

CUANTIFICACIÓN DE METALES EN AGUAS DE RIEGO. ESTUDIO DE CASO EN LA PROVINCIA DE CHIMBORAZO

Metal Quantification in Irrigation Waters. A Case Study in The Province of Chimborazo

¹J. Idrovo*, ¹I. Gavilanes, ¹N. Veloz, ²R. Erazo, ³H. Valverde

¹Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo,
EC060155-Riobamba (Chimborazo), Ecuador

²Centro de Servicios Técnicos y Transferencia Tecnológica Ambiental, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, EC 060155-Riobamba (Chimborazo), Ecuador

³Unidad de Admisión y Nivelación, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo,
EC060155-Riobamba (Chimborazo), Ecuador

*e-mail: j.idrovo@esPOCH.edu.ec

R esumen

El crecimiento de la agroindustria en el Ecuador ha causado en los últimos años graves problemas de contaminación ambiental que afectan a sus recursos naturales, por lo cual es importante aplicar estrategias cada vez más eficaces para determinar las fuentes de contaminación y mitigar sus impactos en el ambiente. Una de las más importantes es la presencia de metales pesados, por lo tanto, es fundamental la determinación cuantitativa de ellos para llevar a cabo su gestión adecuada. La provincia de Chimborazo se encuentra ubicada en la zona central de los Andes ecuatorianos y una de sus principales agroindustrias es la relacionada con la producción de plantas ornamentales, cuya contaminación por metales pesados no ha sido suficientemente estudiada, especialmente en lo concerniente a las aguas de riego. El objetivo de este trabajo de investigación fue determinar cuantitativamente por espectroscopía de emisión atómica mediante plasma de acoplamiento inductivo, el grado de contaminación por metales pesados de las aguas de riego de la Industria Florícola “White River Roses” del cantón Penipe. Los resultados mostraron que, en general, el agua de riego que se utiliza en esta industria agrícola no contiene cantidades significativas de metales pesados.

Palabras claves: Agua de riego, contaminación, metales pesados.

A bstract

The growth of agribusiness in Ecuador in recent years has caused serious problems of environmental contamination affecting its natural resources, so it is important to implement effective strategies to determine the sources of pollution and mitigate their impacts on the environment. One of the most important is the presence of heavy metals, therefore, it is essential to determine quantitatively them to carry out their proper management. The province of Chimborazo is located in the central zone of Ecuadorian Andes and one of its main agroindustries is related to the production of ornamental plants, whose contamination by heavy metals has not been sufficiently studied, especially with regard to the irrigation waters. The aim of this research was to determine quantitatively by atomic emission spectroscopy using inductive coupling plasma, the degree of contamination by heavy metals of the irrigation water of the Floriculture Industry White River Roses of the Penipe Canton. The results showed that, in general, the irrigation water used in this agricultural industry does not contain significant amounts of heavy metals.

Keywords: Irrigation water, pollution, heavy metals.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural fundamental para el cultivo de plantas florícolas. La calidad del agua de riego tiene un impacto considerable sobre el crecimiento exitoso y la productividad de las plantas (1,2) y su conocimiento permite realizar los cambios necesarios para garantizar la productividad a largo plazo (1,3).

Actualmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es la potencial presencia de contaminantes químicos, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y urbanas (4). Los metales pesados son elementos químicos metálicos que tienen una densidad relativamente alta y son tóxicos o venenosos a bajas concentraciones (5), provocando problemas de toxicidad en los organismos vivos debido a que son bioacumulables (6). Elementos como níquel, cromo, cadmio, plomo, arsénico, selenio y mercurio, aún en pequeñas proporciones son potencialmente tóxicos. Una de las principales causas de la contaminación del suelo con metales pesados (plomo, cadmio, cromo, zinc, cobre, níquel, mercurio, manganeso, selenio y arsénico, entre otros) es el riego con agua de cauces y aguas residuales contaminadas (7,8). En las plantas el mayor riesgo de los metales pesados radica en que pueden acumularse en las partes comestibles de los cultivos dedicados al consumo humano o para alimento de animales. La capacidad de absorción de las plantas con respecto a metales pesados es variable, lo que abre la posibilidad de adaptar la elección de cultivos según el grado y tipo de contaminación. La absorción de metales pesados en las plantas (especialmente cadmio y plomo) también varía según el pH del suelo (9). Las plantas ornamentales se han propuesto para crecimiento en suelos contaminados con metales pesados, y también para su uso en fitoremediación, determinándose que la producción de biomasa se reduce significativamente en los suelos enriquecidos con metales pesados que se concentran más en las raíces que en la parte aérea de las plantas (10). Estudios realizados en la industria florícola, muestran que los residuos de rosas tienen importantes cantidades de elementos potencialmente tóxicos: Ni, Cr, Pb, As y Se (11). Esto indicaría que este tipo de plantas podrían utilizarse como hiperacumuladores.

