



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y MINERALOGÍA

**COLOR DE POLVOS URBANOS COMO
INDICADORES DE CONTAMINACIÓN POR
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS: EL
CASO DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

**CON ESPECIALIDAD EN:
GEOCIENCIAS Y PLANIFICACIÓN DEL TERRITORIO**

PRESENTA

**Ing. BIO TECNÓLOGO. JOSÉ LUIS
CORTÉS ESQUIVEL**

Asesor

Doctora en Ciencias y Biotecnología de
Plantas Ma. Del Carmen Delgado Carranza

Co-asesor

Doctor en Ciencias (Biología) Francisco
Bautista Zúñiga

MORELIA, MICHOACÁN, MAYO DE 2015



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIAS DE LA TIERRA
MAESTRÍA EN GEOCIENCIAS Y PLANIFICACIÓN DEL TERRITORIO



Morelia, Michoacán a 20 de marzo de 2015
Oficio 030/2015

Por este medio se hace constar que el Ing. Biotecnólogo: José Luis Cortés Esquivel (Matrícula: 1231921C) ha concluido su tesis de Maestría titulada: Color de polvo urbanos como indicadores de contaminación por elementos potencialmente tóxicos: el caso de Ensenada, Baja California.

Se solicita al Comité de Examen que revise la tesis, ofrezca sus comentarios y observaciones al Ingeniero y cuando lo consideren pertinente emitan su voto aprobatorio de la tesis a través del SIIA.

Comité de Examen:

Directora: Dra. María del Carmen Delgado Carranza.

Sínodo: Dra. Isabel Israde Alcántara.

Sínodo: Dra. Patricia Quintana Owen.

Sínodo: Dr. Avto Gogichaishvili.

Sínodo: Dra. Erna Martha López Granados.

Sínodo suplente: Dr. Jorge Alejandro Ávila Olivera.

Sin otro particular por el momento quedo a su disposición para cualquier duda o comentario que tuvieran al respecto.

ATENTAMENTE

Dra. Erna M. López Granados
Coordinadora de la Maestría

Dedicatoria

A mi esposa que amo tanto, gracias por los consejos, por estar conmigo en las noches en vela cuando estaba trabajando para poder terminar mis estudios, por el apoyo emocional, por todo lo mejor de ti para mí, muchas gracias.

A mi pequeño hijo Luis David que hace unos días acaba de nacer y que es mi motor para levantarme cada día y seguir luchando.

A mis padres y hermanos que han estado conmigo desde que inicie mis estudios, gracias por todo el apoyo emocional y económico.

A mis compañeros y amigos de trabajo, por todos los consejos que me dieron para retomar el rumbo cuando mis ideas no eran claras.

A mis asesores que me apoyaron académica y económicamente cuando me quede sin beca, muchas gracias.

A Dios por permitirme terminar una etapa más en la vida y por permitirme estar al lado de todas estas personas que me apoyan día con día, muchas gracias.

“Agradables son los trabajos terminados”

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca de posgrado en maestría convocatoria 2011-2012 cuarto periodo.

Al proyecto CONACyT “Las propiedades magnéticas de los suelos y sus aplicaciones: contaminación, clasificación, cartografía y uso del fuego en la agricultura (Clave: 169915)” por el apoyo de beca como asistente de proyecto.

Al apoyo económico del Dr. Francisco Bautista, la Dra. Patricia Quintana y el Dr. Avto Gogichaishvili para poder terminar mis estudios de maestría y por los gastos de titulación.

Al Dr. Rubén Cejudo, al M.C. Alexander Sánchez, al Dr. Carlos Figueroa y al Dr. Alejandro García por el apoyo de muestreo de zona de estudio.

Al M.C. Daniel Aguilar por el apoyo técnico para análisis de muestras en el CINVESTAV Unidad Mérida.

A la Dra. Ma. Alcalá de Jesús por asesorarme durante los primeros semestres de maestría.

Al Dr. Francisco Bautista (Director de tesis), la Dra. Carmen Delgado, La Dra. Patricia Quintana, y el Dr. Avto Gogichaishvili por la asesoría de tesis.

A la Dra. Carmen Delgado, la Dra. Isabel Israde, La Dra. Patricia Quintana, al Dr. Avto Gogichaishvili, la Dra. Erna López y al Dr. Alejandro Ávila por ser parte de mi comité de mesa sinodal para presentación de tesis.

Trabajo interinstitucional



Dra. Carmen Delgado



Dr. Francisco Bautista Zúñiga

M.C. Alexander Sánchez Duque



Dr. Avto Gogichaishvili

Dr. Rubén Cejudo



Dra. Patricia Quintana Owen

M.C. Daniel Aguilar Treviño



Dr. Carlos Figueroa

Dr. Alejandro García



ÍNDICE

ÍNDICE	VI
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN -----	3
1.1. Antecedentes-----	6
1.2. Justificación-----	8
1.3. Objetivos-----	9
1.3.1 Objetivos generales-----	9
1.3.2 Objetivos específicos-----	9
1.4. Hipótesis-----	9
CAPÍTULO 2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO-----	10
2.1. Ubicación del área de estudio-----	10
2.2. Clima-----	11
2.3 Geología-----	11
2.4 Edafología-----	12
2.5 Fisiografía-----	12

