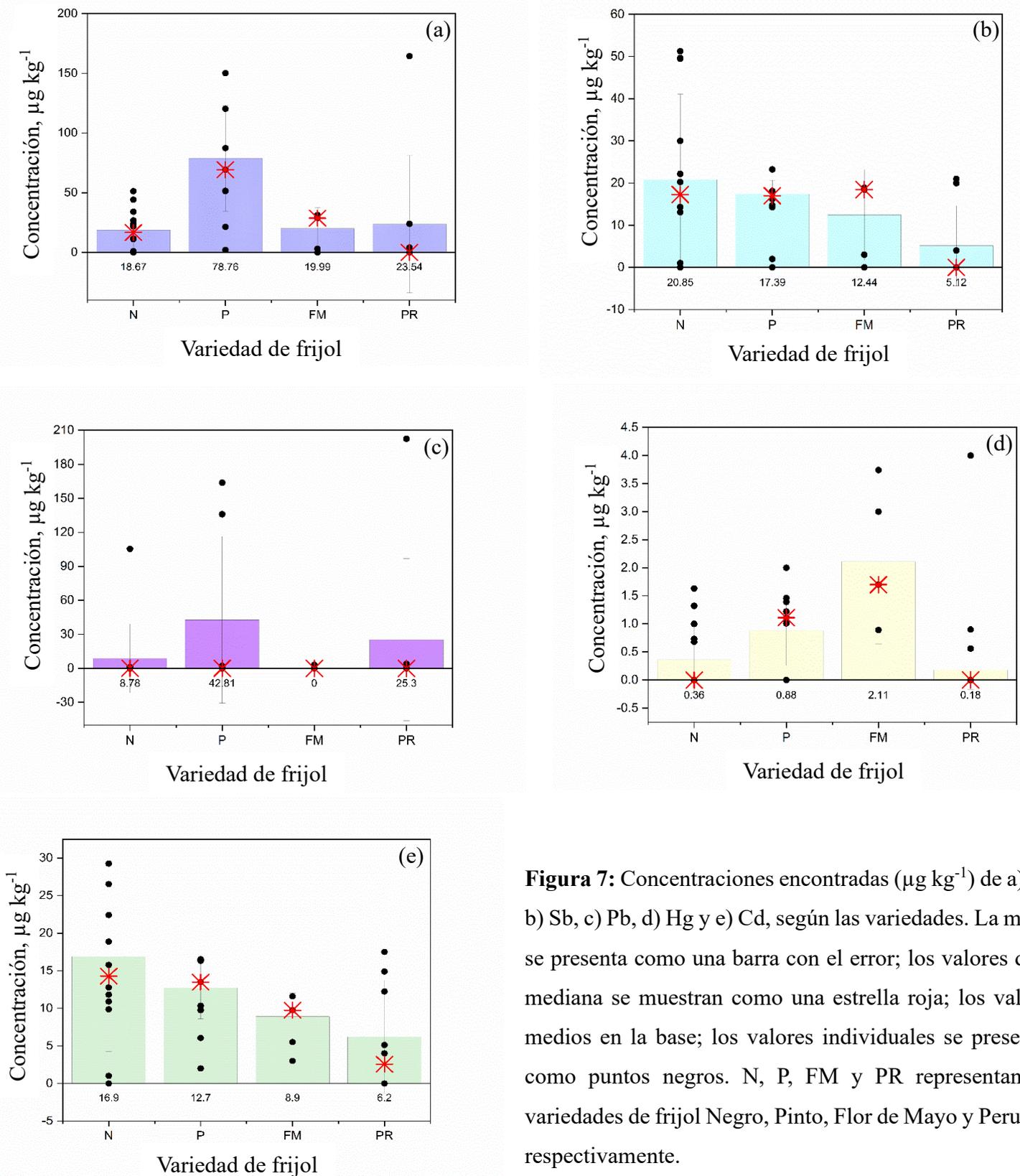


Figura 7: Concentraciones encontradas ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de a) As, b) Sb, c) Pb, d) Hg y e) Cd, según las variedades. La media se presenta como una barra con el error; los valores de la mediana se muestran como una estrella roja; los valores medios en la base; los valores individuales se presentan como puntos negros. N, P, FM y PR representan las variedades de frijol Negro, Pinto, Flor de Mayo y Peruano, respectivamente.

El análisis de las concentraciones de As entre las diferentes variedades de frijoles reveló variaciones distintas. Las concentraciones de As oscilaron entre $11.1 \pm 0.9 \mu\text{g kg}^{-1}$

¹ y $164 \pm 4 \mu\text{g kg}^{-1}$. En el contexto de la variedad de frijol Negro, las concentraciones de As variaron desde $11.1 \pm 0.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $51.2 \pm 3.2 \mu\text{g kg}^{-1}$, lo que indica concentraciones relativamente más bajas en comparación con otras variedades. En la variedad Pinto, los niveles de As mostraron un rango notablemente elevado, que iba desde $21.3 \pm 1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $120 \pm 8 \mu\text{g kg}^{-1}$, superando las concentraciones determinadas en la variedad Negra. Además, dentro de la variedad Flor de Mayo las muestras FM21 y FM22 mostraron concentraciones de As similares de $31.3 \pm 2.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $28.7 \pm 2.4 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, mientras que la muestra FM20 fue $< \text{LOQ}$. En contraste, la variedad Peruano mostró una notable variabilidad en las concentraciones de As, con las muestras PR25 y PR30 mostrando concentraciones medias de $24.0 \pm 1.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $164 \pm 4 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Es notable que la muestra PR30 exhibió los niveles más altos de As entre todas las muestras analizadas, resaltando el potencial para una variabilidad significativa incluso dentro de una sola variedad de frijol.

Las concentraciones de Cd oscilaron entre $5.12 \pm 0.49 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $44.7 \pm 3.2 \mu\text{g kg}^{-1}$. La variedad de frijol Negro mostró las concentraciones más altas de Cd, que iban desde $9.9 \pm 0.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $44.7 \pm 3.2 \mu\text{g kg}^{-1}$. Este hallazgo subraya la susceptibilidad de la variedad de frijol Negro a la absorción de Cd en comparación con otras variedades. En contraste, la variedad Pinto presentó concentraciones más bajas de Cd en comparación con la variedad Negra, con niveles que iban desde $6.05 \pm 0.38 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $16.5 \pm 0.8 \mu\text{g kg}^{-1}$. Dentro de la variedad Flor de Mayo, las concentraciones de Cd variaron entre diferentes muestras, con valores de $5.51 \pm 0.45 \mu\text{g kg}^{-1}$, $11.6 \pm 1.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $9.74 \pm 0.86 \mu\text{g kg}^{-1}$ para las muestras FM20, FM21 y FM22, respectivamente. De manera similar, en la variedad Peruano, las concentraciones de Cd oscilaron entre $5.12 \pm 0.49 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $17.5 \pm 1.3 \mu\text{g kg}^{-1}$. La variedad Peruano muestra concentraciones de Cd similares a las observadas en la variedad Pinto, lo que indica una tendencia consistente de niveles más bajos de Cd en varias variedades de frijoles en comparación con la variedad Negra.

Las concentraciones de Hg entre las variedades de frijoles analizadas variaron notablemente, oscilando entre $0.560 \pm 0.060 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $3.74 \pm 0.16 \mu\text{g kg}^{-1}$. Este rango refleja una diversidad significativa en los niveles de acumulación de Hg entre las variedades de frijoles estudiadas. En la variedad de frijol Negro, las concentraciones de Hg variaron desde $0.680 \pm 0.050 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $1.63 \pm 0.11 \mu\text{g kg}^{-1}$. Aunque mostraron variabilidad, estas concentraciones generalmente se encontraron en el extremo inferior del espectro observado en general. Por el contrario, la variedad Pinto demostró

concentraciones ligeramente más altas de Hg, con niveles que iban desde $1.01 \pm 0.04 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $1.46 \pm 0.04 \mu\text{g kg}^{-1}$. En la variedad Flor de Mayo, la muestra FM22 presentó la concentración más alta de Hg de $3.74 \pm 0.16 \mu\text{g kg}^{-1}$ entre todas las variedades de frijoles estudiadas. Las muestras FM20 y FM21 dentro de la variedad Flor de Mayo mostraron concentraciones comparativamente más bajas de Hg, $0.890 \pm 0.060 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $1.70 \pm 0.02 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. En la variedad Peruano, las concentraciones de Hg estuvieron en el rango de $0.560 \pm 0.060 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $0.900 \pm 0.040 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Las concentraciones de Pb entre las variedades de frijoles analizadas revelaron patrones distintos, con concentraciones que oscilaban entre $105 \pm 10 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $202 \pm 13 \mu\text{g kg}^{-1}$. En la variedad de frijol Negro, el Pb fue detectable en solo una muestra, N3, con una concentración de $105 \pm 10 \mu\text{g kg}^{-1}$. En la variedad Pinto, el Pb fue cuantificable en las muestras P14 y P16, con concentraciones de $164 \pm 17 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $136 \pm 13 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Notablemente, la variedad Flor de Mayo se destacó como la única variedad donde las concentraciones de Pb fueron inferiores al LOD para las muestras FM20 y FM22 y por debajo del LOQ para la muestra FM21. En la variedad Peruano, las concentraciones de Pb alcanzaron su nivel más alto en $202 \pm 13 \mu\text{g kg}^{-1}$ en la muestra PR30, resaltando la acumulación significativa de Pb dentro de esta variedad.

La concentración de Sb varió desde $13.1 \pm 0.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $51.3 \pm 2.4 \mu\text{g kg}^{-1}$. Esta amplia gama reflejó una variabilidad significativa en los niveles de acumulación de Sb entre las variedades de frijoles analizadas. En la variedad de frijol negro, las concentraciones de Sb oscilaron entre $13.1 \pm 0.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $51.3 \pm 2.4 \mu\text{g kg}^{-1}$, representando los niveles más bajos y altos de Sb observados entre las variedades bajo escrutinio. Por el contrario, en la variedad Pinto, las concentraciones de Sb exhibieron un rango más estrecho, que abarcaba desde $14.3 \pm 1.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $23.2 \pm 1.2 \mu\text{g kg}^{-1}$. Aunque aún cuantificables, las concentraciones más bajas de Sb observadas en la variedad Pinto sugieren niveles de acumulación de Sb comparativamente reducidos en relación con la variedad de frijol negro. Dentro de la variedad Flor de Mayo, las concentraciones de Sb mostraron una tendencia similar a la determinación de As, con la muestra FM20 por debajo del LOQ del método. Sin embargo, las muestras FM21 y FM22 mostraron concentraciones de Sb comparables de $18.9 \pm 0.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $18.5 \pm 1.5 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, lo que indica una acumulación consistente de Sb dentro de esta variedad. En la variedad Peruano, los niveles de Sb reflejan los observados tanto en las variedades

Pinto como en Flor de Mayo, con la muestra PR25 exhibiendo una concentración de $21.0 \pm 1.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ y la muestra PR30 mostrando una concentración de $20.0 \pm 0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Recientemente, la determinación de PTE en muestras comerciales de frijoles fue evaluada por Hassan *et al.*, (2023) y Yu *et al.*, (2023), ambos estudios utilizando espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés). Hassan *et al.*, (2023) informaron sobre las concentraciones de Hg, Pb, Cd y As en muestras de frijoles comercializadas en Iraq. Los PTE presentaron concentraciones que oscilaban entre 20 y 191, <10, <10 y 39 a $369 \mu\text{g kg}^{-1}$ de As, Cd, Hg y Pb, respectivamente. Es importante destacar que estas muestras no fueron cultivadas en Iraq; todas las muestras fueron importadas de Turquía entre 2020 y 2021, en contraste con este estudio, en el que todas las muestras fueron cultivadas en suelo mexicano. Yu *et al.*, (2023) evaluaron los niveles de Pb, As, Cd y Hg en muestras de frijoles negros de mercados comerciales locales en China; encontraron 48.1, 60.1, 1.9 y $25.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Cd, As, Hg y Pb, respectivamente. No se encontraron estudios recientes relacionados con la concentración de Sb. Sin embargo, Matos-Reyes *et al.*, (2010) determinaron la concentración de As y Sb utilizando HG-AFS en muestras de frijoles negros compradas en Valencia, España, con una concentración media de $13 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$ para As y $0.27 \pm 0.06 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Sb.

Al comparar los hallazgos de este estudio con los de Matos-Reyes *et al.*, (2010), Hassan *et al.*, (2023) y Yu *et al.*, (2023), se hacen evidentes disparidades en las concentraciones de PTE, lo que sugiere una asociación con las características inherentes del suelo, el agua de riego y la aplicación de fertilizantes. Además, este complejo proceso de acumulación está intrincadamente relacionado con fenómenos fisiológicos y bioquímicos, incluida la anatomía de las raíces, la competencia de nutrientes y los mecanismos de defensa de las plantas (Yu *et al.*, 2023).

Numerosas legislaciones en todo el mundo regulan los niveles de PTE en alimentos. La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación/Organización Mundial de la Salud (FAO/OMS, 2021) establece el límite máximo en frijoles para Pb y Cd en $200 \mu\text{g kg}^{-1}$. Dentro de la Unión Europea, según el Reglamento de la Comisión (CE) 2021/1317 (CE, 2021a), el límite para Pb también se establece en $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ para leguminosas, mientras que el límite para Cd, estipulado por el Reglamento de la Comisión (CE) 2021/1323 (CE, 2021b), es de $20 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Considerando la legislación de la Unión Europea para Cd, cuatro muestras de la variedad Negro (N1, N7, N11 y N12) superan el valor máximo para Cd en leguminosas, lo que podría representar un riesgo para la exportación de frijoles negros a la Unión Europea. En China, la Norma Nacional de Seguridad Alimentaria para los Niveles Máximos de Contaminantes en Alimentos en GB 2762-2017 (NHFPC, 2017) especifica niveles máximos de Pb y Cd en frijoles de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$, mientras que los niveles máximos de As y Hg para vegetales leguminosos se establecen en $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Es importante destacar que solo la muestra PR30 supera el umbral recomendado para la concentración de Pb establecido por la FAO/OMS y GB 2762-2017. La Agência Nacional de Vigilância Sanitária de Brasil (ANVISA) establece límites para As, Cd y Pb en frijoles, con un umbral establecido en $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ANVISA, 2022). En este contexto, las concentraciones elevadas de Pb identificadas en las muestras N3, P14, P16 y PR30, y As en las muestras P14, P19 y PR30, podrían representar un impedimento crítico para la exportación de estas variedades de frijoles a Brasil. No se encontraron límites máximos para Sb en alimentos. Sorprendentemente, a pesar de ser uno de los mayores productores de frijoles del mundo y mostrar un consumo per cápita anual sustancial, México carece de una regulación oficial específica que estipule los niveles máximos permitidos de PTE en cultivos leguminosos.

8.8.1. Estimación del consumo diario y semanal de elementos potencialmente tóxicos a partir del consumo de frijoles

Este estudio realizó evaluaciones de exposición para Cd, Sb, Hg, Pb y As, derivadas del consumo de las variedades de frijol Negro, Flor de Mayo, Pinto y Peruano disponibles en supermercados mexicanos. La población mexicana fue categorizada en dos grupos: adultos y niños. El consumo estimado de frijoles por parte de los adultos se estableció en 9.9 kg por año, equivalente a aproximadamente 27.1 g por día. Este valor se derivó de datos proporcionados por SAGARPA (2017), que reflejan el patrón de consumo promedio de frijoles entre los adultos. En este estudio, se consideró que el consumo de los niños es la mitad de la cantidad consumida por los adultos. Se utilizaron pesos corporales (BW, por sus siglas en inglés) de 70 kg para adultos y 30 kg para niños en el análisis. Las evaluaciones de ingesta semanal se basaron en una tasa de consumo de 190 g semanales para adultos y 95 g semanales para niños. Los resultados de la ingesta semanal estimada (EWI, por sus siglas en inglés) y la ingesta semanal tolerable

provisional (PTWI, por sus siglas en inglés) establecida por la FAO/OMS se presentan en la **Tabla 12**.

Tabla 12: Ingesta semanal estimada de elementos potencialmente tóxicos para adultos y niños.

Muestra	Ingesta semanal estimada ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$)									
	Adultos					Niños				
	As	Cd	Hg	Pb	Sb	As	Cd	Hg	Pb	Sb
N1	0.09	0.12	0.004	-	0.14	0.11	0.14	0.005	-	0.16
N2	0.14	0.03	-	-	0.13	0.16	0.04	-	-	0.16
N3	0.12	0.03	0.004	0.29	0.13	0.14	0.03	0.004	0.33	0.16
N4	0.07	0.05	-	-	-	0.08	0.06	-	-	-
N5	-	-	-	-	0.06			-	-	0.07
N6	0.06	0.03	-	-	-	0.08	0.03	-	-	-
N7	0.03	0.06	-	-	-	0.04	0.07	-	-	-
N8	0.06	0.03	0.002	-	0.08	0.07	0.04	0.002	-	0.09
N9	-	-	0.002	-	0.05	-		0.002	-	0.06
N10	-	0.04	-	-	0.04	-	0.05	-	-	0.05
N11	-	0.08	-	-	-	-	0.09	-	-	
N12	0.03	0.07	-	-	0.04	0.03	0.08	-	-	0.04
P13	0.14	0.04	0.003	-	0.04	0.16	0.04	0.004	-	0.05
P14	0.33	0.04	0.003	0.44	0.05	0.38	0.05	0.003	0.52	0.06
P15	0.19	0.03	0.003	-	0.04	0.22	0.03	0.004	-	0.05
P16	0.24	0.04	0.004	0.37	0.04	0.28	0.05	0.005	0.43	0.05
P17	0.14	0.03	-	-	0.05	0.16	0.03	-	-	0.06
P18	0.06	0.02	0.004	-	0.00	0.07	0.02	0.004	-	0.00
P19	0.41	0.04	-	-	0.06	0.47	0.05		-	0.07
FM20	-	0.01	0.002	-			0.02	0.003	-	
FM21	0.08	0.03	0.005	-	0.05	0.10	0.04	0.005	-	0.06
FM22	0.08	0.03	0.010	-	0.05	0.09	0.03	0.012	-	0.06
PR23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PR24	-	0.04	-	-	-	-	0.05	-	-	-
PR25	0.06	0.01	0.002		0.06	0.08	0.02	0.002	-	0.07
PR26	-	0.03	-	-	-	-	0.04			
PR27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PR28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PR29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PR30	0.45	0.05	0.002	0.55	0.05	0.52	0.06	0.003	0.64	0.06
PTWI ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$)	15	7	4	25	NE*	15	7	4	25	NE*

*NE: No establecido; BW: peso corporal.