La espectroscopía de emisión atómica (AES) es una técnica de análisis simultáneo multielemental que permite detectar casi todos los elementos de la tabla periódica (12). El plasma es un gas ionizado que se induce en una corriente de flujo de argón. Para las emisiones atómicas comúnmente se emplea la antorcha de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) que actúa simultáneamente como

atomizador y fuente de excitación (12). El método de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) es altamente sensible para la determinación de metales pesados que permite detectar cualitativa y cuantitativamente más de 70 elementos (13,14). En las técnicas de absorción atómica, la absorción o emisión de luz se aplica a átomos aislados, lo cual evita la complejidad de los enlaces moleculares (14). Cuando se acopla el ICP con el espectrómetro de masas se obtiene un sistema de análisis multielemental de elevadísima sensibilidad, con límites de detección, para algunos elementos, inferiores a 0,1 partes por trillón (0,1 pg/mL) y que se determinan con $LOD=c/(I_{L+T}-I_T)*I_T*(3/100)$ (15). El objetivo de esta investigación fue determinar cuantitativamente por ICP, el grado de contaminación por metales pesados de las aguas de riego de la Industria Florícola White River Roses.

MATERIALES Y MÉTODOS

Procedimiento experimental

El experimento se realizó en la Industria florícola White River Roses cantón Penipe – Ecuador (1.6 °S, 78.5 °W). Se tomaron muestras compuestas en cuatro diferentes sitios de la cadena de irrigación: entrada de agua del río Blanco (A), entrada de agua del canal de riego (B), reservorio (C) y red de distribución (D). Se realizaron tres muestreos en diferentes fechas. El agua del río y el agua del canal ingresan al reservorio a través de tubería, por lo que en estos dos puntos se tomaron las muestras en el agua corriente. El agua del reservorio es superficial y la muestra se tomó sumergiendo el recipiente en un lugar alejado de la orilla. El agua del sistema de distribución de riego proviene del reservorio a través de tubería y su flujo es controlado mediante válvulas. El muestreo en este punto se realizó abriendo la válvula y dejando co-

rrer el agua por 10 minutos antes de realizar la recolección de la muestra (14).

Metodología

La temperatura se determinó *in situ* utilizando un termómetro HANNA HI145, cuya sonda se enjuagó previamente en el agua a ser muestreada para evitar contaminar las muestras. Luego las muestras fueron selladas, etiquetadas y transportadas en refrigeración a los laboratorios de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Las muestras de cada sitio se homogeneizaron antes de realizar los análisis de laboratorio.

La muestra obtenida se filtró utilizando papel Whatman grado 1, con la finalidad de eliminar los sólidos en suspensión (16). Se determinaron parámetros físicos: temperatura, pH, CE (conductividad eléctrica), y químicos: Ag, As, B, Ba, Be, Ca, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn. Para la determinación del potencial de hidrógeno (pH) se empleó el procedimiento de ensayo específico PEE/LABCES - TTA/05 basado en el método APHA 4500-H + B (17). Para el análisis de los metales pesados por ICP se realizó la digestión de la muestra según el procedimiento indicado por (18) con digestión ácida asistida con microondas para muestras y extractos acuosos (17). Los metales y metaloides se determinaron mediante el procedimiento de ensayo específico PEE/LABCESTTA/174 basado en el método EPA 200.7 (19) utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific iCAP 6000 con automuestreador CETAC ASX -520. Se preparó la solución patrón para cada analito diluyendo 1 mL de los estándares de calibración provistos por INORGANIC VENTURES (1000 ± 10) $\mu\text{g/mL}$ 2 % HNO_3 (v/v) aforando a 100 mL con agua desionizada.

Durante dos horas se realizó la purga con Ar para estabilizar los componentes ópticos del equipo y se colocaron las

muestras digeridas en el automuestreador desde donde pasan al ICP-AES para los análisis multielementales.