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS -----	15
3.1. Índice de color y elementos potencialmente tóxicos-----	16
3.2. Análisis químicos-----	17
3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)-----	17
3.2.2. Microscopio electrónico de barrido (MEB) con espectrómetro de dispersión de rayos X (EDAX)-----	18
3.3. Correlaciones de elementos potencialmente tóxicos por grupo de color-----	19
3.3.1. Análisis estadísticos-----	19
3.4. Índices de contaminación-----	21
3.5. Análisis geoestadístico-----	21
 CAPÍTULO 4. RESULTADOS -----	 24
4.1. Agrupación de muestras por coloración-----	24
4.2. Análisis estadísticos de índices de color con los elementos potencialmente tóxicos-----	26
4.3. Estadística descriptiva de los elementos potencialmente tóxicos-----	29
4.4. Contenido de elementos potencialmente tóxicos por tipo de sustrato-	29

4.5. Identificación de partículas por microscopio electrónico de barrido (MEB)-----	31
4.6. Análisis geoestadístico-----	33
4.6.1. Mapas de distribución espacial con Kriging ordinario (KO)-----	37
4.6.2. Mapas de distribución espacial con Krging indicator (KI)-----	45
 CAPÍTULO 5. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES -----	 52
5.1. Discusiones-----	52
5.1.1. Color de polvos urbanos-----	52
5.1.2. Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB-EDAX)-----	53
5.1.3. Análisis geoestadístico-----	54
5.2. Conclusiones-----	54
 Bibliografía -----	 56

Índice de figuras

Figura 1. Localización de Ensenada, Baja California-----	10
Figura 2. Mapa edafológico de Ensenada, Baja California (INEGI, 2010)-	13

Figura 3. Mapa de fisiografía de Ensenada, Baja California (INEGI, 2010)-	14
Figura 4. Distribución de los sitios de muestreo en Ensenada, Baja California-----	15
Figura 5. Colorímetro Konica Minolta modelo CR400m-----	16
Figura 6. Espectrómetro Jordan Valley EX-6600 (CINVESTAV Mérida)----	17
Figura 7. MEB ambiental Philips ESEM XL30 con un equipo acoplado EDAX GENESIS con detector SiLi, 10L 204Bt-----	18
Figura 8. Agrupación de muestras con respecto a su coloración-----	24
Figura 9. Gráficas de cajas de bigotes con muescas, determinando las diferencias significativas para medianas de Ni, Cu, Zn, Pb y Rb por grupo de índice de color I= rojos oscuros; II= grises; III= cafés rojizos claros; y IV= grises-café claros-----	28
Figura 10. Gráficas de cajas de bigotes con muescas, la cual indica las diferencias significativas para medianas de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn por tipo de sustrato I=cemento; II= asfalto; III= suelo-----	30
Figura 11. a) Muestra de polvo urbano obtenida en la zona noreste de la ciudad de Ensenada donde muestra pocas partículas de EPT; b) Muestra de polvo urbano obtenido de la zona suroeste de la ciudad de Ensenada, Baja California donde muestra una mayor cantidad de partículas de EPT-	31
Figura 12. Partículas metálicas obtenidas de polvos urbanos provenientes de Ensenada, Baja California: a) partícula de 25 µm con Fe, Cr, Ni y Si; b)	

partícula de 18 μm con Fe, Cr, Mn, Al y Si; c) partícula de 5 μm con Ti, Fe, Al, Mg y Si; d) partícula de 60 μm con Ti, Fe, Al, Si, Mg y V-----	32
Figura 13. Partículas metálicas obtenidas de polvos urbanos provenientes de Ensenada, Baja california: a) partícula de 8.69 μm la cual contiene Fe, Al, Ni y Cr; b) partícula de 3.73 μm la cual contiene Fe, Ti, Al, Si y V-----	33
Figura 14. Modelos de variogramas de concentraciones de EPT-----	35
Figura 15. Modelos de variogramas con umbrales de índices de contaminación para Cr, Zn, Ni, Rb y Pb con IC= 3; V con límite permisible de la NOM-147-SEMARNAT = 78 mg kg^{-1} -----	36
Figura 16. Mapa de concentraciones del Cr en Ensenada, Baja California	38
Figura 17. Mapa de concentraciones del Cu en Ensenada, Baja California-	39
Figura 18. Mapa de concentraciones del Zn en Ensenada, Baja California-	40
Figura 19. Mapa de concentraciones del Ni en Ensenada, Baja California-	41
Figura 20. Mapa de concentraciones del Rb en Ensenada, Baja California-	42
Figura 21. Mapa de concentraciones del Pb en Ensenada, Baja California-	43
Figura 22. Mapa de concentraciones del V en Ensenada, Baja California-	44
Figura 23. Mapa de Cr con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California-----	46
Figura 24. Mapa de Zn con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California-----	47

Figura 25. Mapa de Ni con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California-----	48
Figura 26. Mapa de Rb con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California-----	49
Figura 27. Mapa de Pb con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California-----	50
Figura 28. Mapa límite permisible del V (78 mg kg ⁻¹) en Ensenada, Baja California-----	51

Índice de cuadros

Cuadro 1. Matriz de congruencia entre los grupos formados por color de acuerdo con los índices de color-----	24
Cuadro 2. Matriz de congruencia entre los grupos formados por color de acuerdo con los elementos potencialmente tóxicos (EPT)-----	25
Cuadro 3. Regresiones múltiples entre el índice hue y los elementos potencialmente tóxicos-----	26
Cuadro 4. Regresiones múltiples entre el índice de rojez y los elementos potencialmente tóxicos-----	26
Cuadro 5. Regresiones múltiples: índice saturación y los elementos potencialmente tóxicos-----	27