La EWI para muestras comerciales de frijoles para As varía de 0.03 a 0.52 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$, mientras que para Cd oscila entre 0.01 y 0.14 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$.

El Hg presentó un rango de EWI de 0.002 a 0.012 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$, Pb estuvo en el rango de 0.29 a 0.64 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$, y Sb exhibió un rango de EWI de 0.04 a 0.16 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$. Todos los resultados estuvieron por debajo del PTWI establecido por la FAO/OMS (15, 7, 4 y 25 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$ para As, Cd, Hg y Pb, respectivamente, mientras que para Sb no está establecido) (Muñoz *et al.*, 2005). En el caso de Sb, la Ingesta Diaria Tolerable (TDI, por sus siglas en inglés) establecida por la OMS es de 6 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{día}^{-1}$ (Wu *et al.*, 2011). Para un adulto, esto corresponde a una ingesta total diaria de 420 μg de Sb por día, mientras que, para un niño, es de 180 μg por día. Sin embargo, en el contexto del Sb, *el Food and Nutrition Board* del Consejo Nacional de Investigación de los Estados Unidos prescribe un rango de ingesta diaria de 50 a 200 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{día}^{-1}$ (Matos-Reyes *et al.*, 2010), y nuestros resultados están todos por debajo de estos valores, en el rango de 0.005 a 0.020 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{día}^{-1}$ para EDI, mientras que 0.04 a 0.16 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{BW}^{-1} \text{semana}^{-1}$. Los resultados de esta investigación están de acuerdo con Hassan *et al.*, (2023), quienes informaron valores de EDI para Pb, As, Hg y Cd por debajo de los niveles permisibles para muestras de leguminosas. Además, según Londonio *et al.*, (2019), nuestros resultados para EDI están por debajo de los valores establecidos por la OMS.

8.8.2. Evaluación del riesgo a la salud a través del consumo de frijoles comerciales

La **Tabla 13** muestra los resultados tanto para las evaluaciones de riesgo no cancerígeno (HI) como para el riesgo de cáncer (TCanR) en adultos y niños debido a la ingesta de frijoles comerciales.

Tabla 13: Resultados de la evaluación de riesgo no cancerígeno (HI) y cancerígeno (TCanR)

Muestra	Adultos		Niños	
	HI	TCanR	HI	TCanR
N1	0.11	5.4E-05	0.13	1.3E-05
N2	0.12	2.5E-05	0.14	5.8E-06
N3	0.12	1.7E-04*	0.14	4.0E-05
N4	0.042	2.6E-05	0.049	6.0E-06
N5	0.021	-	0.025	-
N6	0.035	1.7E-05	0.041	4.0E-06
N7	0.023	2.6E-05	0.027	6.0E-06
N8	0.062	1.8E-05	0.073	4.3E-06

N9	0.020	-	0.023	-
N10	0.020	1.6E-05	0.023	3.7E-06
N11	0.011	3.0E-05	0.013	6.9E-06
N12	0.037	3.0E-05	0.043	6.9E-06
P13	0.086	2.7E-05	0.10	6.2E-06
P14	0.20	2.8E-04*	0.23	6.5E-05
P15	0.11	2.7E-05	0.13	6.3E-06
P16	0.15	2.3E-04*	0.17	5.4E-05
P17	0.087	2.3E-05	0.10	5.4E-06
P18	0.030	1.1E-05	0.035	2.7E-06
P19	0.22	5.4E-05	0.26	1.3E-05
FM20	0.0020	5.6E-06	0.0030	1.3E-06
FM21	0.064	2.0E-05	0.074	4.6E-06
FM22	0.060	1.7E-05	0.070	4.0E-06
PR23	-	-	-	-
PR24	0.0060	1.5E-05	0.0070	3.5E-06
PR25	0.053	1.1E-05	0.062	2.6E-06
PR26	0.0050	1.2E-05	0.0060	2.9E-06
PR27	-	-	-	-
PR28	-	-	-	-
PR29	-	-	-	-
PR30	0.26	3.4E-04*	0.30	8.0E-05

* Superior al valor recomendado de 1E-04 por la USEPA.

8.8.2.1. Riesgo no cancerígeno

El HQ derivado de la relación entre la ingesta diaria estimada (EDI) y la dosis de referencia crónica (RfD) para cada metal, se empleó en la evaluación del riesgo no cancerígeno, y el HI es la suma de los valores de HQ obtenidos para los elementos evaluados. Según los resultados de este estudio, todos los valores de HI tanto para adultos como para niños fueron mucho menores que 1, en el rango de 0.0020 a 0.26 para adultos y de 0.0020 a 0.30 para niños, lo que indica un riesgo no cancerígeno mínimo ($HI < 0.1$) a bajo riesgo no cancerígeno ($0.1 \leq HI < 1$). Los valores más altos de HI para las categorías analizadas se encontraron en la muestra PR30 (la muestra con los niveles más altos de As y Pb). Cuando se compara este conjunto de datos del análisis de muestras de frijoles con los hallazgos publicados por Yu *et al.*, (2023) en su investigación relacionada sobre los frijoles, es notable que los valores de HQ encontrados en ambos estudios permanecieron por debajo del límite de 1. Este patrón concordante entre las investigaciones implica una ausencia de riesgos significativos para la salud relacionados con la ingesta de las

variedades de frijoles evaluadas tanto en este estudio como en el realizado por Yu *et al.*, (2023). Sin embargo, Yu *et al.*, (2023) también informaron valores de HI en el rango de 0.26 a 1.1, lo que sugiere posibles efectos en la salud debido a la ingesta de frijoles. Hassan *et al.*, (2023) también informaron valores de HQ para As, Cd, Hg y Pb a través de la ingesta de frijoles. Los resultados mostraron que el As representa un riesgo para la salud humana, con valores de HQ que oscilan entre 0.014 y 2.653 para niños, mientras que para adultos fue entre 0.022 y 2.122.

8.8.2.2. Riesgo cancerígeno

El riesgo carcinogénico (CanR) es la probabilidad aumentada de desarrollar cáncer debido a la exposición a carcinógenos a lo largo de la vida de un individuo. Este estudio evaluó únicamente el riesgo de cáncer debido a la exposición a As, Cd y Pb, ya que Hg y Sb no tienen valores de factor de pendiente de cáncer (CSF, por sus siglas en inglés) documentados en la literatura. Los resultados de la **Tabla 13** sugieren que los niños no estarían expuestos a riesgos carcinogénicos (CanR y TCanR, entre $10E-06$ y $10E-04$) para todas las muestras evaluadas. Considerando los PTE individualmente, los adultos no estarían expuestos a riesgos carcinogénicos. Sin embargo, al considerar el impacto acumulativo de todos los contaminantes evaluados (TCanR), las muestras N3, P14, P16 y PR30 exceden el umbral establecido por la USEPA (CanR y TcanR $>10E-04$). Esta superación del umbral representa un riesgo carcinogénico para los adultos expuestos a estas marcas y variedades de frijoles. Notablemente, este riesgo observado no parece estar inherentemente vinculado a la variedad de frijol, sino más bien a las concentraciones de los elementos. Yu *et al.*, (2023) informaron valores de riesgo de cáncer para adultos, adolescentes y niños como $0.22E-04$, $0.41E-04$ y $0.43E-04$, respectivamente. En consecuencia, en contraste con estos resultados, sus hallazgos sugieren la ausencia de un riesgo potencial de cáncer asociado con el consumo de frijoles.

Este estudio proporciona los resultados de los niveles de PTE en cuatro variedades de frijol (Negro, Pinto, Flor de Mayo y Peruano) ampliamente consumidas en México. Los resultados destacan la falta de regulaciones específicas sobre la presencia de estos elementos en las legumbres, a pesar de la importancia de México en la producción y consumo mundial de frijoles. Si bien los riesgos para la salud no relacionados con el cáncer se consideraron mínimos en las muestras, la identificación de un riesgo de cáncer en ciertas muestras destaca la importancia crítica de abordar este tema de manera urgente.

Estos hallazgos subrayan la necesidad imperante de establecer regulaciones sólidas y de implementar un monitoreo continuo para garantizar la seguridad alimentaria y proteger la salud pública. La ausencia de legislación específica en México sobre PTE en las legumbres resalta una brecha importante en la protección de la salud de los consumidores. Es esencial que las autoridades pertinentes actúen para desarrollar y aplicar normativas adecuadas que garanticen la seguridad de los alimentos, especialmente en un país con un consumo tan elevado de frijoles como México. Este estudio también subraya la importancia de continuar investigando y vigilando de cerca los niveles de PTE en los alimentos, con el fin de mitigar cualquier riesgo para la salud pública y garantizar que la producción agrícola cumpla con los estándares de seguridad más rigurosos. En última instancia, se necesita una acción concertada de parte de los responsables de formular políticas, los agricultores y la industria alimentaria para abordar este importante tema y proteger la salud y el bienestar de la población.

9. Conclusiones

El presente estudio, sobre la contaminación por elementos potencialmente tóxicos en el sistema agua de riego-suelo-cultivos de frijol en la zona agrícola del acuífero Cerritos-Villa Juárez, San Luis Potosí, México, ha revelado hallazgos significativos que subrayan la complejidad y la gravedad de los desafíos ambientales y de salud pública en la región. Los análisis detallados de los elementos As, Cd, Hg, Pb y Sb arrojaron resultados alarmantes, destacando la presencia de niveles elevados de As tanto en las muestras de agua subterránea, utilizada para riego agrícola y consumo humano, así como en el suelo agrícola, superando los límites permisibles por normativas nacionales e internacionales. Estos hallazgos indican un riesgo significativo para la salud pública debido a la exposición prolongada a estos contaminantes, y una amenaza para la seguridad alimentaria. En consecuencia, se subraya la necesidad urgente de implementar tecnologías de remediación y prácticas agrícolas sostenibles, junto con un monitoreo continuo, para mitigar los impactos negativos y proteger la salud humana y el medio ambiente en la región.

Con respecto a la translocación de los contaminantes en la planta *Phaseolus vulgaris* L. se observó que todos los elementos evaluados en este proyecto presentaron más de 50 % del contenido total de los contaminantes en la parte aérea de planta. En cuanto a la distribución de estos contaminantes por comunidad se identificó que San José y Joya de Luna presentaron las mayores concentraciones de As en las raíces, mientras que en Derramadero fue en las hojas. En relación con el Cd, San José y Derramadero exhibieron las concentraciones más elevadas en el tallo, en contraste con Joya de Luna, donde las raíces mostraron los niveles más altos. En lo que respecta al Hg, las tres comunidades presentaron niveles superiores en las hojas. El Pb fue principalmente detectado en las hojas en todas las localidades estudiadas, mientras que el Sb se manifestó en niveles más altos en las raíces de San José y en las hojas de Joya de Luna y Derramadero. Los valores del factor de translocación hacia la parte aérea de la planta oscilaron entre 1 y 18 en las comunidades investigadas, lo cual evidencia una significativa capacidad de la planta para movilizar los contaminantes desde las raíces hacia la parte aérea. Además, se constató que el As, Cd, Hg y Pb alcanzaron los granos de frijol en la comunidad de San José.

Al realizar la evaluación del riesgo potencial para la salud de adultos y niños debido a la ingesta de granos de frijol contaminados con As, Cd, Hg, Pb y Sb, se evidenció que los niños presentan una exposición mayor a riesgos no cancerígenos en comparación con

los adultos. Este hallazgo se fundamentó en el índice de peligro (HI), el cual superó el valor de 1 para los niños. Es esencial resaltar que en la zona de estudio existen otras fuentes de contaminación significativas, como el agua y el suelo, utilizados en actividades agrícolas. En las comunidades con sistemas de riego, que emplean agua también destinada al consumo humano, se identificó una exposición tanto de niños como de adultos a riesgos no cancerígenos, reflejada por el valor de HI que excede 1. Cabe señalar que los niveles de As en el agua constituyen la principal fuente a estos valores elevados de HI en las comunidades estudiadas.

Los resultados muestran una situación preocupante en la comunidad de San José en relación con la exposición a elementos carcinogénicos (As, Cd, y Pb) a través del consumo de granos de frijol. Al comparar estos resultados con las muestras de frijol comercial, se observa una diferencia significativa: en las muestras comerciales, sólo los adultos estarían expuestos a riesgos cancerígenos. Sin embargo, en las muestras de San José, tanto adultos como niños están expuestos a este riesgo. Esta diferencia resalta la gravedad de la situación en San José. Los niveles de elementos potencialmente tóxicos en los granos de frijol de esta comunidad son alarmantes, ya que no solo ponen en riesgo la salud de los adultos sino también la de los niños. Es especialmente preocupante porque los niños son más vulnerables a los efectos de los carcinógenos debido a su desarrollo y crecimiento. Este hallazgo se sustenta en un valor de riesgo cancerígeno que supera 1E-04, conforme a los criterios establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA).

Este estudio ha arrojado resultados significativos que evidencian la interacción entre el sistema agua-suelo-cultivo en las comunidades agrícolas del municipio de Cerritos, San Luis Potosí, México. Los hallazgos revelaron niveles preocupantes de contaminación por elementos potencialmente tóxicos los cuales se trasladan eficientemente a la planta de frijol, alcanzando niveles que representan riesgos, tanto no cancerígenos, como cancerígenos para la salud humana. Además, resalta la necesidad de llevar a cabo investigaciones adicionales que permitan profundizar en la comprensión de los mecanismos de contaminación, así como en el desarrollo de estrategias para el manejo sostenible de los recursos hídricos y agrícolas en la región.

10. Referencias

ABNT NBR 10004/2004. Disponible en: <https://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. (Consultado en 17/05/2024)

Adesuyi, A. A., Njoku, K. L., & Akinola, M. O. (2015). Assessment of Heavy Metals Pollution in Soils and Vegetation around Selected Industries in Lagos State, Nigeria. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 03(07), 11–19. <https://doi.org/10.4236/gep.2015.37002>.

Ahmad, W., Alharthy, R. D., Zubair, M., Ahmed, M., Hameed, A., & Rafique, S. (2021). Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Scientific Reports*, 11(1), 17006. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94616-4>.

Ajwa, H. A., & Tabatabai, M. A. (1993). Comparison of some methods for determination of sulfate in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 24(15–16), 1817–1832. <https://doi.org/10.1080/00103629309368920>.

Alcázar-Medina FA, Núñez-Núñez CM, Villanueva-Fierro I, Antileo C, Proal-Nájera JB (2020). Removal of heavy metals present in groundwater from a northern Mexico mining community using Agave tequilana Weber extracts. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 19(3): 1187–99. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Bio1047>

Aldoobie, N, F., Beltagi, & M, S. (2013). Physiological, biochemical and molecular responses of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants to heavy metals stress. *African Journal of Biotechnology*, 12(29), 4614–4622. <https://doi.org/10.5897/AJB2013.12387>

Ali, J., Tuzen, M., Shaikh, Q., Jatoi, W. B., Feng, X., Sun, G., & Saleh, T. A. (2024). A review of sequential extraction methods for fractionation analysis of toxic metals in solid environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 173, 117639. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117639>

Aluko, T.; Njoku, K.; Adesuyi, A.; Akinola, M. Health risk assessment of heavy metals in soil from the iron mines of Itakpe and Agbaja, Kogi State, Nigeria. *Pollution*, 2018, 4(3), 527-538. <https://doi.org/10.22059/poll.2018.243543.330>.

Anjana, S. U., & Iqbal, M. (2007). Nitrate accumulation in plants, factors affecting the process, and human health implications. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 27(1), 45–57. <https://doi.org/10.1051/agro:2006021>.

ANVISA, 2022. Diário Oficial da União, Published: 06/07/2022, Diário Oficial da União; | Edition: 126 Section: 1 | Page: 227. Ministério da Saúde/Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Instrução Normativa- IN Nº 160, de 1º de julho de 2022, Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos.

AOAC, 2016. Guidelines for Standard Method Performance Requirements. In *Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL*. Appendix F.

Aracil, P., Burló, F., Lario, Y., Martínez-Romero, D., Valero, D., & Carbonell-Barrachina, Á. A. (2001). Total arsenic accumulation in edible pods and seeds of *Phaseolus vulgaris*. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 36(6), 849–861. <https://doi.org/10.1081/PFC-100107417>.

Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 345–353. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9167-8>.

Astatkie H, Ambelu A, Mengistie E (2021). Contamination of Stream Sediment With Heavy Metals in the Awetu Watershed of Southwestern Ethiopia. *Front Earth Sci (Lausanne)* 9. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.658737>

ATSDR (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Cadmium Toxicity. [Disponível: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/docs/cadmium.pdf>] (Online: 14/09/2023)

ATSDR (2009). What are the Physiologic Effects of Arsenic Exposure? [Disponível: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/docs/arsenic.pdf>] (Online: 14/09/2023)

ATSDR (2019). Curso de toxicología, Módulo IV. [Disponível: https://www.atsdr.cdc.gov/es/training/toxicology_curriculum/modules/4/es_lecturenotes.html] (Online: 15/09/2023)

ATSDR (2020). ToxGuide™ for Lead. [Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-13.pdf>] (Online: 01/011/2021)

- ATSDR (2022). Division of Toxicology and Human Health Sciences, 2022. [Disponible: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts46.pdf] (Online 14/09/2023)
- Ayers, RS, Westcot, DW (1985) Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage, Paper 29, Food and Agriculture Organization, Rome.
- Bahmani, R., Modareszadeh, M., & Bihanta, M. reza. (2020). Genotypic variation for cadmium tolerance in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110178>
- Baig JA, Kazi TG, Shah AQ, Arain MB, Afridi HI, Kandhro GA, Khan S (2009). Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique. *Analytica Chimica Acta* 651(1): 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.065>.
- Bano, Y., Kumar Jatav, S., Kumar Jayant, S., Shrivastava, S., Jatav, S., Jayant, S., Sharma, J., & shrivastav, A. (2018). Physiological and Molecular Responses Underlying Differential Arsenic Tolerance in *Phaseolus vulgaris*. In *International Journal of Creative Research Thoughts* (Vol. 6, Issue 1). www.ijcrt.org
- Baradaran Motie, J., Aghkhani, M. H., Rohani, A., & Lakzian, A. (2021). A soft-computing approach to estimate soil electrical conductivity. *Biosystems Engineering*, 205, 105–120. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2021.02.015>.
- Bardelli F, Benvenuti M, Costagliola P, Di Benedetto F, Lattanzi P, Meneghini C, Romanelli M, Valenzano L. (2011). Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11): 3011–3023. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.013>.
- Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Huang, M. D., Okruss, M., & Radziuk, B. (2006). Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(9), 1015–1030. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.09.016>
- Bekiari, V., & Avramidis, P. (2014). Data quality in water analysis: validation of combustion-infrared and combustion-chemiluminescence methods for the simultaneous determination of Total Organic Carbon (TOC) and Total Nitrogen (TN).