Los análisis de todas las muestras se realizaron por triplicado.

Métodos estadísticos

Los efectos significativos de las variables fueron determinados mediante análisis de varianza de una vía (ANOVA), al nivel de significancia del 5%. Las medias de las muestras fueron separadas usando el test de Tukey-b. Todos los parámetros fueron además explorados con análisis de componentes principales (ACP) para describir las variables correlacionadas en términos de un nuevo conjunto de variables no correlacionadas, las cuales son combinaciones lineales de las variables originales. Las nuevas variables calculadas se llaman componentes principales (CPs) y son mutuamente ortogonales y no correlacionadas. Las primeras CPs, en orden descendente, explican la mayoría de la varianza total de las variables originales (20). El ACP permite representar el conjunto de datos de una manera fácil de interpretar y fue aplicado a los valores medios de las tres repeticiones de cada muestra. El análisis de los datos se realizó después de aplicar la rotación normalizada Varimax al sistema coordinado de las CPs. Las cargas del factor (loadings) $> |0.6|$ indican correlaciones significativas entre las variables originales y las componentes (21,22). En base a los resultados del ACP, una clasificación jerárquica (usando la distancia Euclidiana y la regla de aglomeración de Ward) fue corrida sobre la matriz de datos para identificar similitudes entre las muestras. Se obtuvo un dendograma que clasifica las muestras. Finalmente, se hizo una clasificación no jerárquica usando el algoritmo k-means para identificar las muestras homogéneas y las variables más relevantes asociadas a cada muestra. El número óptimo de grupos se ha seleccionado con el criterio del agrupamiento cúbico (22). Los análisis estadísticos fueron realizados con el software estadístico SPSS v. 22.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros físicos

La temperatura promedio de todo el sistema de riego fue de 13.2 °C. Las aguas más frías provienen del canal de riego y del río con 9.90 °C y 11.07 °C, respectivamente. El reservorio y la red de distribución tuvieron temperaturas similares con 15.97 °C y 15.83 °C, respectivamente. En el agua analizada se encontraron valores de pH lige-

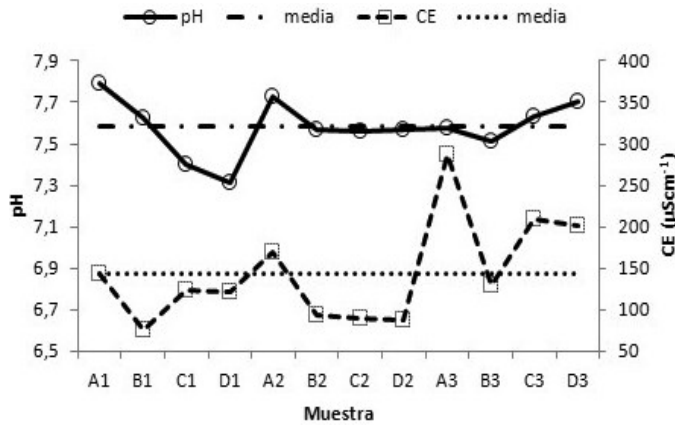


Figura 1. Conductividad eléctrica y pH del agua

ramente alcalinos, lo cual indica que los metales pesados están menos disponibles. El pH de la solución tiene un efecto sobre la biodisponibilidad de la mayoría de los metales pesados porque afecta el equilibrio entre la solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (23,24). Al aumentar el pH, los metales son removidos de la solución del suelo y adsorbidos por los coloides disminuyendo su biodisponibilidad (23,25). Todos los valores de pH están dentro del rango de límites permisibles (6 – 9); mientras que la conductividad eléctrica mostró todos sus valores por debajo del límite máximo permitido de 700 μScm^{-1} (figura 1). Según estos dos parámetros, el agua

analizada es recomendable para el riego agrícola de conformidad con los límites establecidos por la normativa ecuatoriana sobre criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola (26).

Parámetros químicos

Se analizaron 27 parámetros, pero únicamente 17 dieron resultados por encima de los límites de detección.

El agua del río tiene los promedios más altos de Fe, Mn, Mo, Sn y Ti, debido al arrastre de minerales. En el agua del canal se encuentran los valores promedio más elevados de Ag y Ba provenientes de las fuentes que lo alimentan. En el reservorio se han encontrado los niveles más altos de Ca, Cd, K, Mg, Ni, Pb, Si, Sr y Tl; que podrían asociarse con la concentración de sus sales minerales.