Cuadro 6. Estadística descriptiva de los elementos potencialmente tóxicos-----	29
Cuadro 7. Características de los semivariogramas de concentraciones de los EPT en polvos urbanos-----	34
Cuadro 8. Características de los semivariogramas de índices de contaminación de los EPT en polvos urbanos-----	34

RESUMEN

El diagnóstico de contaminación por elementos potencialmente tóxicos (EPT) no se realiza periódicamente por los costos, esfuerzos necesarios de análisis. Uno de los principales problemas de Ensenada es que cuenta con un embarcadero que ocupa gran parte de la zona costera oeste de la ciudad, estos barcos emiten una gran cantidad de gases contaminantes que contienen elementos potencialmente tóxicos (EPT) que son transportados por el viento y son depositados por toda la ciudad. Las cenizas y humos de combustión imprimen un color oscuro al suelo y polvo por lo que el color podría funcionar como indicador *proxy*, los diagnósticos de distribución espacial de contaminación por EPT podrían ayudar a identificar las zonas con mayor contaminación para plantear soluciones ambientales. El objetivo de este trabajo es evaluar la correlación del color de los polvos urbanos con los elementos potencialmente tóxicos como metodología *proxy*, así como la evaluación de la distribución espacial de los elementos potencialmente tóxicos para identificar las zonas con mayor contaminación en Ensenada, Baja California. Se analizaron 86 muestras de polvos urbanos provenientes de Ensenada, Baja California. Se midió el color utilizando el sistema RGB para calcular los índices de color hue (IH), rojez (IR) y saturación (IS). Se determinaron concentraciones de EPT por FRX. Se identificaron y cuantificaron las concentraciones de partículas metálicas con MEB-EDAX provenientes de los polvos. Con análisis discriminantes se formaron cuatro grupos de muestras considerando los índices de color. Se realizaron regresiones múltiples entre los índices de color con EPT por grupo, el IH obtuvo $r^2 = 0.58$ a 1; IR $r^2 = 0.67$ a 1; y para IS $r^2 = 0.31$ a 1, todos con valores de $p < 0.09$. La prueba de Kruskal-Wallis mostró diferencias entre las medianas de cada grupo de color con Ni, Cu, Zn, Pb y Rb, para el caso de cada tipo de sustrato tuvo diferencias significativas para el Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Partículas obtenidas con MEB-EDAX mostraron ser de origen antrópico por su forma esférica, los elementos con mayor presencia fueron Fe, Cr, Mn, Ni, Ti, Al, V. Los mapas de distribución espacial de los EPT con kriging ordinario (KO) de la ciudad de Ensenada mostraron que la zona oeste y suroeste son las zonas con mayor contaminación de Cr, Cu, Zn Ni y Pb, mientras que los mapas de probabilidad de índices de contaminación con kriging indicator (KI) muestran que el noreste cuenta con la mayor probabilidad de contaminación por Cr, Zn, Ni, Rb y Pb. Por consiguiente, los índices de color de los polvos urbanos pueden ser considerados indicadores *proxy* por su bajo costo, por ser rápidos y confiables; el análisis de las partículas y sus concentraciones determinadas por MEB-EDAX demostraron que son de origen antrópico por sus características morfológicas y de las concentraciones de EPT; por otro lado, los mapas obtenidos a partir del análisis KO muestran que los polvos urbanos de la zona suroeste de Ensenada, Baja California contienen mayores concentraciones de EPT. Los mapas geoestadísticos de probabilidad con KI indican que en general la ciudad de Ensenada tiene la probabilidad a ser contaminada a excepción de algunos puntos en el noreste de la ciudad.

Palabras clave: índices de color; índice de rojez; índice de saturación; índice hue; partículas metálicas, kriging ordinario; kriging indicator.

ABSTRACT

The diagnosis of contamination by potentially toxic elements (PTE) is not made periodically by the cost and effort needed for testing. One of the main problems of Ensenada is that it has a pier that occupies much of the western coastal area of the city, these ships emit a lot of gases that contain potentially toxic elements (PTE), which are transported by the wind and deposited throughout the city. Ash and flue gases prints a dark colored in the soils and dust, so that the color could function as proxy indicator, the diagnostics of the spatial distribution of the PTE contamination could help identify areas with higher pollution to implement environmental solutions. The aim of this study was to evaluate the correlation of color in urban dusts with potentially toxic elements such proxy methodology, as well as evaluating the spatial distribution of potentially toxic elements to identify areas with higher pollution in Ensenada, Baja California. 86 samples of urban powders of Ensenada, Baja California were analyzed. Color was measured using the RGB system to calculate indices color hue (IH), redness (IR) and saturation (IS). PTE concentrations were determined by XRF. The SEM-EDAX identify and quantified metal particles. With discriminant analysis, four groups of samples considering the color indices were formed. Multiple regressions are performed between the colors indexes group with concentration of the PTE, the IH obtained $r^2 = 0.58$ to 1; IR $r^2 = 0.67$ to 1; and IS $r^2 = 0.31$ to 1, all p values < 0.09 . The Kruskal-Wallis test showed differences between the medians of each color group Ni, Cu, Zn, Pb and Rb, in the case of each type substratum showed significant differences for Cr, Cu, Ni, Pb and Zn. Particles obtained by SEM-EDAX showed to be of anthropic origin by its spherical shape, elements with greater presence were Fe, Cr, Mn, Ni, Ti, Al, V. The maps of spatial distribution of PTE with ordinary kriging (OK) from the city of Ensenada showed that the west and southwest area are the areas with the highest pollution Cr, Cu, Zn, Ni and Pb, while the probability maps of Index of contamination with indicator kriging (KI) showed that the Northeast has the highest probability of contamination by Cr, Zn, Ni, Rb and Pb. Therefore, the color indices of urban dusts can be considered proxy indicators for its low cost, fast and reliable; the analysis of the particles and their concentrations determined by SEM-EDAX showed that the particles are of anthropogenic by their morphological characteristics and concentrations of PTE; therefore, maps obtained from the analysis KO show that urban powders the southwest of Ensenada, Baja California contain higher concentrations of EFA. The geostatistical probability maps KI indicate that overall the city of Ensenada is likely to be contaminated with the exception of some points in the northeast of the city.