International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 94(1), 65–76. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.763940>

Benabid, H., & Ghorab, M. F. (2014). Study of the Effect of pH on the Toxicity and Bioaccumulation of Cadmium on Beans [*Phaseolus Vulgaris*]. International Journal of Environmental Science and Development, 5(5), 463–466. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2014.v5.528>.

Birch, G (2013). 14.24 Use of Sedimentary-Metal Indicators in Assessment of Estuarine System Health, in: Treatise on Geomorphology. Elsevier, pp. 282–291. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374739-6.00392-4>

Boechat CL, Pistóia VC, Gianelo C, Camargo FA de O (2016). Accumulation and translocation of heavy metal by spontaneous plants growing on multi-metal-contaminated site in the Southeast of Rio Grande do Sul state, Brazil. Environmental Science and Pollution Research 23(3): 2371–80. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5342-5>.

Bonassi, S., Coskun, E., Ceppi, M., Lando, C., Bolognesi, C., Burgaz, S., Holland, N., Kirsh-Volders, M., Knasmueller, S., Zeiger, E., Carnesoltas, D., Cavallo, D., da Silva, J., de Andrade, V. M., Demircigil, G. C., Odio, A. D., Donmez-Altuntas, H., Gattas, G., Giri, A., Giri, S., Fenech, M. (2011). The HUman MicroNucleus project on eXfoLiated buccal cells (HUMNXL): The role of life-style, host factors, occupational exposures, health status, and assay protocol. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 728(3), 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2011.06.005>

Brindle, I. D. (2020). Vapor generation. In Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES (pp. 381–409). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59482-2.00008-7>

Cai, F., Ren, J., Tao, S., & Wang, X. (2016). Uptake, translocation and transformation of antimony in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. Environmental Pollution, 209, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.033>

Cannata, M. G., Bertoli, A. C., Carvalho, R., Augusto, A. S., Bastos, A. R. R., Freitas, M. P., & Carvalho, J. G. (2015). Stress Induced by Heavy Metals Cd and Pb in Bean (*Phaseolus Vulgaris* L.) Grown in Nutrient Solution. Journal of Plant Nutrition, 38(4), 497–508. <https://doi.org/10.1080/01904167.2014.934476>

- Caporale, A. G., Pigna, M., Sommella, A., Dynes, J. J., Cozzolino, V., & Violante, A. (2013). Influence of compost on the mobility of arsenic in soil and its uptake by bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.) irrigated with arsenite-contaminated water. *Journal of Environmental Management*, 128, 837–843. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.041>
- Cepeda Doval, JM. (2016). *Química de suelos*. Mexico: Editorial Trillas.
- Chandra, S., Saha, R., & Pal, P. (2018). Assessment of Arsenic Toxicity and Tolerance Characteristics of Bean Plants (*Phaseolus Vulgaris*) Exposed to Different Species of Arsenic. *Journal of Plant Nutrition*, 41(3), 340–347. <https://doi.org/10.1080/01904167.2017.1385801>
- Chávez-Mendoza, C., & Sánchez, E. (2023). Antioxidant capacity and nutraceutical compounds content of six common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties harvested in Morelos, Mexico. *Notulae Scientia Biologicae*, 15(1), 11353. <https://doi.org/10.55779/nsb15111353>.
- Chen P, Zhang H-M, Yao B-M, Chen S-C, Sun G-X, Zhu Y-G (2020). Bioavailable arsenic and amorphous iron oxides provide reliable predictions for arsenic transfer in soil-wheat system. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121160>.
- Chen, D., Liu, X., Bian, R., Cheng, K., Zhang, X., Zheng, J., Joseph, S., Crowley, D., Pan, G., & Li, L. (2018). Effects of biochar on availability and plant uptake of heavy metals – A meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 222, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.004>.
- Chen, X., Zeng, X.-C., Kawa, Y. K., Wu, W., Zhu, X., Ullah, Z., & Wang, Y. (2020). Microbial reactions and environmental factors affecting the dissolution and release of arsenic in the severely contaminated soils under anaerobic or aerobic conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189, 109946. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109946>.
- Cheng, M., Wang, P., Kopittke, P. M., Wang, A., Sale, P. W. G., & Tang, C. (2016). Cadmium accumulation is enhanced by ammonium compared to nitrate in two hyperaccumulators, without affecting speciation. *Journal of Experimental Botany*, 67(17), 5041–5050. <https://doi.org/10.1093/jxb/erw270>.

CONAGUA, (2020). Comisión Nacional del Agua. Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Cerritos-Villa Juárez (2414), Estado de San Luis Potosí.

CONSEMA 355/2017. Disponible en: https://www.iqalaboratorios.com.br/wp-content/uploads/2020/04/CONSEMA-355_2017-Criterios-e-padr%C3%B5es-de-emiss%C3%A3o-de-efluentes-liquidos.pdf. (Consultado en 17/05/2024)

Corzo-Ríos, L. J., Sánchez-Chino, X. M., Cardador-Martínez, A., Martínez-Herrera, J., & Jiménez-Martínez, C. (2020). Effect of cooking on nutritional and non-nutritional compounds in two species of *Phaseolus* (*P. vulgaris* and *P. coccineus*) cultivated in Mexico. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 20, 100206. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2020.100206>

Costa Ferreira, S. L., dos Anjos, J. P., Assis Felix, C. S., da Silva Junior, M. M., Palacio, E., & Cerda, V. (2019). Speciation analysis of antimony in environmental samples employing atomic fluorescence spectrometry – Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.017>.

D’Ulivo, A., & Sturgeon, R. E. (2022). Introduction to vapor generation techniques. In *Vapor Generation Techniques for Trace Element Analysis* (pp. 1–16). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85834-2.00001-X>

D’Ulivo, A., Dědina, J., Mester, Z., Sturgeon, R. E., Wang, Q., & Welz, B. (2011). Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(6), 1283–1340. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-10-03>

Dang P, Gu X, Lin C, Xin M, Zhang H, Ouyang W, Liu X, He M, Wang, B (2021). Distribution, sources, and ecological risks of potentially toxic elements in the Laizhou Bay, Bohai Sea: Under the long-term impact of the Yellow River input. *J Hazard Mater* 413, 125429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125429>

Dědina, J. (2007). Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(9), 846–872. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.05.002>

Dędina, J. (2010). Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9127>

Del-Razo LM, Garcia-Vargas GG, Garcia-Salcedo J, Sanmiguel MF, Rivera M, Hernandez MC, Cebrian ME (2002). Arsenic levels in cooked food and assessment of adult dietary intake of arsenic in the Region Lagunera, Mexico. *Food and Chemical Toxicology* 40(10): 1423-31. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00074-1](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00074-1).

Dessuy, M. B. (2007). Investigação do comportamento de modificadores químicos para fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção de fonte de linha e fonte contínua de alta resolução. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Dessuy, M. B. (2011). Desenvolvimento de estratégias analíticas usando espectrometria de absorção atômica para avaliar a composição de copos de liga peltre e lixiviação de cádmio, chumbo e antimônio . Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Douvrís, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>

Drahota, P., Grösslová, Z., & Kindlová, H. (2014). Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. *Analytica Chimica Acta*, 839, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.022>.

EC, 2021a. European Commission. Commission Regulation (EC) No 2021/1317. Commission Regulation (EU) 2021/1317 of 9 August 2021 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of lead in certain foodstuffs. [Online: Regulation - 2021/1317 - EN - EUR-Lex (europa.eu)]. [Available: 20/02/2024].

EC, 2021b. European Commission. Commission Regulation (EU) 2021/1323 of 10 August 2021 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in certain foodstuffs. [Online: Regulation – 2021/1323 – EN – EUR-Lex (europa.eu)]. [Available: 20/02/2024].

- Edirisinghe, E. M. R. K. B., & Jinadasa, B. K. K. K. (2019). Arsenic and cadmium concentrations in legumes and cereals grown in the North Central Province, Sri Lanka and assessment of their health risk. *International Journal of Food Contamination*, 6(1), 3. <https://doi.org/10.1186/s40550-019-0073-x>.
- Eid, E. M., Shaltout, K. H., Alamri, S. A. M., Sewelam, N. A., & Galal, T. M. (2020). Evaluating the uptake of ten heavy metals by kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in a soil-sludge mixture using a regression model. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(5), 7021–7039. https://doi.org/10.15666/aecer/1805_70217039
- El-Sayed, M., & Salem, W. M. (2015). Hydrochemical assessments of surface Nile water and ground water in an industry area – South West Cairo. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(3), 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.014>.
- Eslami, H.; Esmaeili, A.; Razaieian, M.; Salari, M.; Hosseini, A. N.; Mobini, M.; Barani, A. Potentially Toxic Metal Concentration, Spatial Distribution, and Health Risk Assessment in Drinking Groundwater Resources of Southeast Iran. *Geoscience Frontiers*, 2022, 13 (1), 101276. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101276>.
- Esteller, M. V., Rodríguez, R., Cardona, A., & Padilla-Sánchez, L. (2012). Evaluation of hydrochemical changes due to intensive aquifer exploitation: case studies from Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(9), 5725–5741. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2376-0>
- Evans, E. H., Day, J. A., Palmer, C. D., Price, W. J., Smith, C. M. M., & Tyson, J. F. (2005). Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry, and related techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(6), 562. <https://doi.org/10.1039/b505062f>.
- Fan, Y., Li, Y., Li, H., & Cheng, F. (2018). Evaluating heavy metal accumulation and potential risks in soil-plant systems applied with magnesium slag-based fertilizer. *Chemosphere*, 197, 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.055>.
- FAO, 2023. *World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2023*. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc8166en>.

FAO/WHO, 2021. Evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva. In World Health Organization, Joint Fao/Who Expert Committee on Food Additives; World Health Organization Technical Report Series; World Health Organization: Geneva, Switzerland.

Favas, P. J. C., Sarkar, S. K., Rakshit, D., Venkatachalam, P., & Prasad, M. N. V. (2016). Acid Mine Drainages From Abandoned Mines. In *Environmental Materials and Waste* (pp. 413–462). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00017-2>.

Fayiga, A. O., Ma, L. Q., & Zhou, Q. (2007). Effects of plant arsenic uptake and heavy metals on arsenic distribution in an arsenic-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 147(3), 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.09.010>.

Fernández-Macías, J. C., González-Mille, D. J., García-Arreola, M. E., Cruz-Santiago, O., Rivero-Pérez, N. E., Pérez-Vázquez, F., & Ilizaliturri-Hernández, C. A. (2020). Integrated probabilistic risk assessment in sites contaminated with arsenic and lead by long-term mining liabilities in San Luis Potosi, Mexico. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 197, 110568. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110568>

Fernández-Macias, J. C., Ochoa-Martínez, Á. C., Orta-García, S. T., Varela-Silva, J. A., & Pérez-Maldonado, I. N. (2020). Probabilistic human health risk assessment associated with fluoride and arsenic co-occurrence in drinking water from the metropolitan area of San Luis Potosí, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(11), 712. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08675-7>

Fuchs, B., Thiel, A., Zedrosser, A., Brown, L., Hydeskov, H. B., Rodushkin, I., Evans, A. L., Boesen, A. H., Græsli, A. R., Kindberg, J., & Arnemo, J. M. (2021). High concentrations of lead (Pb) in blood and milk of free-ranging brown bears (*Ursus arctos*) in Scandinavia. *Environmental Pollution*, 287, 117595. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117595>

Fuentes-Rivas, R. M., Martínez-Alva, G., Ramos-Leal, J. A., de León, G. S. C., Moran-Ramírez, J., & de Oca, R. M. G. F.-M. (2020). Assessment of contamination by anthropogenic dissolved organic matter in the aquifer that underlies the agricultural area. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 45859–45873. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10512-w>.

- Gamiño-Gutiérrez, S. P., González-Pérez, C. I., Gonsebatt, M. E., & Monroy-Fernández, M. G. (2013). Arsenic and lead contamination in urban soils of Villa de la Paz (Mexico) affected by historical mine wastes and its effect on children's health studied by micronucleated exfoliated cells assay. *Environmental Geochemistry and Health*, 35(1), 37–51. <https://doi.org/10.1007/s10653-012-9469-8>
- Gao, C., Yu, F., Chen, J., Huang, Z., Jiang, Y., Zhuang, Z., Xia, T., Kuehl, S. A., & Zong, Y. (2021). Anthropogenic impact on the organic carbon sources, transport and distribution in a subtropical semi-enclosed bay. *Science of The Total Environment*, 767, 145047. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145047>.
- García-Rico L, Meza-Figueroa D, Jay Gandolfi A, del Rivero CI, Martínez-Cinco MA, Meza-Montenegro MM (2019). Health Risk Assessment and Urinary Excretion of Children Exposed to Arsenic through Drinking Water and Soils in Sonora, Mexico. *Biological Trace Element Research*, 187(1): 9–21. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1347-5>.
- Gentili, R., Ambrosini, R., Montagnani, C., Caronni, S., & Citterio, S. (2018). Effect of Soil pH on the Growth, Reproductive Investment and Pollen Allergenicity of *Ambrosia artemisiifolia* L. *Frontiers in Plant Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01335>.
- Ghosh, S., Prasanna, V. L., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M., & Banji, D. (2013). Inductively coupled plasma - Optical emission spectroscopy: A review. *Asian J. Pharm. Ana.*, 3, 24–33.
- Gil, R. A., Pacheco, P. H., Cerutti, S., & Martinez, L. D. (2015). Vapor generation – atomic spectrometric techniques. Expanding frontiers through specific-species preconcentration. A review. *Analytica Chimica Acta*, 875, 7–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.12.040>
- González-Álvarez, R. J., Pinto, J. J., Bellido-Milla, D., & Moreno, C. (2017). Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct analysis of microextraction solvent bars used for metal ultra-trace pre-concentration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 135, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.06.013>.

Greger, M. (1999). Metal Availability and Bioconcentration in Plants. In Heavy Metal Stress in Plants (pp. 1–27). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07745-0_1.

Guevara-Mansilla, O., López-Loera, H., Ramos-Leal, J. A., Ventura-Houle, R., & Guevara-Betancourt, R. E. (2020). Characterization of a fractured aquifer through potential geophysics and physicochemical parameters of groundwater samples. *Environmental Earth Sciences*, 79(14), 352. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09096-y>.

Guo W, Fu Z, Wang H, Song F, Wu F, Giesy JP (2018). Environmental geochemical and spatial/temporal behavior of total and speciation of antimony in typical contaminated aquatic environment from Xikuangshan, China. *Microchemical Journal* 137: 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.10.010>.

Gworek B, Dmuchowski W, Baczewska-Dąbrowska, A.H (2020). Mercury in the terrestrial environment: a review. *Environ Sci Eur*. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00401-x>

Hammami, H., Parsa, M., Bayat, H., & Aminifard, M. H. (2022). The behavior of heavy metals in relation to their influence on the common bean (*Phaseolus vulgaris*) symbiosis. *Environmental and Experimental Botany*, 193. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2021.104670>.

Hasanuzzaman, M., Bhuyan, M. H. M., Zulfiqar, F., Raza, A., Mohsin, S., Mahmud, J., Fujita, M., & Fotopoulos, V. (2020). Reactive Oxygen Species and Antioxidant Defense in Plants under Abiotic Stress: Revisiting the Crucial Role of a Universal Defense Regulator. *Antioxidants*, 9(8), 681. <https://doi.org/10.3390/antiox9080681>

Hashempour, Y., Nasser, M., Mohseni-Bandpei, A., Motesaddi, S., & Eslamizadeh, M. (2020). Assessing vulnerability to climate change for total organic carbon in a system of drinking water supply. *Sustainable Cities and Society*, 53, 101904. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101904>.

Hassan, R. O., Othman, H. O., Ali, D. S., Abdullah, F. O., & Darwesh, D. A. (2023). Assessment of the health risk posed by toxic metals in commonly consumed legume brands in Erbil, Iraq. *Journal of Food Composition and Analysis*, 120, 105282. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105282>.

- Hattori, H., Kuniyasu, K., Chiba, K., & Chino, M. (2006). Effect of chloride application and low soil pH on cadmium uptake from soil by plants. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52(1), 89–94. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2006.00007.x>
- Hibbert, D. B. (Ed.). (2023). *Compendium of Terminology in Analytical Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788012881>
- Huang, G., Su, X., Rizwan, M. S., Zhu, Y., & Hu, H. (2016). Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(16), 16845–16856. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6885-9>.
- Humberto, H. A. M., Raúl, C. C., Lorenzo, V. V., & Jorge, R.-H. (2018). Aquifer recharge with treated municipal wastewater: long-term experience at San Luis Río Colorado, Sonora. *Sustainable Water Resources Management*, 4(2), 251–260. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0196-2>.
- Ibrahim, M., Li, G., Khan, S., Chi, Q., & Xu, Y. (2017). Biochars mitigate greenhouse gas emissions and bioaccumulation of potentially toxic elements and arsenic speciation in *Phaseolus vulgaris* L. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(24), 19524–19534. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9605-1>.
- Islam, Md. D., Hasan, M. M., Rahaman, A., Haque, P., Islam, Md. S., & Rahman, M. M. (2020). Translocation and bioaccumulation of trace metals from industrial effluent to locally grown vegetables and assessment of human health risk in Bangladesh. *SN Applied Sciences*, 2(8), 1315. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3123-3>.
- IUPAC (1995). International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) document “Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities”. *Pure and Applied Chemistry*, 67 1699–1723.
- Joardar M, Das A, Chowdhury NR, Mridha D, De A, Majumdar KK, Roychowdhury T (2021). Health effect and risk assessment of the populations exposed to different arsenic levels in drinking water and foodstuffs from four villages in arsenic endemic Gaighata block, West Bengal, India. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(8), 3027–3053. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00823-3>

- Khademikia, S., Rafiee, Z., Amin, M. M., Poursafa, P., Mansourian, M., & Modaberi, A. (2013). Association of Nitrate, Nitrite, and Total Organic Carbon (TOC) in Drinking Water and Gastrointestinal Disease. *Journal of Environmental and Public Health*, 2013, 1–4. <https://doi.org/10.1155/2013/603468>.
- Khalil, R., Haroun, S., Bassyoini, F., Nagah, A., & Yusuf, M. (2021). Salicylic acid in combination with kinetin or calcium ameliorates heavy metal stress in *Phaseolus vulgaris* plant. *Journal of Agriculture and Food Research*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100182>.
- Kirkby, E. A., & Pilbeam, D. J. (1984). Calcium as a plant nutrient. *Plant, Cell and Environment*, 7(6), 397–405. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1984.tb01429.x>.
- Kobayashi, T., Nozoye, T., & Nishizawa, N. K. (2019). Iron transport and its regulation in plants. *Free Radical Biology and Medicine*, 133, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.10.439>.
- Koirtyohann, S. R., & Khalil, Moheb. (1976). Variables in the determination of mercury by cold vapor atomic absorption. *Analytical Chemistry*, 48(1), 136–139. <https://doi.org/10.1021/ac60365a020>
- Kolling, L., Zmozinski, A. V., Rodrigues Vale, M. G., & Messias da Silva, M. (2019). The use of dried matrix spot for determination of Pb and Ni in automotive gasoline by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 205, 120105. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.105>.
- Kou, X., Ding, J., Li, Y., Li, Q., Mao, L., Xu, C., Zheng, Q., & Zhuang, S. (2021). Tracing nitrate sources in the groundwater of an intensive agricultural region. *Agricultural Water Management*, 250, 106826. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106826>.
- Krzebietke, S., Daszykowski, M., Czarnik-Matusiewicz, H., Stanimirova, I., Pieszczyk, L., Sienkiewicz, S., & Wierzbowska, J. (2023). Monitoring the concentrations of Cd, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn, Mn and Fe in cultivated Haplic Luvisol soils using near-infrared reflectance spectroscopy and chemometrics. *Talanta*, 251, 123749. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123749>.

- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, 108, 104388. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
- Kumar, M., Yadav, A., & Ramanathan, A. L. (2020). Arsenic Contamination in Environment, Ecotoxicological and Health Effects, and Bioremediation Strategies for Its Detoxification. In *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety* (pp. 245–264). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7_12.
- Kumar, S., Prasad, S., Yadav, K. K., Shrivastava, M., Gupta, N., Nagar, S., Bach, Q.-V., Kamyab, H., Khan, S. A., Yadav, S., & Malav, L. C. (2019). Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches - A review. *Environmental Research*, 179, 108792. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108792>.
- Kumar, V., & Chopra, A. K. (2014). Accumulation and translocation of metals in soil and different parts of french bean (*Phaseolus vulgaris* L.) amended with sewage sludge. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(1), 103–108. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1142-0>
- L'vov, B. V. (1988). Graphite furnace atomic absorption spectrometry—on the way to absolute analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 3(1), 9–12. <https://doi.org/10.1039/JA9880300009>
- Leite, F. (2002). *Validação em análise química* (4.^a ed.). Campinas (SP): Átomo
- León-Gómez, H de., Martin del Campo-Delgado, M. A., Esteller-Alberich, M. V., Velasco-Tapia, F., Alva-Niño, E., & Cruz-López, A. (2020). Assessment of nitrate and heavy metal contamination of groundwater using the heavy metal pollution index: case study of Linares, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 79(18), 433. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09164-3>.
- Levresse, G., Lopez, G., Tritlla, J., López, E. C., Chavez, A. C., Salvador, E. M., Soler, A., Corbella, M., Sandoval, L. G. H., & Corona-Esquivel, R. (2012). Phytoavailability of antimony and heavy metals in arid regions: The case of the Wadley Sb district (San Luis, Potosí, Mexico). *Science of The Total Environment*, 427–428, 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.020>

- Li, F., Ni, L., Yuan, J., & Daniel Sheng, G. (2010). Cultivation practices affect heavy metal migration between soil and *Vicia faba* (broad bean). *Chemosphere*, 80(11), 1393–1398. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.001>.
- Li, Q., Xiang, P., Zhang, T., Wu, Q., Bao, Z., Tu, W., Li, L., & Zhao, C. (2022). The effect of phosphate mining activities on rhizosphere bacterial communities of surrounding vegetables and crops. *Science of The Total Environment*, 821, 153479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153479>
- Li, Y., Wang, S., Nan, Z., Zang, F., Sun, H., Zhang, Q., Huang, W., & Bao, L. (2019). Accumulation, fractionation and health risk assessment of fluoride and heavy metals in soil-crop systems in northwest China. *Science of The Total Environment*, 663, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.257>.
- Liang, J.; Liu, Z.; Tian, Y.; Shi, H.; Fei, Y.; Qi, J.; Mo, L (2023) Research on Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil Based on Multi-Factor Source Apportionment: A Case Study in Guangdong Province, China. *Science of The Total Environment*, 858, 159991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159991>.
- Lima, F. R. D., Martins, G. C., Silva, A. O., Vasques, I. C. F., Engelhardt, M. M., Cândido, G. S., Pereira, P., Reis, R. H. C. L., Carvalho, G. S., Windmüller, C. C., Moreira, F. M. S., Guilherme, L. R. G., & Marques, J. J. (2019). Critical mercury concentration in tropical soils: Impact on plants and soil biological attributes. *Science of the Total Environment*, 666, 472–479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.216>
- Liu, G., Song, Y., Li, C., Liu, R., Chen, Y., Yu, L., Huang, Q., Zhu, D., Lu, C., Yu, X., Xiao, C., & Liu, Y. (2021). Arsenic compounds: The wide application and mechanisms applied in acute promyelocytic leukemia and carcinogenic toxicology. In *European Journal of Medicinal Chemistry* (Vol. 221). Elsevier Masson s.r.l. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113519>
- Liu, L., Shen, R.-L., Zhao, Z.-Q., Ding, L.-J., Cui, H.-L., Li, G., Yang, Y.-P., Duan, G.-L., & Zhu, Y.-G. (2022). How different nitrogen fertilizers affect arsenic mobility in paddy soil after straw incorporation? *Journal of Hazardous Materials*, 436, 129135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129135>.

Lomaglio, T., Hattab-Hambli, N., Bret, A., Miard, F., Trupiano, D., Scippa, G. S., Motelica-Heino, M., Bourgerie, S., & Morabito, D. (2017). Effect of biochar amendments on the mobility and (bio) availability of As, Sb and Pb in a contaminated mine technosol. *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.007>

Londonio, A., Morzán, E., & Smichowski, P. (2019). Determination of toxic and potentially toxic elements in rice and rice-based products by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 284, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.104>.

Loredo-Portales R, Bustamante-Arce J, González-Villa HN, Moreno-Rodríguez V, del Rio-Salas R, Molina-Freaner F, González-Méndez B, Archundia-Peralta D (2020). Mobility and accessibility of Zn, Pb, and As in abandoned mine tailings of northwestern Mexico. *Environmental Science and Pollution Research* 27(21): 26605–26620. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09051-1>.

Lu, J., Bai, Z., Velthof, G. L., Wu, Z., Chadwick, D., & Ma, L. (2019). Accumulation and leaching of nitrate in soils in wheat-maize production in China. *Agricultural Water Management*, 212, 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.08.039>.

Lu, J., Hu, T., Zhang, B., Wang, L., Yang, S., Fan, J., Yan, S., & Zhang, F. (2021). Nitrogen fertilizer management effects on soil nitrate leaching, grain yield and economic benefit of summer maize in Northwest China. *Agricultural Water Management*, 247, 106739. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106739>.

Lucho-Constantino, C. A., Álvarez-Suárez, M., Beltrán-Hernández, R. I., Prieto-García, F., & Poggi-Varaldo, H. M. (2005). A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environment International*, 31(3), 313–323. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.002>.

Mahlknecht, J., Aguilar-Barajas, I., Farias, P., Knappett, P. S. K., Torres-Martínez, J. A., Hoogesteger, J., Lara, R. H., Ramírez-Mendoza, R. A., & Mora, A. (2023). Hydrochemical controls on arsenic contamination and its health risks in the Comarca Lagunera region (Mexico): Implications of the scientific evidence for public health policy. *Science of The Total Environment*, 857, 159347.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159347>Mahlknecht, J.; Aguilar-Barajas, I.; Farias, P.; Knappett, P. S. K.; Torres-Martínez, J. A.; Hoogesteger, J.; Lara, R. H.; Ramírez-Mendoza, R. A.; Mora, A. Hydrochemical Controls on Arsenic Contamination and Its Health Risks in the Comarca Lagunera Region (Mexico): Implications of the Scientific Evidence for Public Health Policy. *Science of The Total Environment*, 2023, 857, 159347. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159347>.

Marković, J., Jović, M., Smičiklas, I., Šljivić-Ivanović, M., Onjia, A., Trivunac, K., & Popović, A. (2019). Cadmium retention and distribution in contaminated soil: effects and interactions of soil properties, contamination level, aging time and in situ immobilization agents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.001>

Martínez H, E., Fuentes E, J. P., & Acevedo H, E. (2008). Carbono Orgánico y Propiedades del Suelo. *Revista de La Ciencia Del Suelo y Nutrición Vegetal*, 8(1), 68–96. <https://doi.org/10.4067/S0718-27912008000100006>.

Martínez-Toledo, Á., González-Mille, D. J., García-Arreola, M. E., Cruz-Santiago, O., Trejo-Acevedo, A., & Ilizaliturri-Hernández, C. A. (2021). Patterns in utilization of carbon sources in soil microbial communities contaminated with mine solid wastes from San Luis Potosi, Mexico. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111493. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111493>

Martínez-Toledo, Á., Montes-Rocha, A., González-Mille, D. J., Espinosa-Reyes, G., Torres-Dosal, A., Mejia-Saavedra, J. J., & Ilizaliturri-Hernández, C. A. (2017). Evaluation of enzyme activities in long-term polluted soils with mine tailing deposits of San Luis Potosí, México. *Journal of Soils and Sediments*, 17(2), 364–375. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1529-8>.

Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J. A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A. D., Razo-Flores, E., & Villalobos, M. (2013). Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. *Environmental Pollution*, 176, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.025>

Matos-Reyes, M. N., Cervera, M. L., Campos, R. C., & de la Guardia, M. (2010). Total content of As, Sb, Se, Te and Bi in Spanish vegetables, cereals and pulses and

estimation of the contribution of these foods to the Mediterranean daily intake of trace elements. *Food Chemistry*, 122(1), 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.052>.

McLaughlin, M. J., Lambrechts, R. M., Smolders, E., & Smart, M. K. (1998). Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: II. Effects due to sulfate addition to soil. *Plant and Soil*, 202(2), 217–222. <https://doi.org/10.1023/A:1004381413048>.

Medina-Pérez G., Fernández-Luqueño F., Trejo-Tellez L., López-Valdez, F., Pampillón-González L. (2018). Growth and Development of Common Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Var. Pinto Saltillo Exposed to iron, titanium, and zinc oxide nanoparticles in an agricultural soil. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16(2), 1883–1897. https://doi.org/10.15666/aeer/1602_18831897.

Meers, E., Samson, R., Tack, F. M. G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J., & Verloo, M. G. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, 60(3), 385–396. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2006.12.010>.

Meza-Montenegro, M. M., Gandolfi, A. J., Santana-Alcántar, M. E., Klimecki, W. T., Aguilar-Apodaca, M. G., Del Río-Salas, R., De la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Mendivil-Quijada, H., Valencia, M., & Meza-Figueroa, D. (2012). Metals in residential soils and cumulative risk assessment in Yaqui and Mayo agricultural valleys, northern Mexico. *Science of The Total Environment*, 433, 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.083>.

Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., & Ettler, V. (2014). Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 146, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.004>.

Miller, J. N., Miller, J. C. (2002). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* (4th ed., last reprint). Prentice Hall.

Moreno, F. N., Anderson, C. W. N., Stewart, R. B., Robinson, B. H., Ghomshei, M., & Meech, J. A. (2005). Induced plant uptake and transport of mercury in the presence

of sulphur-containing ligands and humic acid. *New Phytologist*, 166(2), 445–454. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2005.01361.x>

Morton-Bermea, O., Jiménez-Galicia, R. G., Castro-Larragoitia, J., Hernández-Álvarez, E., Pérez-Rodríguez, R., García-Arreola, M. E., Gavilán-García, I., & Segovia, N. (2015). Anthropogenic impact of the use of Hg in mining activities in Cedral S.L.P. Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 74(2), 1161–1168. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4102-7>

Muñoz, O., Bastias, J. M., Araya, M., Morales, A., Orellana, C., Rebolledo, R., & Velez, D. (2005). Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a Total Diet Study. *Food and Chemical Toxicology*, 43(11), 1647–1655. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2005.05.006>.

Nagaraju, A., Thejaswi, A., & Aitkenhead-Peterson, J. A. (2017). Fluoride and heavy metal accumulation by vegetation in the fluoride affected area of Talupula, Anantapur district, Andhra Pradesh. *Journal of the Geological Society of India*, 89(1), 27–32. <https://doi.org/10.1007/s12594-017-0555-5>.

Nakahara, T. (1995). Hydride Generation techniques. *Advances in Atomic Spectroscopy*, 139.

NHFPC, (2017). National Health and Family Planning Commission of People's Republic of China, China Food and Drug Administration, Beijing, China. Maximum Levels of Contaminants in Foods in GB 2762-2017. Prepared by Foreign Agricultural Service (FAS, Beijing staff). [Online: Maximum Levels of Contaminants in Foods (usda.gov)]. (In English). [Available: 20/02/2024].

Nigam, N., Yadav, V., Mishra, D., Karak, T., & Khare, P. (2019). Biochar amendment alters the relation between the Pb distribution and biological activities in soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(12), 8595–8606. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02257-y>.

NMX, (2016). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra, *Diario Oficial de la Federación*, 4 de enero de 2017

Norma Oficial Mexicana. NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. En *Diario Oficial*, 31/12/2002, Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.

Norma Oficial Mexicana. NOM-199-SSA1-2000. Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente. En *Diario Oficial*, 18/10/2002, Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.

Obiri-Yeboah A, Nyantakyi EK, Mohammed AR, Yeboah SIIK, Domfeh MK, Abokyi E (2021). Assessing potential health effect of lead and mercury and the impact of illegal mining activities in the Bonsa river, Tarkwa Nsuaem, Ghana. *Science Africa* 13: e00876. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00876>.

Ohls, K., & Bogdian, B. (2016). History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: from the beginning up to its coupling with mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(1), 22–31. <https://doi.org/10.1039/C5JA90043C>

Ohtani, T., Uematsu, N., Yashima, S., & Fukami, M. (2001). Effect of Anions in Simulated Precipitation on the Uptake of Heavy Metals and Aluminum by *Brassica Rapa L.* Grown in Heavy -Metal -Contaminated Sandy Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130(1/4), 751–756. <https://doi.org/10.1023/A:1013893720584>.

Okoro, H. K., & Fatoki, O. S. (2012). A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 01(S1). <https://doi.org/10.4172/scientificreports.181>

Oliveira Mesquita, F., Pedrosa, T. D., Batista, R. O., & de Andrade, E. M. (2021). Translocation factor of heavy metals by elephant grass grown with varying concentrations of landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(32), 43831–43841. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13765-1>

OMS, 2001. *Air Quality Guidelines*, second ed. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, pp. 1–17 (Chapter 6).7.

- OMS, 2005. Mercury in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality.
- OMS, 2017. Acceptability aspects: taste, odour and appearance. In: Sheffer, M. (Ed.), Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth ed. WHO Library Cataloguing-in Publication Data, Switzerland, pp. 219–230.
- OMS, 2018. Arsenic Primer, Guidance on the Investigation & Mitigation of Arsenic Contamination. (Accessed 18 April 2023).
- OMS, 2021. Exposure to Lead: a Major Public Health Concern, second ed. Preventing disease through healthy environments. Exposure to lead: a major public health concern, 2nd edition (who.int). (Accessed 15 May 2022).
- OMS, 2021a. Guideline for the Clinical Management of Exposure to Lead. World Health Organization, Geneva. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Guideline for clinical management of exposure to lead (who.int). (Accessed 18 April 2023).
- OMS, 2021b. Preventing Disease through Healthy Environments. Exposure to Mercury: a Major Public Health Concern, second ed. Exposure to Mercury: a major public health concern, second edition (who.int). (Accessed 18 April 2023).
- Ortiz, D., Castro, L., Turrubiartes, F., Milan, J., Díaz-Barriga, F., & Potosi, S. (1998). Assessment of the exposure to fluoride from drinking water in Durango, Mexico, using a geographic information system. *Fluoride*, 31, No. 4, 183-187.
- Osuna-Martínez, C. C., Armienta, M. A., Bergés-Tiznado, M. E., & Páez-Osuna, F. (2021). Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Science of The Total Environment*, 752, 142062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142062>
- Pandey B, Agrawal M, Singh S (2016). Ecological risk assessment of soil contamination by trace elements around coal mining area. *J Soils Sediments* 16, 159–168. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1173-8>
- Park, S. C., Boyanov, M. I., Kemner, K. M., O’Loughlin, E. J., & Kwon, M. J. (2021). Distribution and speciation of Sb and toxic metal(loid)s near an antimony refinery and their effects on indigenous microorganisms. *Journal of Hazardous Materials*, 403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123625>

- Penner, M. H. (2017). Basic Principles of Spectroscopy (pp. 79–88). https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5_6
- Pérez-Vázquez, F. J., Flores-Ramírez, R., Ochoa-Martínez, A. C., Carrizales-Yáñez, L., Ilizaliturri-Hernández, C. A., Moctezuma-González, J., Pruneda-Álvarez, L. G., Ruiz-Vera, T., Orta-García, S. T., González-Palomo, A. K., & Pérez-Maldonado, I. N. (2016). Human health risks associated with heavy metals in soil in different areas of San Luis Potosí, México. *Human and Ecological Risk Assessment*, 22(2), 323–336. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1064760>
- Piechalak, A., Tomaszewska, B., Baralkiewicz, D., & Malecka, A. (2002). Accumulation and detoxification of lead ions in legumes. *Phytochemistry*, 60(2), 153–162. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00067-5)
- Quináia, S. P., & Rollemberg, M. do C. E. (1997). Selective reduction of arsenic species by hydride generation: atomic absorption spectrometry part 1 - reduction media. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 8(4), 349–356. <https://doi.org/10.1590/S0103-50531997000400006>.
- Quintanilla-Villanueva, G. E., Villanueva-Rodríguez, M., Guzmán-Mar, J. L., Torres-Gaytan, D. E., Hernández-Ramírez, A., Orozco-Rivera, G., & Hinojosa-Reyes, L. (2020). Mobility and speciation of mercury in soils from a mining zone in Villa Hidalgo, SLP, Mexico: A preliminary risk assessment. *Applied Geochemistry*, 122, 104746. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104746>
- Radomirović, M., Ćirović, Ž., Maksin, D., Bakić, T., Lukić, J., Stanković, S., & Onjia, A. (2020). Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil at a Former Painting Industry Facility. *Frontiers in Environmental Science*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.560415>.
- Radu T, Diamond D (2009). Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *J Hazard Mater* 171, 1168–1171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.062>
- Rady, M. M. (2011). Effect of 24-epibrassinolide on growth, yield, antioxidant system and cadmium content of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants under salinity and cadmium stress. *Scientia Horticulturae*, 129(2), 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.03.035>.