Todos los analitos se encuentran dentro de los LMP establecidos por la normativa ecuatoriana sobre criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola, excepto el Mo que en la entrada del agua del río presenta un promedio de 34,48

Analito [ppb]	Río	Canal	Reservorio	Distribución	ANOVA
Ag	7,128 a	7,619 a	7,367 a	6,826 a	NS
As	3,187 a	2,900 a	2,302 a	5,342 a	NS
Ba	29,08 a	38,99 b	30,70 a	20,07 c	***
Ca	24973 a	22387 b	26847 c	20607 d	*
Cd	2,519 ab	2,776 a	4,810 c	1,779 b	***
Fe	742,4 a	165,0 b	314,7 c	236,2 d	*
K	1734 a	1013 b	1817 c	1299 d	*
Mg	7734 a	3706 b	8076 a	5879 c	*
Mn	17,96 a	8,92 b	12,49 c	9,94 b	*
Mo	34,48 a	4,25 b	3,21 b	6,54 b	*
Ni	4,136 a	3,794 a	4,565 a	0,000 b	*
Pb	6,479 a	6,959 a	7,261 a	6,086 a	NS
Si	9341 a	8496 b	9662 c	7000 d	*
Sn	3,214 a	1,813 a	2,454 a	1,557 a	*
Sr	130,4 a	75,1 b	138,2 c	99,7 d	*
Ti	23,86 a	2,99 b	10,40 c	9,77 c	*
Tl	14,02 a	12,22 b	14,17 a	13,28 a	**

***: Significativa a $P < 0.001$; **: Significativa a $P < 0.01$. *: Significativa a $P < 0.05$. NS: No significativa. Los valores medios en las filas seguidos por la misma letra no difieren significativamente a $P < 0.05$ (test Tukey-b).

Tabla 1. Concentración de metales

	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Ni	Sr
Mg	0,715	0,653	0,985***					
Mn	0,562	0,978***	0,759	0,741				
Mo	0,214	0,951***	0,431	0,427	0,902***			
Si	0,933***	0,488	0,654	0,544	0,582	0,308	0,945***	
Sr	0,784	0,645	0,997***	0,993***	0,742	0,409	0,381	
Ti	0,396	0,977***	0,713	0,725	0,957***	0,917***	0,190	0,700
Tl	0,675	0,571	0,877***	0,906***	0,634	0,363	0,185	0,891***

***: Significativa a $P < 0.001$;

Tabla 2. Correlación de variables

$\mu\text{g/L}$ muy por encima del LMP=0,01 mg/L (26). El principal problema del riego con agua que contiene elevadas cantidades de molibdeno es que éste es absorbido y concentrado por las plantas. Altas concentraciones de molibdeno rara vez retrasan el crecimiento de la planta, pero pueden disminuir la disponibilidad de cobre provocando hipocuposis (27) y síndrome de molibdenosis en el organismo de los animales rumiantes (28). La concentración elevada de Mo puede deberse a que en las tierras altas existen minerales que lo contienen y que son transportados por el caudal del río. Con excepción de Ag, As y Pb, existen diferencias significativas en la concentración media de los metales de acuerdo al sitio de muestreo.

La tabla 2 muestra las correlaciones entre los elementos. Dado que las correlaciones son positivas, significa que el incremento de la concentración de un analito implica el aumento de la concentración del otro. La mejor de todas las correlaciones es para K-Sr con $r=0.997$. Los elementos que están correlacionados aportan la misma información, por lo que podría desecharse uno de ellos, reduciendo de esta manera el número de metales en estudio.

Análisis multivariado

En el análisis de componentes principales la medida de Kaiser–Meyer–Olkin de suficiencia del muestreo (KMO) fue

mayor que 0.5 y el test de esfericidad de Bartlett mostró un valor $P < 0.001$. Además, ninguna de las variables presentó un valor de extracción < 0.5 . Por tanto, el modelo establecido fue adecuado. Las dos componentes principales (CP) explicaron 87.44% de la variabilidad, con contribuciones CP1: 53.68% y CP2: 33.76%. CP1 estuvo constituida por Mn, Ti, Mg, Tl, K, Fe, Sr, Sn y Mo. Las demás variables constituyeron CP2.