Keywords: color indexes; redness index; saturation index; hue index; metal particles, ordinary Kriging; indicator Kriging.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La contaminación de polvos urbanos por elementos potencialmente tóxicos (EPT) en las grandes ciudades es un problema grave que afecta directamente la salud de las personas ya que estos se encuentran dispersos en el ambiente y pueden llegar a ser inhalables por la población causando afecciones tales como el cáncer (Sabath & Osorio 2012; WHO, 2013), la contaminación por EPT varía según el tipo de uso de suelo y tipo de vialidad (Aguilar, Bautista, Goguitchaichvili & Morton, 2011; Guagliardi, Cicchela & Rosa 2012; Aguilar, Goguichaishvili, Escobar, Bayona, Bautista, Morales & Ihl, 2013a; Wang, Xia, Yu, Jia & Xu 2014).

Los diagnósticos de la contaminación por EPT en zonas urbanas no se realizan de manera periódica debido al gran número de muestras requeridas además que se utilizan análisis químicos los cuales son costosos, con largos tiempos de análisis y en algunos casos son destructivos. Por lo que se hace necesaria la búsqueda de indicadores rápidos, de bajo costo y confiables que permitan el análisis de un gran número de muestras de manera eficiente y económica como lo son las metodologías *proxy*, como por ejemplo los parámetros magnéticos (Aguilar et al., 2011; Reyes, Bautista, Goguitchaichvili, Contreras, Owen, Carvallo & Battu, 2013) y el color de los polvos, además de que los estudios de diagnóstico y monitoreo de los niveles de la contaminación EPT no se realizan periódicamente por el alto costo de análisis y del muestreo. Resulta urgente la realización de diagnósticos de la contaminación ambiental por ETP para identificar aquellas zonas de mayor contaminación por ETP y plantear acciones de solución.

El uso del color es utilizado en estudios de clasificación y génesis de suelos (Dobos, Ciolkosz & Waltman, 1990; Kumaravel, Sangode, Siva & Kumar 2010; IUSS

Working Group WRB, 2014) y sirve para identificar zonas de mayor fertilidad de suelos (Schulze, Nagel, Van, Henderson, Baumgardner & Stoot, 1993; Bautista-Zúñiga, Jimenez-Osornio, Navarro-Alberto, Manu & Lozano, 2003; Leirena-Alcocer & Bautista, 2014) debido al mayor contenido de materia orgánica (Curi & Franzmejer, 1984; Viscarra, Fouad & Walter, 2008) y para darle seguimiento a los óxidos de hierro y sus cambios por procesos edáficos (Schwertmann, 1993; Madeira, Bedidi, Cervelle, Pouget & Faly, 1997; Torrent & Barrón, 1999; Levin, Bendor & Singer, 2005; Viscarra et al., 2008; Kumaravel et al., 2010). Sin embargo los estudios sobre la relación entre los EPT y el color de los polvos urbanos no han sido explorados.

Observaciones de campo han permitido inferir que las partes superficiales de suelo y polvos urbanos contienen cenizas y partículas finas producto de la contaminación de automóviles y chimeneas, solo unos centímetros abajo el color cambia debido a que las partículas contaminantes se quedan en la superficie.

Recientemente se han fabricado equipos capaces de medir el color de suelo de manera numérica, con lo cual se elimina la subjetividad de su medición (Levin et al., 2005; Leirena & Bautista, 2014). El sistema de color RGB de James Clerk Maxwell generado en 1861 demostró que cualquier color se puede generar a partir de un tricroma, el cual utiliza los colores primarios (rojo (*Red*), verde (*Green*) y azul (*Blue*)) a partir de su longitud de ondas. El sistema de color RGB decimal indica la concentración de colores primarios a partir de datos numéricos que van de 0 a 255 para cada color, por lo que se pueden realizar métodos estadísticos para correlacionar esta propiedad con otras técnicas. A partir de las mediciones RGB se calculan los índices de hue, rojez y saturación.

Los niveles de contaminación por EPT en las ciudades depende, en algunos casos, de la infraestructura urbana y de los usos urbanos del suelo (Xingmei, 2005; Rodríguez-Salazar, 2011; Guzmán-Morales, 2011; Aguilar, 2012, 2013; Cejudo, 2013).