Rahman, M. A. T. M. T., Paul, M., Bhoumik, N., Hassan, M., Alam, Md. K., & Aktar, Z. (2020). Heavy metal pollution assessment in the groundwater of the Meghna Ghat industrial area, Bangladesh, by using water pollution indices approach. *Applied Water Science*, 10(8), 186. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01266-4>.

Raj D, Chowdhury A, Maiti SK (2017). Ecological risk assessment of mercury and other heavy metals in soils of coal mining area: A case study from the eastern part of a Jharia coal field, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 23, 767–787. <https://doi.org/10.1080/10807039.2016.1278519>

Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., & Monroy, M. (2004). Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in Mexico. *Water, Air, & Soil Pollution*, 152(1–4), 129–152. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000015350.14520.c1>

Rehman, M., Liu, L., Wang, Q., Saleem, M. H., Bashir, S., Ullah, S., & Peng, D. (2019). Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(18), 18003–18016. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6>.

Rengel, Z. (2015). Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, ahead, 0–0. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162015005000036>.

Restrepo-Sánchez, N. E., Acevedo-Betancourth, L., Henao-Murillo, B., & Peláez-Jaramillo, C. (2015). Remediation effect of compost on soluble mercury transfer in a crop of *Phaseolus vulgaris*. In *Journal of Environmental Sciences (China)* (Vol. 31, pp. 61–67). Chinese Academy of Sciences. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.038>.

Reyes-Toscano, C. A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Cortés-Martínez, R., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Buenrostro-Delgado, O., & Ávila-Olivera, J. A. (2020). Hydrogeochemical Characteristics and Assessment of Drinking Water Quality in the Urban Area of Zamora, Mexico. *Water*, 12(2), 556. <https://doi.org/10.3390/w12020556>.

Rimondi, V., Bardelli, F., Benvenuti, M., Costagliola, P., Gray, J. E., & Lattanzi, P. (2014). Mercury speciation in the Mt. Amiata mining district (Italy): Interplay

between urban activities and mercury contamination. *Chemical Geology*, 380, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.023>.

Rio-Salas del R, Ayala-Ramírez Y, Loredó-Portales R, Romero F, Molina-Freaner F, Minjarez-Osorio C, Pi-Puig T, Ochoa-Landín L (2019). Mineralogy and Geochemistry of Rural Road Dust and Nearby Mine Tailings: A Case of Ignored Pollution Hazard from an Abandoned Mining Site in Semi-arid Zone. *Natural Resources Research* 28(4): 1485–1503. <https://doi.org/10.1007/s11053-019-09472-x>.

Rivera-Rodríguez, D. A., Beltrán-Hernández, R. I., Lucho-Constantino, C. A., Coronel-Olivares, C., Hernández-González, S., Villanueva-Ibáñez, M., Nolasco-Arizmendi, V., & Vázquez-Rodríguez, G. A. (2019). Water quality indices for groundwater impacted by geogenic background and anthropogenic pollution: case study in Hidalgo, Mexico. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(5), 2201–2214. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1852-2>

Robbins, W. B., & Caruso, J. A. (1979). Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. *Analytical Chemistry*, 51(8), 889A-898A. <https://doi.org/10.1021/ac50044a002>

Rodríguez Fuentes, H. y Rodríguez Absi, J. (2010). *Métodos y análisis de suelos y plantas*. Benito Juárez, Mexico: Editorial Trillas.

Rosas-Castor, J. M., Guzmán-Mar, J. L., Alfaro-Barbosa, J. M., Hernández-Ramírez, A., Pérez-Maldonado, I. N., Caballero-Quintero, A., & Hinojosa-Reyes, L. (2014). Evaluation of the transfer of soil arsenic to maize crops in suburban areas of San Luis Potosí, Mexico. *Science of The Total Environment*, 497–498, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.072>

Rosas-Castor, J. M., Guzmán-Mar, J. L., Alfaro-Barbosa, J. M., Hernández-Ramírez, A., Pérez-Maldonado, I. N., Caballero-Quintero, A., & Hinojosa-Reyes, L. (2014). Evaluation of the transfer of soil arsenic to maize crops in suburban areas of San Luis Potosí, Mexico. *Science of The Total Environment*, 497–498, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.072>

Rostami, S., Kamani, H., Shahsavani, S., & Hoseini, M. (2021). Environmental monitoring and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils. *Human*

and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 27(2), 392–404. <https://doi.org/10.1080/10807039.2020.1719030>.

Rouhani, A., Makki, M., Hejman, M., Shirzad, R., & Gusiatin, M. Z. (2023). Risk Assessment and Spatial Distribution of Heavy Metals with an Emphasis on Antimony (Sb) in Urban Soil in Bojnourd, Iran. *Sustainability*, 15(4), 3495. <https://doi.org/10.3390/su15043495>.

Ruíz-Huerta, E. A., de la Garza Varela, A., Gómez-Bernal, J. M., Castillo, F., Avalos-Borja, M., SenGupta, B., & Martínez-Villegas, N. (2017). Arsenic contamination in irrigation water, agricultural soil and maize crop from an abandoned smelter site in Matehuala, Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.041>

Rzętała, M. A. (2016). Cadmium contamination of sediments in the water reservoirs in Silesian Upland (southern Poland). *Journal of Soils and Sediments*, 16(10), 2458–2470. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1477-3>

Saadaoui, W., Gamboa-Rosales, H., Sifuentes-Gallardo, C., Durán-Muñoz, H., Abrougui, K., Mohammadi, A., & Tarchoun, N. (2022). Effects of Lead, Copper and Cadmium on Bioaccumulation and Translocation Factors and Biosynthesis of Photosynthetic Pigments in *Vicia faba* L. (Broad Beans) at Different Stages of Growth. *Applied Sciences*, 12(18), 8941. <https://doi.org/10.3390/app12188941>

SADR, 2023. Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. [Online: Estima Agricultura crecimiento de 11.4% de la producción de frijol en 2021; mantiene tendencia al alza | Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural | Gobierno | gov.mx (www.gob.mx)]. [Avaible: 08/12/2023].

SAGARPA, 2017. Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación. Planeación agrícola nacional 2017-2030. [Online: B_sico-Frijol.pdf (www.gob.mx)]. [Avaible: 19/02/2024].

Saha, A., Gupta, B. Sen, Patidar, S, Martínez-Villegas, N (2022). Evaluation of Potential Ecological Risk Index of Toxic Metals Contamination in the Soils, in: IOGAG 2022. MDPI, Basel Switzerland, p. 59. <https://doi.org/10.3390/IOGAG2022-12214>

- Sahuquillo A, Rauret G, Bianchi M, Rehnert A, Muntau H (2003). Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375(4): 578–583. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1732-x>
- Samiee, F., Leili, M., Faradmali, J., Torkshavand, Z., & Asadi, G. (2019). Exposure to arsenic through breast milk from mothers exposed to high levels of arsenic in drinking water: Infant risk assessment. *Food Control*, 106, 106669. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.05.034>
- Sasi, G. S., Helal, N. M., & El-Araby, M. M. (2019). Responses of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants to treatment with industrial ceramic-waste water sludge. *Egyptian Journal of Botany*, 59(2), 375–385. <https://doi.org/10.21608/ejbo.2019.5725.1229>.
- Sato Y., Ishihara M., Fukuda K., Nakamura S., Murakami K., Fujita M., Yokoe H (2018). Behavior of Nitrate-Nitrogen and Nitrite-Nitrogen in Drinking Water. *Biocontrol Science*, 23(3), 139–143. <https://doi.org/10.4265/bio.23.139>.
- Schlemmer, G., & Welz, B. (1986). Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 41(11), 1157–1165. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(86\)80175-6](https://doi.org/10.1016/0584-8547(86)80175-6)
- Schumacher, B. (2002). Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) In Soils and Sediments. Ecological Risk Assessment Support Center Office of Research and Development.
- SEMARNAT, (2007). NOM-147-SEMARNAT/SSA1: Norma Oficial Mexicana: Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio, p. 86. Mexico. En Diario Oficial, 02/03/2007, Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.
- SEMARNAT, 2007. NOM-147-SEMARNAT/SSA1: Norma Oficial Mexicana: Que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio,

- níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. México, p. 86. En: Diario Oficial, 02/03/2007. Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.
- SEMARNAT, 2021. NOM-001-SEMARNAT-2021: Norma Oficial Mexicana: Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. En Diario Oficial, 11/03/2022, Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.
- Shams, M., Tavakkoli Nezhad, N., Dehghan, A., Alidadi, H., Paydar, M., Mohammadi, A. A., & Zarei, A. (2020). Heavy metals exposure, carcinogenic and non-carcinogenic human health risks assessment of groundwater around mines in Joghatai, Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(8), 1884–1899. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1743835>
- Shao, J. F., Yamaji, N., Shen, R. F., & Ma, J. F. (2017). The Key to Mn Homeostasis in Plants: Regulation of Mn Transporters. *Trends in Plant Science*, 22(3), 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.12.005>.
- Shi, G., Lu, H., Liu, H., Lou, L., Zhang, P., Song, G., Zhou, H., & Ma, H. (2020). Sulfate application decreases translocation of arsenic and cadmium within wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. *Science of The Total Environment*, 713, 136665. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136665>.
- Simeonova, T., Benkova, M., & Nenova, L. (2018). Chemical Composition of Soil Solutions of Technosols from a Coal Mine Region in South-Eastern Europe .
- Singh UK, Ramanathan AL, Subramanian V (2018). Groundwater chemistry and human health risk assessment in the mining region of East Singhbhum, Jharkhand, India. *Chemosphere* 204: 501–513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.060>.
- Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2015). *Fundamentos De Química Analítica*. 9a. ed., México D.F.: Cengage Learning., 2015
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, Stanley R. Crouch. (2018). *Principios de análisis instrumental*. 7a. ed., México D.F.: Cengage Learning, ISBN: 978-1-305-57721-3. pp 207-224

- Slavin, W. (1994). Chapter 3 Graphite furnace AAS (pp. 53–85). [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(08\)70145-8](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(08)70145-8)
- Slavin, W., Manning, D. C., & Carnrick, G. R. (1989). Quality-assurance procedures for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 36(1–2), 171–178. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(89\)80092-X](https://doi.org/10.1016/0039-9140(89)80092-X)
- SSA, 2015. NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. En *Diario Oficial*, 22/12/2015, Secretaria de Salud.
- SSA, 2021. In: Secretaría de Salud, Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos (Ed.), NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. En *Diario Oficial*, 02/05/2022, Secretaria de Salud.
- Sturgeon, R. (2007). Vapor generation for atomic spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(4), 733–734. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1145-y>
- Sungur A, Soylak M, Ozcan H (2014). Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation & Bioavailability* 26(4), 219–230. <https://doi.org/10.3184/095422914X14147781158674>.
- Sutherland, R. A. (2010). BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*, 680(1–2), 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.016>
- Tefera, W., Tang, L., Lu, L., Xie, R., Seifu, W., & Tian, S. (2021). Rice cultivars significantly mitigate cadmium accumulation in grains and its bioaccessibility and toxicity in human HL-7702 cells. *Environmental Pollution*, 272, 116020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116020>
- Thor, K. (2019). Calcium—Nutrient and Messenger. *Frontiers in Plant Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00440>.
- Tomiyasu T, Kodamatani H, Imura R, Matsuyama A, Miyamoto J, Akagi H, Kocman D, Kotnik J, Fajon V, Horvat M (2017). The dynamics of mercury near Idrija mercury mine, Slovenia: Horizontal and vertical distributions of total, methyl, and ethyl

mercury concentrations in soils. *Chemosphere* 184: 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.123>.

Tong S, Li H, Tudi M, Yuan X, Yang L (2021). Comparison of characteristics, water quality and health risk assessment of trace elements in surface water and groundwater in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 219: 112283. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112283>

Torres-Martínez, J. A., Mora, A., Knappett, P. S. K., Ornelas-Soto, N., & Mahlknecht, J. (2020). Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model. *Water Research*, 182, 115962. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115962>.

Touchstone, J. C. (1993). History of Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography*, 16(8), 1647–1665. <https://doi.org/10.1080/10826079308021679>

Urwat, U., Zargar, S. M., Manzoor, M., Ahmad, S. M., Ganai, N. A., Murtaza, I., Khan, I., & Nehvi, F. A. (2019). Morphological and biochemical responses of *Phaseolus vulgaris* L. to mineral stress under in vitro conditions. *Vegetos*, 32(3), 431–438. <https://doi.org/10.1007/s42535-019-00051-2>.

USEPA, 1986. Final Draft for the Drinking Water 7 Criteria Document on Cadmium. Office of Drinking Water, Washington, D.C. EPA PB89-192140.

USEPA, 1996. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. USEPA Rep. 540. US Gov. Print. Office, Washington, DC. R-95/128.

USEPA, 2001a. Drinking Water Arsenic Rule History. Drinking Water Arsenic Rule History | US EPA. (Accessed 25 April 2022).

USEPA, 2001b. Eastern Research Group, Inc. Lead Safe Yards: Developing and Implementing a Monitoring, Assessment, and Outreach Program for Your Community. EPA/625/R-00/012z. NTIS PB2001-108720), 2001.

USEPA, 2004. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final. In, edited by Office of Superfund Remediation and Technology Innovation US Environmental Protection Agency. Washington DC, USA.

- USEPA, 2020. Basic information about lead in drinking water. Basic Information about Lead in Drinking Water | US EPA.
- Vandecasteele C., Block, C.B. (1997). Modern Methods for Trace Element Determination.
- Vargas, G., Verdejo, J., Rivera, A., Suárez, D., Youlton, C., Celis-Diez, J. L., Le Bissonnais, Y., Dovletyarova, E. A., & Neaman, A. (2019). The effect of four calcium-based amendments on soil aggregate stability of two sandy topsoils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 182(2), 159–166. <https://doi.org/10.1002/jpln.201700562>.
- Vishnoi, N., Dixit, S., Sharma, Y., & Singh, D. P. (2018). Arsenic occurrence in groundwater and soil of Uttar Pradesh, India and its phytotoxic impact on crop plants. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 4, 338–346. <https://doi.org/10.26479/2018.0402.26>.
- Wahsha M, Maleci L, Bini C (2019). The impact of former mining activity on soils and plants in the vicinity of an old mercury mine (Vallalta, Belluno, NE Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 19(2): 171–175. <https://doi.org/10.1144/geochem2018-040>.
- Wang Z, Guo H, Xiu W, Wang J, Shen M (2018). High arsenic groundwater in the Guide basin, northwestern China: Distribution and genesis mechanisms. *Science of the Total Environment*, 640–641, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.255>.
- Webster, S. H. (1947). The development of the Marsh test for arsenic. *Journal of Chemical Education*, 24(10), 487. <https://doi.org/10.1021/ed024p487>
- Weil, H., & Williams, T. I. (1951). Early History of Chromatography. *Nature*, 167(4257), 906–907. <https://doi.org/10.1038/167906b0>
- Welikala, D., Robinson, B. H., Moltchanova, E., Hartland, A., & Lehto, N. J. (2021). Soil cadmium mobilisation by dissolved organic matter from soil amendments. *Chemosphere*, 271, 129536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129536>.
- Welz B., Vale, M.G R., Vale S, R. (2004). *Analytical Instrumentation Handbook*. Chapter: 04 Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques. 3a. Ed. Pp 75-124.

- Welz, B. (2005). High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(1), 69–71. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2891-8>.
- Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., & Vale, M. G. R. (2003). High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: what can we expect? *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(2), 220–229. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200007>
- Welz, B., Borges, D. L. G., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., & Heitmann, U. (2007). High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(9), 873–883. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.009>.
- Welz, B., Vale, M. G. R., Pereira, É. R., Castilho, I. N. B., & Dessuy, M. B. (2014). Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140053>
- Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed.; Welz, B., Sperling, M., Eds.; Wiley: Weinheim, Germany, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527611690>.
- WHO (2011). Evaluation of certain contaminants in food. Seventy second report of the Joint FOA/WHO expert committee on food additives, WHO technical report series No. 959. World Health Organization, Geneva.
- Winefordner, J. D., & Vickers, T. J. (1964). Atomic Fluorescence Spectroscopy as a Means of Chemical Analysis. *Analytical Chemistry*, 36(1), 161–165. <https://doi.org/10.1021/ac60207a052>
- Wu J, Teng Y, Lu S, Wang Y, Jiao X (2014). Evaluation of Soil Contamination Indices in a Mining Area of Jiangxi, China. *PLoS One* 9(11): e112917. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0112917>.
- Wu, F., Fu, Z., Liu, B., Mo, C., Chen, B., Corns, W., & Liao, H. (2011). Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area. *Science of The Total Environment*, 409(18), 3344–3351. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.033>.

Wurl, J., Imaz Lamadrid, M., Mendez-Rodriguez, L., & Acosta Vargas, B. (2018). Arsenic Concentration in the Surface Water of a Former Mining Area: The La Junta Creek, Baja California Sur, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(3), 437. <https://doi.org/10.3390/ijerph15030437>.

Xian, X., & In Shokohifard, G. (1989). Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 45(3–4). <https://doi.org/10.1007/BF00283457>

Xu DM, Yan B, Chen T, Lei C, Lin HZ, Xiao XM (2017). Contaminant characteristics and environmental risk assessment of heavy metals in the paddy soils from lead (Pb)-zinc (Zn) mining areas in Guangdong Province, South China. *Environmental Science and Pollution Research* 24(31): 24387–24399. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0052-9>.

Xu X, Chen C, Wang P, Kretzschmar R, Zhao F-J (2017). Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides. *Environmental Pollution* 231: 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.084>.

Yu, H., Li, J., & Luan, Y. (2018). Meta-analysis of soil mercury accumulation by vegetables. *Scientific Reports*, 8(1), 1261. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19519-3>.

Yu, S., Pan, X.-D., & Han, J.-L. (2023). Toxic Elements in Beans from Zhejiang, Southeast China: Distribution and Probabilistic Health Risk Assessment. *Foods*, 12(17), 3300. <https://doi.org/10.3390/foods12173300>.