Todas las variables en CP1 están positivamente correlacionadas, mientras que en CP2 el As está correlacionado negativamente con las demás variables.

	CP1	CP2
Varianza explicada (%)	53,68	33,76
Varianza acumulativa (%)	53,68	87,44
Mn	0,947	
Ti	0,943	
Mg	0,913	
Tl	0,907	
K	0,907	
Fe	0,905	
Sr	0,900	
Sn	0,879	
Mo	0,763	
As		-0,978
Pb		0,977
Ni		0,917
Ag		0,882
Cd		0,843
Si		0,843
Ba		0,817
Ca		0,755

Tabla 3. Loadings de las variables para las componentes principales (CP) extraídas mediante análisis ACP, para las muestras estudiadas (sólo se reportan los loadings significativos $> |0.6|$).

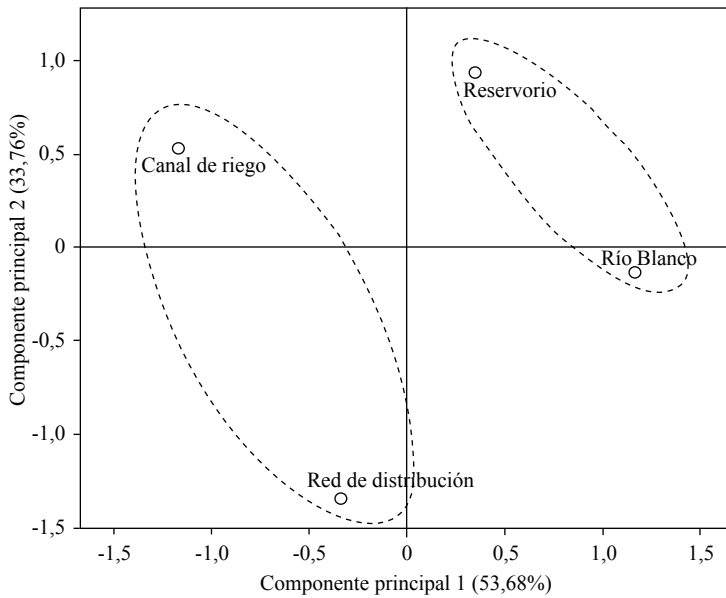


Figura 2. Puntajes de las muestras en el análisis de componentes principales

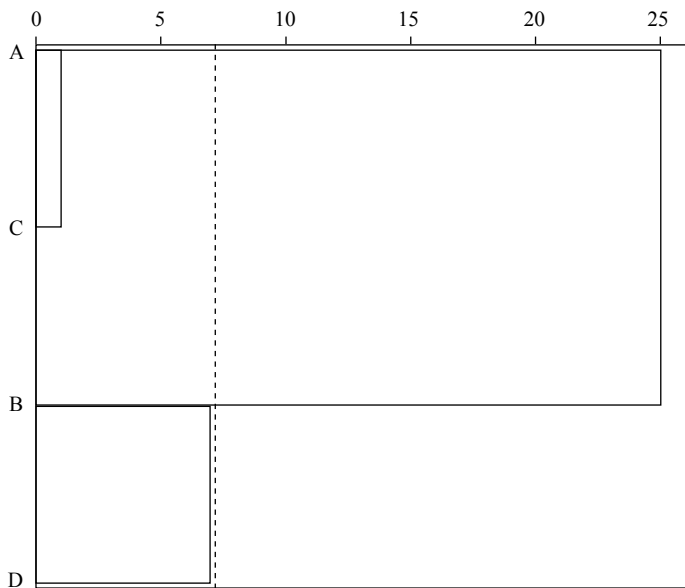


Figura 3. Agrupación jerárquica de las muestras probadas en el presente estudio.

Grupo 1	Distancia	Grupo 2	Distancia
Río Blanco	2,207	Canal de riego	2,658
Reservorio	2,207	Red de distribución	2,658

Tabla 4. Grupos k-means

Las muestras provenientes del río Blanco y del reservorio se distribuyeron sobre el lado positivo de CP1. Sobre el lado negativo se encontraron las muestras que provienen del canal de riego y de la red de distribución.

El análisis de agrupación jerárquica se usó para estudiar la similitud entre las muestras. Usando un corte de 7.2 en la distancia normalizada, se identificaron dos grupos: un grupo que consistieron de las muestras provenientes del río Blanco y del reservorio, y otro grupo compuesto por las muestras del canal de riego y de la red de distribución.