La geoestadística es una técnica que se ha incorporado con éxito en los últimos años a los sistemas de información geográfica (SIG), una de las ventajas del uso de la geoestadística estriba en poder conocer o estimar el valor de una variable en un sitio no muestreado considerando los valores de la variable de los puntos cercanos al sitio de interés, la ventaja es que considera la incertidumbre de la estimación, pero requiere de muestras con una distribución normal como el caso de usar Kriging ordinario (Atkinson, 1998; Yu-Pin *et al.*, 2010, López-Bonilla *et al.*, 2011; Aguilar *et al.*, 2013; Ascione, 2013; Rodríguez-Martín, 2013). Con un número limitado de sitios de muestreo, por ejemplo 100 es posible estimar los valores de una variable en 8000 sitios no muestreados con lo cual es posible la elaboración de mapas que permitan identificar la distribución espacial de EPT.

Existen varios tipos de interpolación tipo Kriging, como el Kriging ordinario (KO) que permite la elaboración de mapas y obtener un valor aproximado de la incertidumbre de la estimación; sin embargo, requiere datos que tengan una distribución gaussiana que en aspectos de contaminación a menudo no se tiene. (Juang *et al.*, 2004; Delgado *et al.*, 2010). Otra opción es la interpolación tipo Kriging indicator (KI) que permite realizar mapas de probabilidad con valores de 0 a 1, si el valor está por debajo de 1 indica que las concentraciones están por debajo de valor umbral un valor umbral de contaminación utilizando datos de distribución no gaussiana (Antunes, 2013, Aguilar *et al.*, 2013b; Ihl *et al.*, 2015).

1.1. Antecedentes

La contaminación por EPT presentan interés global, esto por los múltiples daños a la salud de las personas que viven en las zonas urbanas (Sabath, 2012; WHO, 2013). Estudios realizados por la OMS (2013) e instancias médicas nacionales (Gómez *et al.*, 2002) han demostrado que algunas enfermedades tales como el cáncer están ligadas directamente por la exposición prolongada a los EPT dispersos en el ambiente. En Ensenada, Baja California no hay programas de estudios detallados de la contaminación por EPT en polvos urbanos. Existen estudios que podrían usarse como metodologías *proxy* con las que se pudieran identificar las zonas con mayor contaminación de manera sencilla, rápida y confiable. Una de estas metodologías es el uso del color de suelos que en estudios anteriores se ha utilizado en clasificaciones y génesis de suelos (Dobos *et al.*, 1990; Kumaravel *et al.*, 2010; IUSS Working Group WRB, 2014) además, se han utilizado para identificar zonas de mayor fertilidad de suelos (Schulze *et al.*, 1993; Bautista *et al.*, 2003; Leirena-Alcocer, 2014), fertilidad de suelos debido al mayor contenido de materia orgánica (Curi, 1984; Viscarra *et al.*, 2008) y como seguimiento a los óxidos de hierro y sus cambios en procesos edáficos (Schwertmann, 1993; Madeira *et al.*, 1997; Torrent, 1999; Levin *et al.*, 2005; Viscarra *et al.*, 2008; Kumaravel *et al.*, 2010). La geoestadística es una técnica que se ha incorporado con éxito en los últimos años a los sistemas de información geográfica (SIG), una de las ventajas del uso de la geoestadística estriba en poder conocer o estimar el valor de una variable en un sitio no muestreado considerando los valores de la variable de los puntos cercanos al sitio de interés a lo cual se le denomina interpolación (Atkinson, 1998; Yu-Pin, 2010, López-Bonilla, 2011; Aguilar *et al.*, 2013; Ascione, 2013; Rodríguez-Martín,

2013). Existen varios tipos de interpolación tipo Kriging, como el KO que se ha utilizado para la elaboración de mapas y obtener un valor aproximado de la incertidumbre de la estimación (Juang *et al.*, 2004; Delgado *et al.*, 2010), además del uso de la interpolación tipo KI que se ha utilizado para realizar mapas de probabilidad con valores de 0 a 1 (Antunes, 2013, Aguilar *et al.*, 2013b; Ihl *et al.*, 2015). El uso del color de los suelos como metodología *proxy* para determinación de contaminación por EPT en zonas urbanas aún no ha sido explorada.

Estudios hechos con MEB-EDAX como el de Jones (2008) permitieron asociar partículas esféricas con las altas temperaturas las cuales contenían Fe, Ni, Cr, Ti, Al y Mn, estos elementos son fácilmente inhalables por el hombre, además de ser tóxicas.

1.2. Justificación

La contaminación generada por los EPT en Ensenada, Baja California es un problema grave que ha aumentado en los últimos años y afecta la salud de la población que está en contacto con la exposición prolongada con estos contaminantes. Su toxicidad es tan fuerte que incluso varios tipos de cáncer están ligados a estos EPT, sin embargo los estudios de contaminación por EPT no se realizan periódicamente por el gran costo de los análisis químicos y el tiempo que implican. Por ello se hace necesaria la búsqueda de indicadores rápidos, de bajo costo y confiables que permitan el análisis de un gran número de muestras de manera eficiente y económica como lo son las metodologías *proxy*. Observaciones de campo han permitido deducir que la parte superficial de los polvos urbanos contienen cenizas y partículas finas producto de la contaminación de automóviles y chimeneas de barcos, solo unos centímetros por debajo del nivel del suelo el color cambia debido a que las partículas contaminantes se quedan en la superficie; se infiere que las cenizas y humos de combustión imprimen un color oscuro a los polvos urbanos por lo que el color podría funcionar como indicador *proxy*. Los niveles de contaminación por EPT en las ciudades dependen, en algunos casos, de la infraestructura urbana y de los usos urbanos del suelo; sin embargo, los monitoreos de la distribución espacial de los EPT tampoco se realizan periódicamente por lo que resulta urgente la realización de diagnósticos de la contaminación ambiental por EPT para identificar aquellas zonas de mayor contaminación por EPT y plantear acciones de solución.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

- Evaluar la correlación del color de los polvos urbanos con los elementos potencialmente tóxicos como metodología *proxy*, y la distribución espacial de los elementos potencialmente tóxicos para identificar las zonas con mayor contaminación en Ensenada, Baja California.