Zakaria, Z., Zulkafflee, N. S., Mohd Redzuan, N. A., Selamat, J., Ismail, M. R., Praveena, S. M., Tóth, G., & Abdull Razis, A. F. (2021). Understanding Potential Heavy Metal Contamination, Absorption, Translocation and Accumulation in Rice and Human Health Risks. *Plants*, 10(6), 1070. <https://doi.org/10.3390/plants10061070>

Zerizghi, T., Guo, Q., Tian, L., Wei, R., & Zhao, C. (2022). An integrated approach to quantify ecological and human health risks of soil heavy metal contamination around coal mining area. *Science of The Total Environment*, 814, 152653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152653>Zerizghi, T.; Guo, Q.; Tian, L.; Wei, R.; Zhao, C. An Integrated Approach to Quantify Ecological and Human Health Risks of

Soil Heavy Metal Contamination around Coal Mining Area. *Science of The Total Environment*, 2022, 814, 152653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152653>.

Zhang, J., Li, H., Zhou, Y., Dou, L., Cai, L., Mo, L., & You, J. (2018). Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, 235, 710–719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.106>.

Zhuang, P., McBride, M. B., Xia, H., Li, N., & Li, Z. (2009). Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of The Total Environment*, 407(5), 1551–1561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.061>

Zimmerman, A. J., & Weindorf, D. C. (2010). Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2010/387803>.

Zmozinski, A. V., Llorente-Mirandes, T., Damin, I. C. F., López-Sánchez, J. F., Vale, M. G. R., Welz, B., & Silva, M. M. (2015). Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry—A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood. *Talanta*, 134, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.009>

Zoroddu, M. A., Aaseth, J., Crisponi, G., Medici, S., Peana, M., & Nurchi, V. M. (2019). The essential metals for humans: a brief overview. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 195, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.03.013>.

11. Anexos

Anexo 1

Tabla A1: Clasificación general de los métodos cromatográficos en columna

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio químico
Cromatografía de gases	Gas-líquido	Líquido adsorbido o enlazado a una superficie sólida	Partición entre un gas y un líquido
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía líquida	Líquido-líquido o partición	Líquido adsorbido o enlazado a una superficie sólida	Interacción o partición entre líquidos inmiscibles
	Líquido-sólido o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
Cromatografía de fluidos supercríticos	Exclusión molecular	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico	Partición/tamizado
	Afinidad	Líquido grupo específico enlazado a una superficie sólida	Partición entre una superficie líquida y un líquido móvil
		Especies químicas orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Partición entre un fluido supercrítico y una superficie enlazada

Anexo 2

Materiales, equipos y reactivos

1. Refrigerador para almacenamiento de muestras.
2. Tubos de polipropileno de 15 y 50 mL.
3. Agua ultrapura, conductividad: 18.2 MΩ cm, purificada con Sistema Milli Q.
4. Filtros de acetato de celulosa de 0.45μm, Phenex RC.
5. Balanza analítica, Ohaus, modelo Pioneer.
6. Equipo medidor multiparámetro de campo, Thermo Scientific, modelo OrionStar A329.
7. Micropipeta, Accumax, JL 233260, volumen 100-1000 μL.
8. Micropipeta, Accumax, KA 234342, volumen 20-200 μL.
9. Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Varian, modelo SpectrAA 220FS.
10. Cromatógrafo de intercambio iónico, Thermo Scientific, modelo Dionex ICS-1100.
11. Espectrofotómetro de fluorescencia atómica acoplado a generador de vapor, Rayleigh, Varian, modelo AF-640A.
12. Espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, Perkin Elmer, modelo Optima 4300 DV.
13. Espectrómetro de absorción atómica de alta resolución con fuente continua en horno de grafito, modelo contraAA 700 (Analytik Jena AG, Alemania).
14. Sistema de muestreo sólido manual SSA 6 de Analytik Jena.
15. Espectrómetro de absorción atómica con generación de hidruro, modelo AAS Zeenit 650P (Analytik Jena AG, Alemania).

16. Analizador directo de mercurio, modelo DMA-80 *evo* (Milestone, Sorisole, Italia).
17. M2P microbalanza (Sartorius, Göttingen, Alemania).
18. SRM 1573a (tomato leaves, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, US)
19. SRM 1515 (apple leaves, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, US).
20. Horno de microondas (Multiwave, Anton Paar, Graz, Austria).
21. Potenciómetro Thermo Scientific Orion Star A214.
22. Baño termostático con agitación recíproca, Thermo Scientific, modelo Precision.
23. Potenciómetro Thermo Scientific Orion Star A214.
24. Equipo medidor multiparámetro, YSI Incorporated, modelo 556 MPS.
25. Analizador de carbono orgánico total por combustión catalítica, marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH, con automuestreador, marca Shimadzu, 30 modelo ASI-V.
26. Material de referencia certificado, Metals in Soil, PriorityPollutn TTM, WatersTM / ERA, Lote: D069-54.
27. Sandy Loam Soil (CRM027).
28. Material de referencia certificado para agua subterránea BCR-610.
29. NaF, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$.
30. KCl, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$.
31. KNO₃, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$.
32. NaHPO₄, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$.
33. Na₂SO₄, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$.
34. K₂Sb₂(C₄H₂O₆)₂, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$.

35. HCl, Fischer Scientific, concentrado al 34-37%, grado análisis de trazas.
36. HF, Fisher Scientific, concentrado al 47-51%, grado análisis de trazas.
37. HNO₃, Fischer Scientific, concentrado al 67-70%, grado análisis de trazas.
38. NaBH₄, Sigma-Aldrich, ≥99%.
39. KI, Sigma-Aldrich, ≥99%.
40. C₆H₈O₆, Sigma-Aldrich, 99%.
41. Na₂CO₃, Sigma-Aldrich, ≥99%.
42. NaHCO₃, Sigma-Aldrich, ≥99%.
43. C₂H₄O₂, J.T. Baker, ≥99.7%.
44. NH₂OH.HCl, Sigma-Aldrich, 98%.
45. H₂O₂, Jalmek, 30%.
46. NaOH, Sigma-Aldrich, ≥98%.
47. H₃PO₄, Sigma-Aldrich, 85%.
48. C₈H₅O₄K, Sigam-Aldrich, ≥99%.
49. Gas acetileno, AOC, 99.6%.
50. Gas argón, AOC, 99%.
51. Estándar de As de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
52. Estándar de Ca de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
53. Estándar de Cd de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
54. Estándar de Cu de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.

55. Estándar de Fe de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
56. Estándar de Hg de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
57. Estándar de Mg de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
58. Estándar de Mn de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
59. Estándar de Pb de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
60. Estándar de Zn de 1000 mg L⁻¹ para absorción atómica, Agilent Technologies.
61. Lámpara de cátodo hueco de As, marca Photron, modelo P803SU.
62. Lámpara de cátodo hueco de Cd, marca Photron, modelo P808.
63. Lámpara de cátodo hueco de Ca, marca Photron, modelo P808.
64. Lámpara de cátodo hueco de Cu, marca Photron, modelo P814.
65. Lámpara de cátodo hueco de Fe marca Photron, modelo P826.
66. Lámpara de cátodo hueco de Mg, marca Visimax, modelo 62968-02.
67. Lámpara de cátodo hueco de Mn marca Photron, modelo P832.
68. Lámpara de cátodo hueco de Pb, marca Photron, modelo P867.
69. Lámpara de cátodo Hueco de Zn, marca Photron, modelo P867.

Anexo 3**Tabla A2:** Parámetros instrumentales para a determinación de As and Hg utilizando HG-AFS and CV-AFS, respectivamente.

AFS	Analito	
	As	Hg
Parámetro		
Longitud de onda (λ , nm)	193.7	253.7
Corriente (i, mA)	100	40
Gas acarreador (L min ⁻¹)	800	600
Gas auxiliar	300	300
Voltaje (V)	290	270
Temperatura de atomización (°C)	400	300
Tiempo de lectura (s)	22	21
Tiempo de retardo (s)	2	3
Réplicas	3	3

Anexo 4**Tabla A3:** Parámetros instrumentales para a determinación de Cd, Pb y Sb por ICP OES.

Parámetro	Cd	Pb	Sb
Longitud de onda (λ , nm)	228.8	217.0	206.3
Flujo de argón (L min ⁻¹)	15	15	15
Flujo gas auxiliar (L min ⁻¹)	0.8	0.8	0.8
Nebulizador	0.8	0.8	0.8
Potencia (W)	1300	1300	1300
Réplicas	3	3	3

Anexo 5

Tabla A4: Programa de calentamiento para determinación de Cd y Pb en suelo agrícola y las partes de la planta de frijol.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tiempo (s)	Flujo de gas (L min⁻¹)
Secado 1	90 ^a , 110 ^b	3 ^a , 10 ^b	20 ^a , 10 ^b	2
Secado 2	110 ^a , 130 ^b	5 ^a , 5 ^b	10	2
Pirólisis	800 ^a , 1300 ^b	300 ^a , 100 ^b	10	2
Atomización	1500 ^a , 2200 ^b	3000	9 ^a , 4 ^b	0.1 ^a , 0 ^b
Limpieza	2500	1000 ^a , 500 ^b	4 ^a , 5 ^b	2

^aCd, ^bPb by HR-CS GF AAS.

Anexo 6:**Tabla A5:** Programa de calentamiento del horno de grafito para HG-GF AAS para la determinación de Sb en muestras de suelo agrícola.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tiempo (s)	Flujo de gas (L min⁻¹)
Preacondicionamiento, inserción de capilar	250	300	10	0.1
Captura de Hidruros	250	0	30	0
Pirólisis	1000	500	7	0
Atomización	2200	1000	5	0
Limpieza	2250	1000	5	2.0

Anexo 7

Tabla A6: Programa de calentamiento del horno de grafito para la deposición de iridio en la plataforma de grafito.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tiempo (s)
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1100	300	25
5	2100	500	15

Anexo 8**Tabla A7:** Parámetros instrumentales FAAS.

Parámetro	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn
Longitud de onda (λ , nm)	422.7	324.8	248.3	285.2	279.5	213.9
Corriente de lámpara (i, mA)	4	4	5	4	5	5
Caudal de aire (L min ⁻¹)	13.5	14	14	14	14	14
Caudal de acetileno (L min ⁻¹)	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Tiempo de medida (s)	5	5	5	5	5	5
Réplicas	3	3	3	3	3	3
Rango de calibración (mg L ⁻¹)	0.5-5	0.5-5	0.5-5	0.1-1	0.5-5	0.5-5

Anexo 9

Tabla A8: Condiciones instrumentales para la determinación de aniones por cromatografía de intercambio iónico.

Parámetro	Condición
Fase móvil (mM)	4.5 Na ₂ CO ₃ / 0.8 NaHCO ₃ , pH 10.65
Caudal (mL min ⁻¹)	1
Detector	Conductividad
Columna	Dionex IonPac™ AS23, amina cuaternaria, 4 x 250 mm
Supresor	Dionex ASRS™ 300 4mm
Voltaje (mA)	25
Temperatura (°C)	25
Volumen de inyección (μL)	25
Tiempo de análisis (min)	27

Anexo 10

Tabla A9: Parámetros, unidades y valores utilizados en la evaluación de riesgo.

*AT (Adultos), *AT (Niños): riesgo no cancerígeno; *AT (Adultos y Niños): riesgo cancerígeno

Parámetro	Unidades	Valores
C	mg L ⁻¹ para agua; mg kg ⁻¹ para suelo	-
IR _w (Adultos)	L día ⁻¹	2
IR _w (Niños)	L día ⁻¹	0.64
IR _s	mg día ⁻¹	100
ED (Adultos)	años	30
ED (Niños)	años	6
EF	días años ⁻¹	365
BW (Adultos)	kg	70
BW (Niños)	kg	30
*AT (Adultos)	días	10950
*AT (Niños)	días	2190
*AT (Adultos y Niños)	días	25550
CF	kg mg ⁻¹	1.00E-06
PM10	mg m ⁻³	0.15
DAIR	m ³ día	14.5
PIAF	-	0.75
FSPO	-	0.5
SA	cm ²	5408
AF	mg cm ⁻²	0.2
ABS	-	1.00E-03
FE	-	0.61
RfD	mg (kg día) ⁻¹	As y Hg: 3E-04; Pb y Sb: 4E-04; Cd: 5E-04
CSF	mg (kg día) ⁻¹	As: 1.5; Cd: 6.1; Pb: 8.5

Anexo 11

Tabla A10: Figuras de mérito analítico para determinación de As, Cd, Hg, Pb y Sb para el agua y suelo agrícola.

Parámetro	Analito				
	As	Cd	Hg	Pb	Sb
Ecuación de regresión lineal	$y = 7.02 x + 5.164^a$; $y = 83.57 x + 124.5^b$;	$y = 10.1 x - 41.35^a$; $y = 0.00258 x + 0.005738^b$	$y = 5924 x - 1175^a$; $y = 3697 x - 667.9^b$	$y = 0.571 x - 6.624^a$; $y = 0.314 x - 0.00692^b$;	$y = 1.30 x - 7.877^a$; $y = 0.00175x - 0.00204^b$
Rango Lineal	1.00 -200 ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a , 0.500-200 ^b ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	50.0 - 500a ($\mu\text{g L}^{-1}$); 10 - 100b (pg)	1.00 - 5.00 ^{a,b} ($\mu\text{g L}^{-1}$; $\mu\text{g kg}^{-1}$)	50.0 - 500 ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a ; 0.1 - 3.0 (ng) ^b	50.0 – 500 ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a ; 9.5 - 69 (ng) ^b
R ²	0.9997 ^a ; 0.9990 ^b	0.9997 ^a ; 0.9944 ^b	0.9997 ^a ; 0.9983 ^b	0.9988 ^a ; 0.9977 ^b	0.9992 ^a ; 0.9975 ^b
m _o	-	1.7 pg ^b	-	14pg ^b	2.5 ng ^b

^aagua, ^bsuelo. As: HG-AFS^{a,b}; Cd, Pb y Sb: ICP OES^a; Cd y Pb: HR-CS GF AAS^b; Hg: CV-AFS^{a,b}; Sb: HG-AAS^{a,b}. LOD y LOQ presentados en la **Tabla**

3.

Anexo 12:

Tabla A11: Parámetros analíticos para la determinación de aniones por cromatografía de intercambio iónico en el agua y suelo.

Analito	Ecuación de la recta	R²
F⁻	$y = 0.319 x - 0.071$	0.9983
Cl⁻	$y = 0.181 x - 0.018$	0.9995
NO₃⁻	$y = 0.115 x + 0.027$	0.9993
SO₄²⁻	$y = 0.123 x + 0.031$	0.9991
PO₄³⁻	$y = 0.0564 x - 0.007$	0.9993
Ca	$y = 0.0674 x - 0.010$	0.9998
Cu	$y = 0.0476 x - 0.002$	0.9971
Fe	$y = 0.0311 x - 0.002$	0.9997
Mg	$y = 0.778 x - 0.003$	0.9998
Mn	$y = 0.102 x + 0.009$	0.9987
Zn	$y = 0.0627 x + 0.094$	0.9966

Las curvas de calibración fueron obtenidas a partir de la medición de 7 estándares dentro de un rango de 0.5 a 20 mg L⁻¹.

Anexo 13

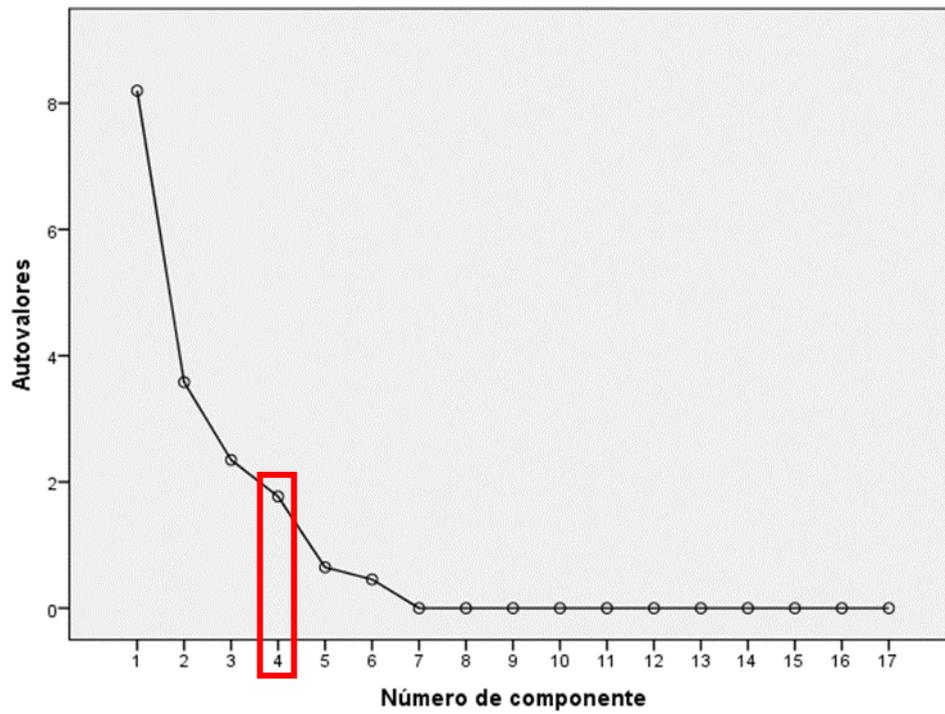


Figura A1: Gráfico de sedimentación de los componentes en el Análisis de Componente Principal. *El rectángulo en rojo, en el gráfico de sedimentación, señala la cantidad de componentes principales seleccionados - autovalores superiores a 1.

Anexo 14

Tabla A12: Correlaciones de Pearson de metales y metaloides y parámetros fisicoquímicos seleccionados en suelos agrícolas.