El análisis de agrupación no jerárquico (k-means) dio como resultado dos grupos: un grupo compuesto por las muestras provenientes del río Blanco y del reservorio, y otro grupo compuesto por las muestras del canal de riego y de la red de distribución.

Los grupos obtenidos por los métodos de agrupación jerárquica y no jerárquica, corroboraron completamente los resultados obtenidos por el ACP. Las muestras de agua del río Blanco y del reservorio pertenecen al mismo grupo debido a que el reservorio es alimentado en mayor volumen por el agua del río.

CONCLUSIONES

Los parámetros pH y CE se encuentra dentro de los rangos establecidos en la legislación ecuatoriana, por tanto el agua es apropiada para el riego agrícola. El agua es apta para su uso en irrigación agrícola, dado que las concentraciones de los metales estudiados se encuentran dentro de los límites máximos permisibles, excepto por el Mo proveniente del agua del río. Aunque las cantidades de metales pesados y otras sustancias tóxicas son del orden de partes por billón, éstas producen la contaminación del suelo por acumulación debido al riego frecuente. El análisis multivariado determinó que las muestras de agua del río y del reservorio pertenecen al mismo grupo.

	Grupo 1		Grupo 2		ANOVA
	Media	DE	Media	DE	
Ag	7,25	0,17	7,22	0,56	NS
As	2,74	0,63	4,12	1,73	NS
Ba	29,89	1,15	29,53	13,38	NS
Ca	25910,00	1324,65	21496,67	1258,65	NS
Cd	3,66	1,62	2,28	0,70	NS
Fe	528,53	302,45	200,60	50,39	NS
K	1775,17	58,69	1155,78	202,54	NS
Mg	7905,00	241,36	4792,50	1536,54	NS
Mn	15,23	3,87	9,43	0,72	NS
Mo	18,85	22,11	5,40	1,62	NS
Ni	4,35	0,30	1,90	2,68	NS
Pb	6,87	0,55	6,52	0,62	NS
Si	9501,33	226,75	7747,67	1057,83	NS
Sn	2,83	0,54	1,69	0,18	NS
Sr	134,30	5,47	87,37	17,41	NS
Ti	17,13	9,52	6,38	4,79	NS
Tl	14,10	0,11	12,75	0,75	NS

***: Significativa a $P < 0.001$;

Tabla 5. Valor medio y desviación estándar de las variables observadas mediante agrupación k-means.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Empresa White River Roses

por las facilidades brindadas en la recolección de las muestras para esta investigación y a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por el apoyo logístico y académico.

Referencias

1. Bauder TA, Waskom RM, Sutherland PL, Davis JG. Irrigation Water Quality Criteria. [cited 2017 Aug 1]; Available from: https://dspace.library.colostate.edu/bitstream/handle/10217/182905/AEXT_ucsu2062205062011.pdf?sequence=1
2. Yohannes DF, Ritsema CJ, Solomon H, Froebrich J, van Dam JC. Irrigation water management: Farmers' practices, perceptions and adaptations at Gumselassa irrigation scheme, North Ethiopia. *Agric Water Manag* [Internet]. 2017;191:16–28. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377417301865>
3. Levin M, Gealt M. Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos. Madrid: McGraw-Hill; 1997.
4. Bautista Zúñiga F. Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán; 1999. 109 p.
5. Restrepo Acevedo AM. Calibración y validación del muestreador pasivo seleccionado, para la determinación de mercurio y metales pesados, simulando las condiciones ambientales reales en el laboratorio. Corporación Universitaria Lasallista; 2015.
6. Guzmán A, Sánchez S, Flores D, Quevedo N, Váldez R. La Biorremediación, un método para descontaminar áreas agrícolas. *Anu DICT-UNAH, Cuba* 51pp, formato electrónico. 2005;