1.3.2. Objetivos específicos

- ✓ Evaluar la correlación entre el color de los polvos urbanos y la concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPT) para ser utilizadas como metodología *proxy*.
- ✓ Analizar la distribución espacial de Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn y Ni en polvos urbanos para identificar las zonas de mayor contaminación en la ciudad de Ensenada, Baja California por medio de técnicas geoestadísticas.

1.4. Hipótesis

Las cenizas y humos de combustión pueden imprimir un color oscuro al suelo y polvo por lo que el color podría funcionar como indicador *proxy*, esto nos ayudaría a establecer que mientras más oscuros sean los polvos urbanos mayores concentraciones de EPT por lo tanto podrían ser los más contaminados.

La zona oeste será la zona con mayor contaminación ya que en ella se encuentra el embarcadero y la carretera transpeninsular por lo que la distribución de los EPT se concentrará con mayor intensidad en esta zona.

CAPITULO 2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

2.1. Ubicación del área de estudio

La ciudad de Ensenada es la capital de Baja California tiene una población total de 466,814 habitantes al 2010 con un crecimiento anual del 3.9%, la principal actividad económica es la pesca (INEGI, 2010), otras actividades económicas son el turismo y la agricultura, siendo una zona costera turística (Figura 1).

Ensenada se ubica entre los paralelos $27^{\circ} 59'$ y $32^{\circ} 24'$ de latitud norte; los meridianos $112^{\circ} 44'$ y $116^{\circ} 54'$ de longitud oeste; con una altitud de 20 msnm, colinda al norte con los municipios de Playas de Rosarito, Tijuana, Tecate, Mexicali y el Golfo de California; al este con el Golfo de California; al sur con Baja California Sur y el Océano Pacífico; al oeste con el Océano Pacífico y el municipio de Playas de Rosarito, ocupa el 73.13% de la superficie del estado.



Figura 1. Localización de Ensenada, Baja California.

2.2. Clima

Según el INEGI (2010), Ensenada posee un clima mediterráneo seco subhúmedo, las precipitaciones son escasas y se concentran en los meses más fríos, de noviembre a febrero, en los cuales la temperatura promedio es de 13 °C y en invierno puede llegar a helar. Los meses más cálidos y secos son de junio a septiembre y presentan una temperatura media de 22 °C. Por su ubicación costera la ciudad tiene un clima especialmente afectado por la corriente fría de California y por el hecho de que la temperatura oceánica alcanza sus máximos niveles estivales en agosto y septiembre, no en junio y julio como acontece en el interior de los continentes, debido al lento calentamiento que sufren las masas de agua con respecto a las terrestres. Es por este hecho que el final del verano y el principio del otoño es comúnmente la época más cálida de la ciudad (característica propia del clima mediterráneo, y en especial en su versión californiana). Los vientos de Santa Ana elevan las temperaturas en cualquier época del año, cuando la dirección del viento cambia y trae aire caliente del interior hacia la costa. Precisamente debido a la mayor debilidad de la influencia atemperadora marina a fines del verano y durante el otoño, ocurren más frecuentemente las temperaturas más altas (entre 25 y 30 °C usualmente).

2.3. Geología

Ensenada tuvo su construcción geológica a partir del : Cretácico hasta el Cuaternario, siendo las litologías dominantes las rocas Ígneas intrusivas, granodiorita-tonalita, granodiorita, granito y diorita, además de rocas Ígneas extrusivas que incluyen andesitas-tobas , basaltos, ,brechas volcánicas de

composición básica así como tobas de composición acida a intermedia; Dentro de las Rocas sedimentarias se integran a los conglomerados, areniscas, , calizas y lutitas-arenisca;; rocas metamórficas destacando los gneis, , y esquistos. Cubriendo estas secuencias se observan depósitos aluviales, eólicos y algunos lacustres.

2.4. Edafología

Ensenada, Baja California tiene una gran variedad de grupos de suelos como lo son el Leptosol, Regosol, Calcisol, Vertisol, Fluvisol, Planosol, Arenosol, Phaeozem, Cambisol, Solonchak, Luvisol, Solonetz, Gleysol, sin embargo la zona urbana está asentada entre los grupos de suelo, Leptosol que cubre gran parte de la zona, otros grupos de suelos aledaños a la zona urbana son los Regosols, Pheaozem y en menor proporción Cambisol y Fluvisol (Figura 2).

2.5. Fisiografía

Ensenada cuenta con dos provincias fisiográficas llamadas Península de Baja California y la Llanura Sonorense, las subprovincias son la Sierras de Baja California Norte, el Desierto de San Sebastián Vizcaíno, la Sierra de la Giganta y el Desierto de Altar. Su sistema de topoformas se deriva con la Sierra, Meseta, Lomerío, Llanura aluvial, Bajada, Valle, Campo de dunas y Playa o barra (Figura 3).