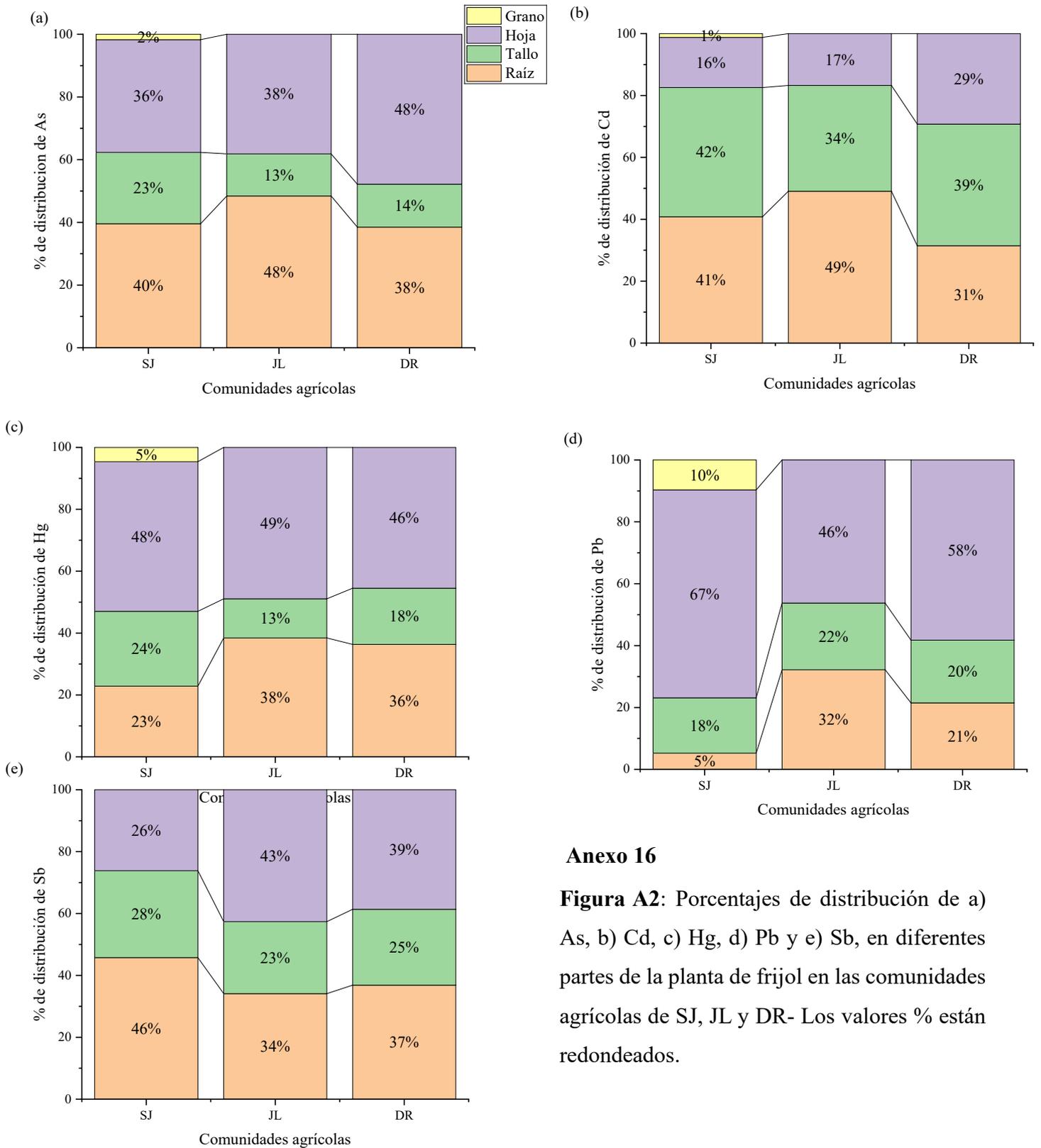
Matriz de correlaciones^a

	As	Hg	Sb	TOC	SO ₄ ²⁻	F1F2 Pb	F1F2 Hg	F1F2 Cd	F1F2 Sb	pH	F1F2 As	NO ₃ ⁻	Ca	Pb	Fe	Mn	Cd
As	1.000	-.206	.201	-.647	-.422	-.459	-.690	-.486	.146	.504	.608	-.597	.478	.206	.322	.428	-.703
Hg	-.206	1.000	-.520	-.321	-.358	-.220	-.329	-.567	-.117	.478	-.128	-.413	.383	-.292	-.683	-.618	-.119
Sb	.201	-.520	1.000	.088	.246	-.013	.088	.086	.743	-.345	-.140	.159	.048	.002	.142	.133	.022
TOC	-.647	-.321	.088	1.000	.903	.422	.996	.928	.243	-.912	-.640	.988	-.676	-.311	-.062	-.209	.904
SO ₄ ²⁻	-.422	-.358	.246	.903	1.000	.343	.894	.784	.341	-.822	-.788	.940	-.480	-.325	-.210	-.181	.732
F1F2Pb	-.459	-.220	-.013	.422	.343	1.000	.480	.338	-.034	-.593	-.301	.466	-.862	.665	-.290	.503	.094
F1F2Hg	-.690	-.329	.088	.996	.894	.480	1.000	.921	.202	-.915	-.657	.989	-.704	-.256	-.074	-.177	.887
F1F2Cd	-.486	-.567	.086	.928	.784	.338	.921	1.000	.115	-.859	-.359	.923	-.686	-.218	.305	-.004	.841
F1F2Sb	.146	-.117	.743	.243	.341	-.034	.202	.115	1.000	-.462	-.207	.237	-.064	-.232	-.181	-.148	.217
pH	.504	.478	-.345	-.912	-.822	-.593	-.915	-.859	-.462	1.000	.497	-.920	.806	.031	.016	-.068	-.732
F1F2As	.608	-.128	-.140	-.640	-.788	-.301	-.657	-.359	-.207	.497	1.000	-.670	.176	.374	.654	.476	-.549
NO ₃ ⁻	-.597	-.413	.159	.988	.940	.466	.989	.923	.237	-.920	-.670	1.000	-.678	-.238	-.055	-.118	.844
Ca	.478	.383	.048	-.676	-.480	-.862	-.704	-.686	-.064	.806	.176	-.678	1.000	-.433	-.018	-.423	-.422
Pb	.206	-.292	.002	-.311	-.325	.665	-.256	-.218	-.232	.031	.374	-.238	-.433	1.000	.073	.898	-.611
Fe	.322	-.683	.142	-.062	-.210	-.290	-.074	.305	-.181	.016	.654	-.055	-.018	.073	1.000	.387	.020
Mn	.428	-.618	.133	-.209	-.181	.503	-.177	-.004	-.148	-.068	.476	-.118	-.423	.898	.387	1.000	-.525
Cd	-.703	-.119	.022	.904	.732	.094	.887	.841	.217	-.732	-.549	.844	-.422	-.611	.020	-.525	1.000

Correlación

a. Esta matriz no es definida positiva.

Anexo 15



Anexo 16

Figura A2: Porcentajes de distribución de a) As, b) Cd, c) Hg, d) Pb y e) Sb, en diferentes partes de la planta de frijol en las comunidades agrícolas de SJ, JL y DR- Los valores % están redondeados.

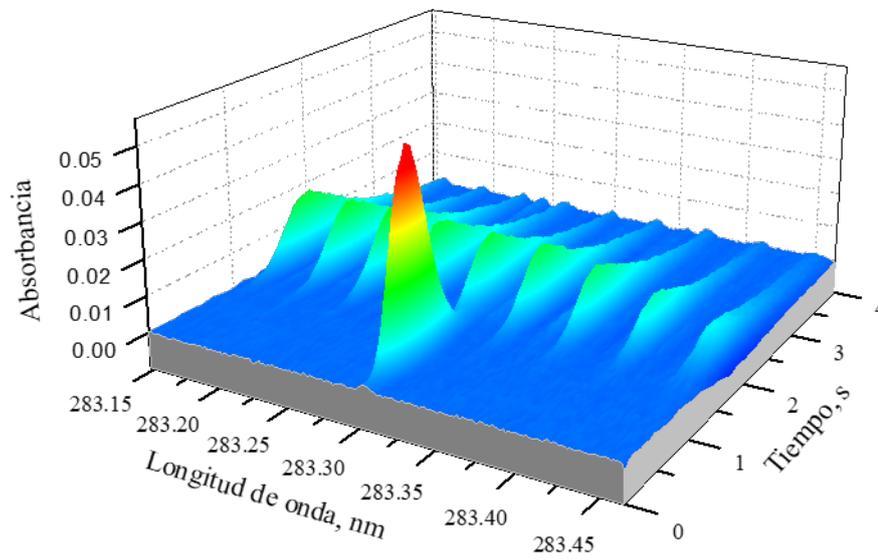


Figura A3: Espectro resuelto en tiempo de Pb en las cercanías de la línea de 283 nm, con interferencia espectral de SiO.

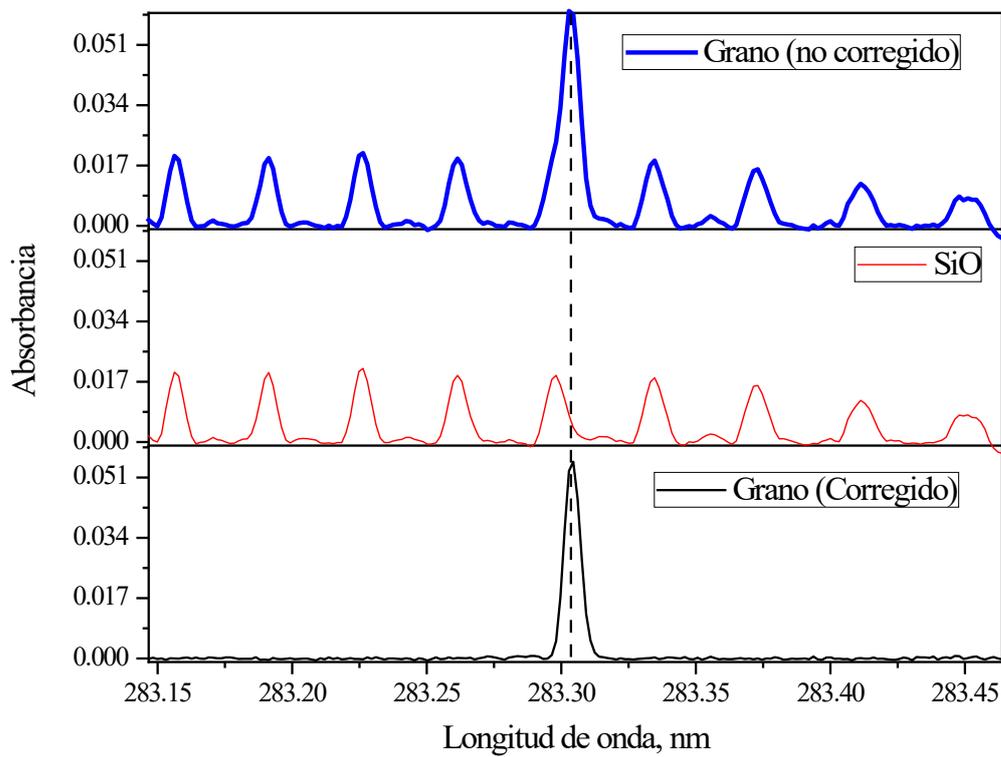


Figura A4: Interferencia espectral sobre la señal analítica de Pb debido a la molécula diatómica SiO. Se presenta un espectro de absorbancia resuelto en longitud de onda que incluye: (a) la muestra de grano, (b) el espectro de referencia de SiO, y (c) el espectro corregido de la muestra de grano.

Anexo 18

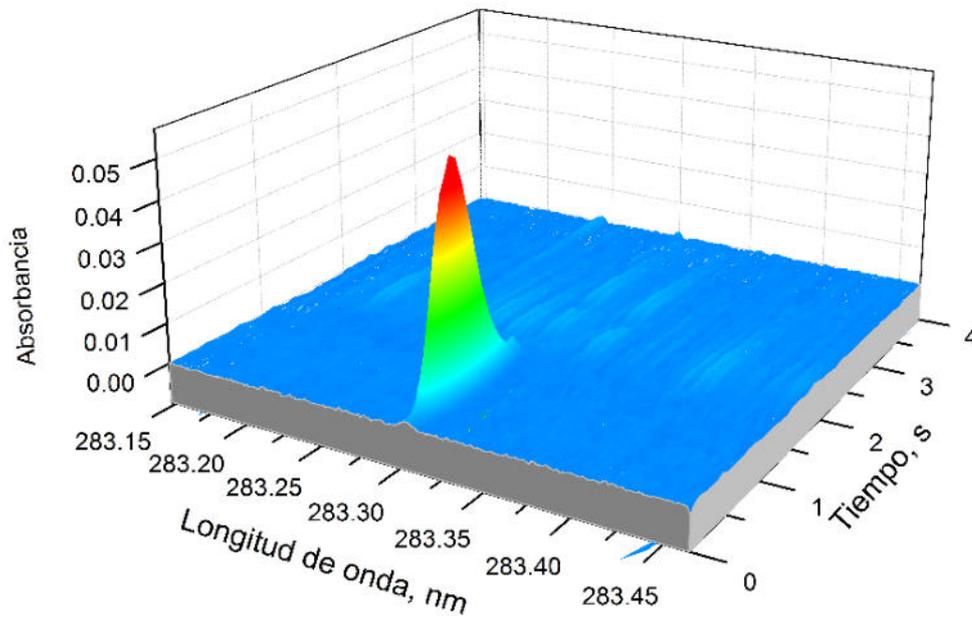


Figura A5: Espectro resuelto en tiempo de Pb en las proximidades de la línea de 283 nm, sin interferencia espectral de SiO.

Anexo 19

Tabla A13: Riesgo no cancerígeno adultos

		Categoría	Comunidades							
SUELO	ADULTOS		DR-1	DR-2	JL	CR	TP	ES	SP	SJ
ADD	Inhalación	As	1.5E-07	1.5E-07	1.4E-07	2.8E-07	2.1E-07	1.2E-07	8.9E-08	4.4E-09
		Cd	5.0E-09	5.0E-09	4.0E-09	4.3E-09	4.8E-09	4.7E-09	4.9E-09	6.4E-09
		Hg	1.9E-08	1.9E-08	8.6E-09	2.4E-09	1.7E-09	2.6E-09	2.7E-08	1.3E-09
		Pb	2.5E-07	2.5E-07	4.9E-07	3.0E-07	3.3E-07	3.0E-07	2.4E-07	2.6E-07
		Sb	3.0E-08	3.0E-08	2.4E-08	2.8E-08	2.2E-08	3.0E-08	1.6E-08	2.6E-08
	Contacto dérmico	As	1.2E-07	1.2E-07	1.1E-07	2.3E-07	1.7E-07	9.8E-08	7.2E-08	3.6E-09
		Cd	4.0E-09	4.0E-09	3.2E-09	3.5E-09	3.9E-09	3.8E-09	3.9E-09	5.2E-09
		Hg	1.5E-08	1.5E-08	7.0E-09	1.9E-09	1.4E-09	2.1E-09	2.2E-08	1.0E-09
		Pb	2.0E-07	2.0E-07	3.9E-07	2.4E-07	2.7E-07	2.4E-07	2.0E-07	2.1E-07
		Sb	2.4E-08	2.4E-08	2.0E-08	2.3E-08	1.8E-08	2.4E-08	1.3E-08	2.1E-08
	Ingesta	As	1.9E-05	1.9E-05	1.7E-05	3.5E-05	2.6E-05	1.5E-05	1.1E-05	5.4E-07
		Cd	6.1E-07	6.1E-07	4.9E-07	5.3E-07	5.9E-07	5.8E-07	6.0E-07	7.8E-07
		Hg	2.3E-06	2.3E-06	1.1E-06	2.9E-07	2.1E-07	3.2E-07	3.3E-06	1.6E-07
		Pb	3.1E-05	3.1E-05	6.0E-05	3.7E-05	4.1E-05	3.7E-05	3.0E-05	3.2E-05
		Sb	3.7E-06	3.7E-06	3.0E-06	3.5E-06	2.7E-06	3.6E-06	1.9E-06	3.2E-06

HQ	Inhalación	As	5.0E-04	5.0E-04	4.5E-04	9.4E-04	7.0E-04	4.0E-04	3.0E-04	1.5E-05
		Cd	9.9E-06	9.9E-06	8.0E-06	8.7E-06	9.6E-06	9.5E-06	9.8E-06	1.3E-05
		Hg	6.2E-05	6.2E-05	2.9E-05	7.9E-06	5.6E-06	8.7E-06	9.0E-05	4.3E-06
		Pb	6.3E-04	6.3E-04	1.2E-03	7.5E-04	8.3E-04	7.5E-04	6.1E-04	6.6E-04
		Sb	7.5E-05	7.5E-05	6.1E-05	7.0E-05	5.5E-05	7.4E-05	3.9E-05	6.5E-05
	Contacto dérmico	As	4.1E-04	4.1E-04	3.7E-04	7.6E-04	5.7E-04	3.3E-04	2.4E-04	1.2E-05
		Cd	8.0E-06	8.0E-06	6.4E-06	7.0E-06	7.8E-06	7.7E-06	7.9E-06	1.0E-05
		Hg	5.0E-05	5.0E-05	2.3E-05	6.4E-06	4.6E-06	7.0E-06	7.3E-05	3.5E-06
		Pb	5.1E-04	5.1E-04	9.8E-04	6.1E-04	6.7E-04	6.0E-04	4.9E-04	5.3E-04
		Sb	6.0E-05	6.0E-05	4.9E-05	5.7E-05	4.5E-05	6.0E-05	3.2E-05	5.3E-05
	Ingesta	As	6.2E-02	6.2E-02	5.6E-02	1.2E-01	8.6E-02	5.0E-02	3.7E-02	1.8E-03
		Cd	1.2E-03	1.2E-03	9.8E-04	1.1E-03	1.2E-03	1.2E-03	1.2E-03	1.6E-03
		Hg	7.6E-03	7.6E-03	3.5E-03	9.7E-04	6.9E-04	1.1E-03	1.1E-02	5.2E-04
		Pb	7.7E-02	7.7E-02	1.5E-01	9.3E-02	1.0E-01	9.1E-02	7.5E-02	8.0E-02
		Sb	9.1E-03	9.1E-03	7.4E-03	8.6E-03	6.8E-03	9.1E-03	4.8E-03	8.0E-03
		HI	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	AGUA									
ADD	Ingesta	As	5.4E-03	1.9E-03	1.6E-02	1.2E-03	-	-	-	2.0E-04
		HQ	18	6.4	55	3.9	-	-	-	0.68
	FRIJOL									

ADD	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	1.2E-05
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	3.9E-06
		Hg	-	-	-	-	-	-	-	1.1E-06
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	1.8E-04
		Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
HQ	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	4.0E-02
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	7.9E-03
		Hg	-	-	-	-	-	-	-	3.6E-03
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	4.6E-01
		Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
	HI	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
		*Riesgo Global (ΣHQ)	18	6.6	55	4.1	0.2	0.2	0.1	1.3

*Considera todas las fuentes de contaminación (inhalación, contacto dérmico e ingesta de partículas de suelo, ingesta de agua e ingesta de grano de frijol). ADD en mg (kg día)⁻¹.