7. Orroño D, Lavado R. Heavy metal accumulation in *Pelargonium hortorum*: Effects on growth and development. *Phyt (Buenos Aires)* [Internet]. 2009 [cited 2017 Aug 1];75. Available from: <http://www.scielo.org.ar/img/revistas/phyton/v78n1/html/v78n1a13.htm>
8. Wu Q, Leung JYS, Geng X, Chen S, Huang X, Li H, et al. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. *Sci Total Environ* [Internet]. 2015;506:217–25. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714015836>
9. Gavilanes-Terán I, Paredes C, Pérez-Espinosa A, Ángeles Bustamante M, Gálvez-Sola L, Jara-Samaniego J. Opportunities and Challenges of Organic Waste Management from the Agroindustrial Sector in South America: Chimborazo Province Case Study. *Commun Soil Sci Plant Anal* [Internet]. 2014;46(sup1):137–56. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84924965289&partnerID=tZOtx3y1>
10. Vilanova Gisbert E, Sogorb Sánchez MA. Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Ediciones Díaz de Santos; 2004.
11. Skoog DA. Fundamentals of analytical chemistry. Grupo Editorial Norma; 2004.
12. Sogorb Sánchez MA, Vilanova Gisbert E. Técnicas analíticas de contaminantes químicos : aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Ediciones Díaz de Santos; 2004. 305 p.
13. Marrugo-Negrete JL, Urango-Cardenas ID, Núñez SMB, Díez S. Atmospheric deposition of heavy metals in the mining area of the San Jorge river basin, Colombia. *Air Qual Atmos Heal*. 2014;7(4):577–88.
14. Mulki M, Yánez O, Jaramillo M, Jácome A, Leiva E, Jaramillo P. Manual para muestreo de aguas y sedimentos. Quito; 1998.
15. Feist B, Mikula B. Preconcentration of heavy metals on activated carbon and their determination in fruits by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chem* [Internet]. 2014 [cited 2018 Mar 25];147:302–6. Available from : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613014349>
16. Amin N-, Hussain A, Alamzeb S, Begum S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food Chem* [Internet]. 2013;136(3):1515–23. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814612014628>
17. American Public Health Association, APHA. Water Environment Federation (1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. 1996;
18. Islam M, Ahmed M, ... MR-E, 2015 undefined. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. Elsevier [Internet]. [cited 2018 Mar 25]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X14003719>
19. US EPA O. Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. [cited 2018 Mar 24]; Available from: <https://www.epa.gov/homeland-security-research/method-2007-determination-metals-and-trace-elements-water-and-wastes>
20. Gil MV, Calvo LF, Blanco D, Sánchez ME. Assessing the agronomic and environmental effects of the application of cattle manure compost on soil by multivariate methods. *Bioresour Technol* [Internet]. 2008 Sep [cited 2018 Mar 3];99(13):5763–72. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407008528>
21. Paredes C, Medina E, Bustamante MA, Moral R. Effects of spent mushroom substrates and inorganic fertilizer on the characteristics of a calcareous clayey-loam soil and lettuce production. *Soil Use Manag*. 2016;32(4):487–94.
22. Rinaldi S, De Lucia B, Salvati L, Rea E. Understanding complexity in the response of ornamental rosemary to different substrates: A multivariate analysis. *Sci Hortic (Amsterdam)* [Internet]. 2014;176(September):218–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2014.07.011>

23. Torres G, Navarro EA, Languasco J, Campos K, Cuizano N. Estudio preliminar de la fitoremediación de cobre divalente mediante *Pistia stratioides* (lechuga de agua). Descargado http://cienciaescolar.net/proyectos/wpcontent/uploads/2009/09/Art_14_Torres_lechuga_agua.pdf el. 2007;15.
24. Meng W, Wang Z, Hu B, Wang Z, Li H, Goodman RC. Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin China: A case study assessment. *Agric Water Manag* [Internet]. 2016;171:153–61. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037837741630097X>
25. Gaete H, Aránguiz F, Cienfuegos G, Tejos M. Metales pesados y toxicidad de aguas del río Aconcagua en Chile. *Quim Nova*. 2007;30(4):885.
26. Ministerio del Ambiente. Anexo 1 Del Libro Vi Del Texto Unificado De Legislacion Secundaria Del Ministerio Del Ambiente: Norma De Calidad Ambiental Y De Descarga De Efluentes Al Recurso Agua. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes : Recurso Agua. 2014.
27. Ward GM. Molybdenum toxicity and hypocuprosis in ruminants: a review. *J Anim Sci*. 1978;46(4):1078–85.
28. Igarza LM, Auza N. Buenos Aires (Argentina). Fac. de Ciencias Veterinarias) Y (Universidad N del C. Molybdenum in ruminants: a review of the physiological and toxic aspects. Vol. v. 27, *Archivos de Medicina Veterinaria* (Chile). 1995.