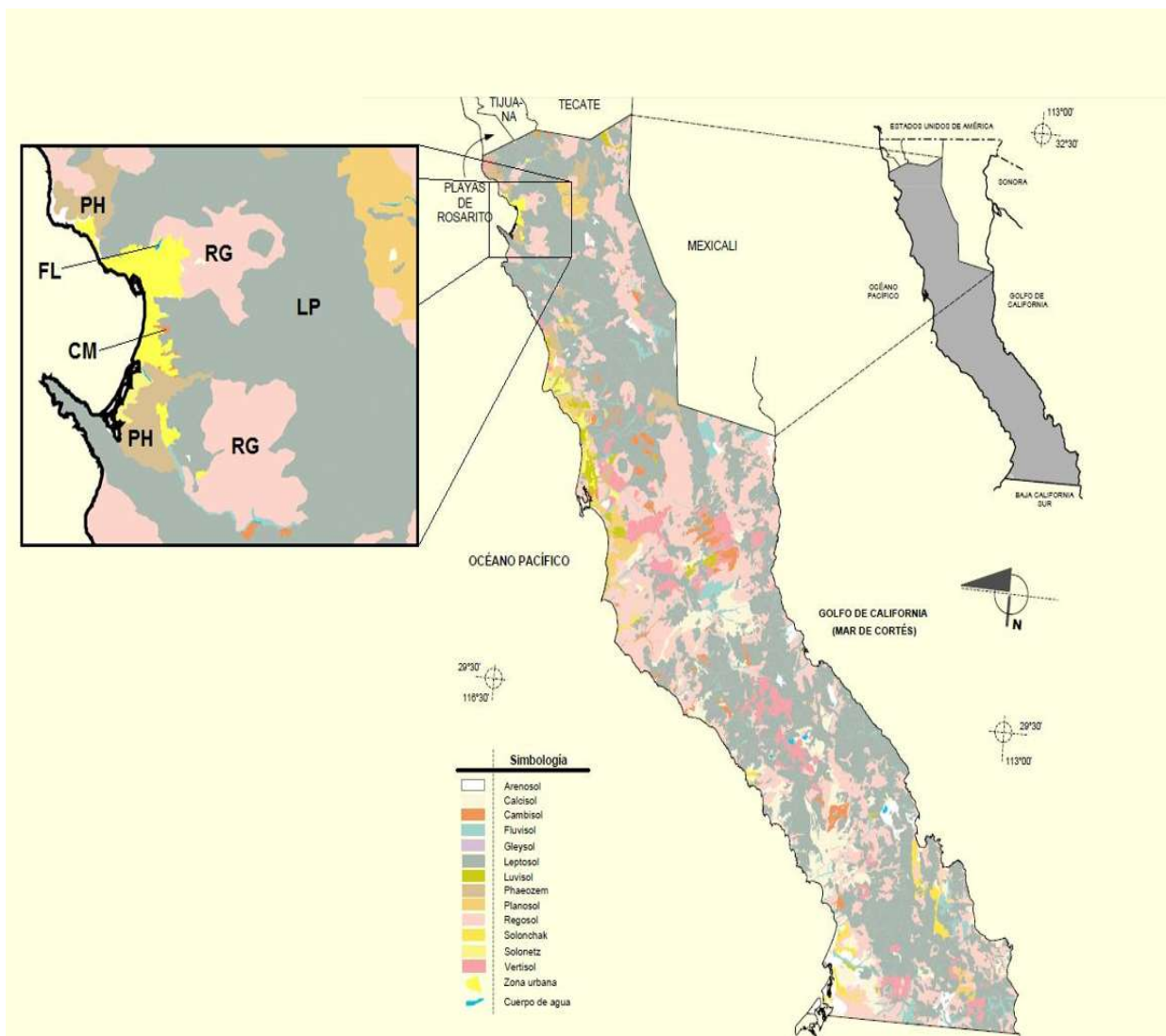


Figura 2. Mapa edafológico de Ensenada, Baja California (INEGI 2010).