Anexo 20

Tabla A14: Riesgo no cancerígeno niños

		Categoría	Comunidades							
SUELO	NIÑOS		DR-1	DR-2	JL	CR	TP	ES	SP	SJ
ADD	Inhalación	As	7.1E-07	7.1E-07	6.4E-07	1.3E-06	9.8E-07	5.7E-07	4.2E-07	2.1E-08
		Cd	2.3E-08	2.3E-08	1.9E-08	2.0E-08	2.2E-08	2.2E-08	2.3E-08	3.0E-08
		Hg	8.6E-08	8.6E-08	4.0E-08	1.1E-08	7.9E-09	1.2E-08	1.3E-07	6.0E-09
		Pb	1.2E-06	1.2E-06	2.3E-06	1.4E-06	1.5E-06	1.4E-06	1.1E-06	1.2E-06
		Sb	1.4E-07	1.4E-07	1.1E-07	1.3E-07	1.0E-07	1.4E-07	7.3E-08	1.2E-07
	Contacto dérmico	As	5.7E-07	5.7E-07	5.1E-07	1.1E-06	8.0E-07	4.6E-07	3.4E-07	1.7E-08
		Cd	1.9E-08	1.9E-08	1.5E-08	1.6E-08	1.8E-08	1.8E-08	1.8E-08	2.4E-08
		Hg	7.0E-08	7.0E-08	3.3E-08	8.9E-09	6.4E-09	9.9E-09	1.0E-07	4.8E-09
		Pb	9.5E-07	9.5E-07	1.8E-06	1.1E-06	1.2E-06	1.1E-06	9.2E-07	9.9E-07
		Sb	1.1E-07	1.1E-07	9.1E-08	1.1E-07	8.3E-08	1.1E-07	5.9E-08	9.9E-08
	Ingesta	As	8.7E-05	8.7E-05	7.8E-05	1.6E-04	1.2E-04	6.9E-05	5.1E-05	2.5E-06
		Cd	2.8E-06	2.8E-06	2.3E-06	2.5E-06	2.8E-06	2.7E-06	2.8E-06	3.6E-06
		Hg	1.1E-05	1.1E-05	4.9E-06	1.4E-06	9.7E-07	1.5E-06	1.6E-05	7.3E-07
		Pb	1.4E-04	1.4E-04	2.8E-04	1.7E-04	1.9E-04	1.7E-04	1.4E-04	1.5E-04
		Sb	1.7E-05	1.7E-05	1.4E-05	1.6E-05	1.3E-05	1.7E-05	9.0E-06	1.5E-05
HQ	Inhalación	As	2.4E-03	2.4E-03	2.1E-03	4.4E-03	3.3E-03	1.9E-03	1.4E-03	6.9E-05
		Cd	4.6E-05	4.6E-05	3.7E-05	4.0E-05	4.5E-05	4.4E-05	4.6E-05	5.9E-05
		Hg	2.9E-04	2.9E-04	1.3E-04	3.7E-05	2.6E-05	4.1E-05	4.2E-04	2.0E-05
		Pb	2.9E-03	2.9E-03	5.7E-03	3.5E-03	3.9E-03	3.5E-03	2.8E-03	3.1E-03
		Sb	3.5E-04	3.5E-04	2.8E-04	3.3E-04	2.6E-04	3.5E-04	1.8E-04	3.0E-04

	Contacto dérmico	As	1.9E-03	1.9E-03	1.7E-03	3.5E-03	2.7E-03	1.5E-03	1.1E-03	5.5E-05
		Cd	3.7E-05	3.7E-05	3.0E-05	3.3E-05	3.6E-05	3.6E-05	3.7E-05	4.8E-05
		Hg	2.3E-04	2.3E-04	1.1E-04	3.0E-05	2.1E-05	3.3E-05	3.4E-04	1.6E-05
		Pb	2.4E-03	2.4E-03	4.6E-03	2.8E-03	3.1E-03	2.8E-03	2.3E-03	2.5E-03
		Sb	2.8E-04	2.8E-04	2.3E-04	2.7E-04	2.1E-04	2.8E-04	1.5E-04	2.5E-04
	Ingesta	As	2.9E-01	2.9E-01	2.6E-01	5.4E-01	4.0E-01	2.3E-01	1.7E-01	8.4E-03
		Cd	5.7E-03	5.7E-03	4.6E-03	5.0E-03	5.5E-03	5.4E-03	5.6E-03	7.3E-03
		Hg	3.5E-02	3.5E-02	1.6E-02	4.5E-03	3.2E-03	5.0E-03	5.2E-02	2.4E-03
		Pb	3.6E-01	3.6E-01	7.0E-01	4.3E-01	4.7E-01	4.3E-01	3.5E-01	3.8E-01
		Sb	4.3E-02	4.3E-02	3.5E-02	4.0E-02	3.2E-02	4.2E-02	2.3E-02	3.7E-02
		HI	0.7	0.7	1.0	1.0	0.9	0.7	0.6	0.4
		AGUA								
ADD	Ingesta	As	8.1E-03	2.9E-03	2.5E-02	1.7E-03	-	-	-	3.1E-04
		HQ	27	9.6	82	5.8				1.0
		FRIJOL								
ADD	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	2.8E-05
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	9.2E-06
		Hg	-	-	-	-	-	-	-	2.5E-06
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	4.3E-04
		Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
HQ	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	9.4E-02
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	1.8E-02
		Hg	-	-	-	-	-	-	-	8.4E-03
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	1.1E+00
		Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
		HI								1.2

*Riesgo Global								
(ΣHQ)	28	10	83	6.9	0.9	0.7	0.6	2.6

*Considera todas las fuentes de contaminación (inhalación, contacto dérmico e ingesta de partículas de suelo, ingesta de agua e ingesta de grano de frijol). ADD en mg (kg día)⁻¹.

Anexo 21

Tabla A15: Riesgo cancerígeno adultos.

	Categoría	Comunidades								
SUELO	ADULTOS	DR-1	DR-2	JL	CR	TP	ES	SP	SJ	
ADD	Inhalación	As	6.5E-08	6.5E-08	5.8E-08	1.2E-07	9.0E-08	5.2E-08	3.8E-08	1.9E-09
		Cd	2.1E-09	2.1E-09	1.7E-09	1.9E-09	2.1E-09	2.0E-09	2.1E-09	2.7E-09
		Pb	1.1E-07	1.1E-07	2.1E-07	1.3E-07	1.4E-07	1.3E-07	1.0E-07	1.1E-07
	Contacto dérmico	As	5.3E-08	5.3E-08	4.7E-08	9.8E-08	7.3E-08	4.2E-08	3.1E-08	1.5E-09
		Cd	1.7E-09	1.7E-09	1.4E-09	1.5E-09	1.7E-09	1.6E-09	1.7E-09	2.2E-09
		Pb	8.7E-08	8.7E-08	1.7E-07	1.0E-07	1.1E-07	1.0E-07	8.4E-08	9.1E-08
	Ingesta	As	8.0E-06	8.0E-06	7.2E-06	1.5E-05	1.1E-05	6.4E-06	4.7E-06	2.3E-07
		Cd	2.6E-07	2.6E-07	2.1E-07	2.3E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.6E-07	3.3E-07
		Pb	1.3E-05	1.3E-05	2.6E-05	1.6E-05	1.7E-05	1.6E-05	1.3E-05	1.4E-05
CanR	Inhalación	As	9.7E-08	9.7E-08	8.8E-08	1.8E-07	1.4E-07	7.8E-08	5.7E-08	2.8E-09
		Cd	1.3E-08	1.3E-08	1.0E-08	1.1E-08	1.3E-08	1.2E-08	1.3E-08	1.7E-08
		Pb	9.2E-07	9.2E-07	1.8E-06	1.1E-06	1.2E-06	1.1E-06	8.9E-07	9.6E-07
	Contacto dérmico	As	7.9E-08	7.9E-08	7.1E-08	1.5E-07	1.1E-07	6.3E-08	4.6E-08	2.3E-09
		Cd	1.0E-08	1.0E-08	8.4E-09	9.2E-09	1.0E-08	1.0E-08	1.0E-08	1.3E-08
		Pb	7.4E-07	7.4E-07	1.4E-06	8.9E-07	9.8E-07	8.8E-07	7.2E-07	7.7E-07
	Ingesta	As	1.2E-05	1.2E-05	1.1E-05	2.2E-05	1.7E-05	9.6E-06	7.0E-06	3.5E-07
		Cd	1.6E-06	1.6E-06	1.3E-06	1.4E-06	1.5E-06	1.5E-06	1.6E-06	2.0E-06
		Pb	1.1E-04	1.1E-04	2.2E-04	1.3E-04	1.5E-04	1.3E-04	1.1E-04	1.2E-04
	TCanR	1.3E-04	1.3E-04	2.3E-04	1.6E-04	1.7E-04	1.5E-04	1.2E-04	1.2E-04	
AGUA										

ADD	Ingesta	As	2.3E-03	8.3E-04	7.1E-03	5.0E-04	-	-	-	8.8E-05
		CanR	3.5E-03	1.2E-03	1.1E-02	7.5E-04	-	-	-	1.3E-04
FRIJOL										
ADD	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	5.2E-06
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	1.7E-06
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	7.9E-05
CanR	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	7.8E-06
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	1.0E-05
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	6.7E-04
		TCanR	-	-	-	-	-	-	-	6.9E-04
		Riesgo Global (ΣCanR)	3.6E-03	1.4E-03	1.1E-02	9.1E-04	1.7E-04	1.5E-04	1.2E-04	9.4E-04

*Considera todas las fuentes de contaminación (inhalación, contacto dérmico e ingesta de partículas de suelo, ingesta de agua e ingesta de grano de frijol). ADD en mg (kg día)⁻¹.

Anexo 22

Tabla A16: Riesgo cancerígeno niños.

		Categoría	Comunidades							
SUELO	ADULTOS		DR-1	DR-2	JL	CR	TP	ES	SP	SJ
ADD	Inhalación	As	6.1E-08	6.1E-08	5.5E-08	1.1E-07	8.4E-08	4.8E-08	3.6E-08	1.8E-09
		Cd	2.0E-09	2.0E-09	1.6E-09	1.7E-09	1.9E-09	1.9E-09	2.0E-09	2.5E-09
		Pb	1.0E-07	1.0E-07	1.9E-07	1.2E-07	1.3E-07	1.2E-07	9.7E-08	1.0E-07
	Contacto dérmico	As	4.9E-08	4.9E-08	4.4E-08	9.1E-08	6.8E-08	3.9E-08	2.9E-08	1.4E-09
		Cd	1.6E-09	1.6E-09	1.3E-09	1.4E-09	1.6E-09	1.5E-09	1.6E-09	2.1E-09
		Pb	8.1E-08	8.1E-08	1.6E-07	9.8E-08	1.1E-07	9.7E-08	7.9E-08	8.5E-08
	Ingesta	As	7.4E-06	7.4E-06	6.7E-06	1.4E-05	1.0E-05	5.9E-06	4.4E-06	2.2E-07
		Cd	2.4E-07	2.4E-07	2.0E-07	2.1E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.4E-07	3.1E-07
		Pb	1.2E-05	1.2E-05	2.4E-05	1.5E-05	1.6E-05	1.5E-05	1.2E-05	1.3E-05
CanR	Inhalación	As	9.1E-08	9.1E-08	8.2E-08	1.7E-07	1.3E-07	7.3E-08	5.4E-08	2.6E-09
		Cd	1.2E-08	1.2E-08	9.7E-09	1.1E-08	1.2E-08	1.2E-08	1.2E-08	1.6E-08
		Pb	8.6E-07	8.6E-07	1.7E-06	1.0E-06	1.1E-06	1.0E-06	8.3E-07	8.9E-07
	Contacto dérmico	As	7.4E-08	7.4E-08	6.6E-08	1.4E-07	1.0E-07	5.9E-08	4.3E-08	2.1E-09
		Cd	9.8E-09	9.8E-09	7.9E-09	8.6E-09	9.5E-09	9.4E-09	9.6E-09	1.3E-08
		Pb	6.9E-07	6.9E-07	1.3E-06	8.3E-07	9.1E-07	8.2E-07	6.7E-07	7.2E-07
	Ingesta	As	1.1E-05	1.1E-05	1.0E-05	2.1E-05	1.6E-05	8.9E-06	6.6E-06	3.2E-07
		Cd	1.5E-06	1.5E-06	1.2E-06	1.3E-06	1.4E-06	1.4E-06	1.5E-06	1.9E-06
		Pb	1.0E-04	1.0E-04	2.0E-04	1.3E-04	1.4E-04	1.2E-04	1.0E-04	1.1E-04
	TCanR	1.2E-04	1.2E-04	2.2E-04	1.5E-04	1.6E-04	1.4E-04	1.1E-04	1.1E-04	
AGUA										

ADD	Ingesta	As	6.9E-04	2.5E-04	2.1E-03	1.5E-04	-	-	-	2.6E-05
		CanR	1.0E-03	1.7E-04	1.4E-03	1.0E-04	-	-	-	1.7E-05
FRIJOL										
ADD	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	2.4E-06
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	7.9E-07
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	3.7E-05
CanR	Ingesta	As	-	-	-	-	-	-	-	3.6E-06
		Cd	-	-	-	-	-	-	-	4.8E-06
		Pb	-	-	-	-	-	-	-	3.1E-04
		Total ILCAR	-	-	-	-	-	-	-	3.2E-04
		Riesgo Global (\sumCanR)	1.2E-03	2.8E-04	1.6E-03	2.5E-04	1.6E-04	1.4E-04	1.1E-04	4.5E-04

*Considera todas las fuentes de contaminación (inhalación, contacto dérmico e ingesta de partículas de suelo, ingesta de agua e ingesta de grano de frijol). ADD en mg (kg día)⁻¹.

Anexo 23

Tabla A17: Concentración de elementos potencialmente tóxicos en frijol comercial en $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Muestras	As ^a	RSD	Cd ^b	RSD	Hg ^c	RSD	Pb ^b	RSD	Sb ^a	RSD
N1	34.0 ± 3.1	9.0	44.7 ± 3.2	7.2	1.63 ± 0.11	6.6	<LOD	-	51.3 ± 2.4	4.6
N2	51.2 ± 3.2	6.2	11.8 ± 0.4	3.5	<LOQ	-	<LOD	-	49.5 ± 0.9	1.7
N3	44.2 ± 1.2	2.6	9.87 ± 0.56	5.7	1.32 ± 0.16	11.9	105 ± 10	9.9	49.7 ± 1.4	2.8
N4	26.7 ± 0.8	3.1	18.9 ± 0.86	4.6	<LOQ	-	<LOD	-	<LOQ	-
N5	<LOD	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOD	-	22.2 ± 0.9	4.2
N6	23.8 ± 1.7	7.0	10.9 ± 0.6	5.0	<LOD	-	<LOD	-	<LOQ	-
N7	11.5 ± 0.5	4.2	22.4 ± 0.7	2.9	<LOD	-	<LOD	-	<LOQ	-
N8	21.6 ± 1.4	6.3	12.8 ± 0.6	4.4	0.730 ± 0.070	9.9	<LOD	-	30.0 ± 0.8	2.8
N9	<LOQ	-	<LOQ	-	0.680 ± 0.050	7.8	<LOQ	-	20.2 ± 0.4	2.2
N10	<LOD	-	15.8 ± 0.4	2.4	<LOD	-	<LOD	-	14.3 ± 0.2	1.1
N11	<LOD	-	29.3 ± 1.4	4.7	<LOQ	-	<LOD	-	<LOQ	-
N12	11.1 ± 0.9	8.4	26.5 ± 1.5	5.5	<LOQ	-	<LOD	-	13.1 ± 0.9	7.0
P13	51.6 ± 3.2	6.2	13.5 ± 1.1	8.5	1.22 ± 0.10	7.9	<LOQ	-	14.3 ± 1.1	8.0
P14	120 ± 8	6.6	16.4 ± 0.7	4.2	1.01 ± 0.04	3.5	164 ± 17	10.2	18.1 ± 0.6	3.1
P15	69.3 ± 3.5	5.1	9.75 ± 0.76	7.8	1.11 ± 0.01	0.9	<LOQ	-	16.2 ± 1.5	9.0
P16	87.4 ± 5.3	6.0	16.3 ± 0.7	4.5	1.46 ± 0.04	2.7	136 ± 13	9.7	14.7 ± 0.6	4.1
P17	51.3 ± 3.6	7.1	10.3 ± 0.9	9.0	<LOQ	-	<LOD	-	17.8 ± 0.3	1.7
P18	21.3 ± 1.6	7.6	6.05 ± 0.38	6.3	1.39 ± 0.08	6.1	<LOD	-	<LOQ	-
P19	150 ± 13	8.7	16.5 ± 0.8	5.0	<LOQ	-	<LOQ	-	23.2 ± 1.2	5.3
FM20	<LOQ	-	5.51 ± 0.45	8.1	0.890 ± 0.060	6.8	<LOD	-	<LOQ	-
FM21	31.3 ± 2.3	7.2	11.6 ± 1.0	8.8	1.70 ± 0.02	1.1	<LOQ	-	18.9 ± 0.7	3.7
FM22	28.7 ± 2.4	8.4	9.74 ± 0.86	8.8	3.74 ± 0.16	4.1	<LOD	-	18.5 ± 1.5	7.9
PR23	<LOD	-	<LOD	-	<LOQ	-	<LOD	-	<LOD	-
PR24	<LOD	-	14.9 ± 0.6	3.9	<LOQ	-	<LOD	-	<LOQ	-
PR25	24.0 ± 1.0	4.1	5.12 ± 0.49	9.6	0.560 ± 0.060	10.7	<LOD	-	21.0 ± 1.1	5.3
PR26	<LOQ	-	12.2 ± 1.1	8.8	<LOQ	-	<LOD	-	<LOQ	-
PR27	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOQ	-
PR28	<LOD	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOD	-	<LOQ	-
PR29	<LOD	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOD	-	<LOD	-
PR30	164 ± 4	2.6	17.5 ± 1.3	7.2	0.900 ± 0.040	5.0	202 ± 13	6.5	20.0 ± 0.5	2.3

LOD/LOQ: calculado para una masa de muestra de 2 mg para Cd y Pb, 300 mg para Hg y 250 mg de muestra digerida para As y Sb (una alícuota de 0.167 mL para As y 1.33 mL para Sb de muestra digerida). ^aHG-GF AAS; ^bHR-CS GF AAS; ^cAnalizador directo de Hg.