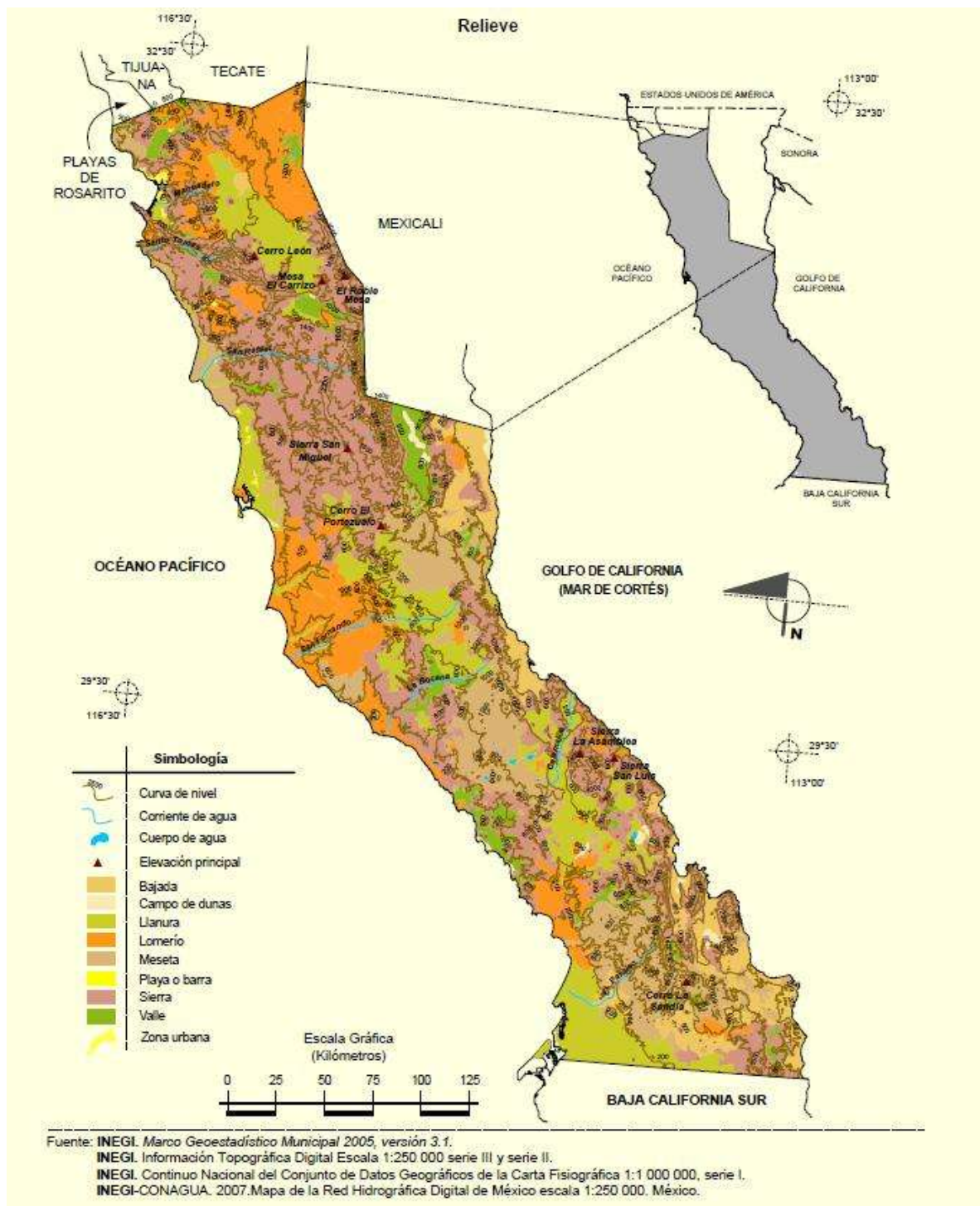


Figura 3. Mapa de fisiografía de Ensenada, Baja California (INEGI 2010).

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se diseñó un muestreo sistemático homogéneamente distribuido, del cual se tomaron 86 muestras de polvos urbanos sobre cemento, asfalto y suelo (Figura 4) de la siguiente manera. Se tomó el polvo que se encontraba delimitado en 1 m^2 de la superficie de las calles de la ciudad bajo las banquetas o aceras. La muestra de polvo se recolectó con ayuda de una brocha y cada muestra fue empaquetada en bolsas de plástico, etiquetadas y georeferenciadas, posteriormente se llevaron al laboratorio. Los polvos fueron secados durante dos semanas a la sombra y en ausencia de luz para evitar procesos químicos en las muestras, por último, fueron molidas con un mortero de ágata y se tamizaron con malla 10 de 2 mm. Los polvos tamizados se dividieron en dos partes, una para realizar mediciones de color y otra para los análisis químicos.



Figura 4. Distribución de los sitios de muestreo en Ensenada, Baja California.

OBJETIVO 1.1. Evaluar la correlación entre el color de los polvos urbanos y la concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPT) para ser utilizadas como metodología *proxy*.

3.1. Índices de color y los elementos potencialmente tóxicos

Las mediciones de color de los polvos urbanos se realizaron con un colorímetro Konica Minolta modelo CR400m (Figura 5), el cual muestra los resultados en sistema de color X, Y, Z, y mediante el programa *Color Slide Rule* los datos se convirtieron en sistema de color RGB decimal. A partir de este sistema se obtuvieron los índices de color o cromaticidad hue (IH), rojez (IR) y saturación (IS).

Los índices de color IH, IR e IS de los polvos urbanos se obtuvieron por medio de los siguientes cálculos (Levin *et al.*, 2005):

$$IH = (2 * R - G - B) / (G - B) \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde: R = Red, G= Green y B = Blue.

$$IR = R^2 / (B * G^3) \quad \text{Ec. 2}$$

$$IS = (R - B) / (R + B) \quad \text{Ec. 3}$$



Figura 5. Colorímetro Konica Minolta modelo CR400m.

3.2. Análisis químicos

3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para determinar las concentraciones de Cr, Pb, V, Rb; Cu, Zn y Ni de los polvos urbanos se realizó lo siguiente: se prepararon pastillas colocando 0.4 g de muestra en un dado de 5 mm de diámetro y se comprimieron a 4000 psi de presión durante 2 min sin ningún tratamiento químico o aglutinante, para obtener pastillas que fueron colocadas en un portamuestras y selladas con una película de mylar. Los análisis se realizaron con un equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (FRX-ED), con un espectrómetro Jordan Valley EX-6600, equipado con un detector de Si (Li) con un área activa de 20 mm² y una resolución de 140 eV a 5.9 keV, operado a un máximo de 54 keV y 4800 μ A (figura 6). Los análisis se realizaron en el laboratorio de CINVESTAV Unidad Mérida, Yucatán (Beckhoff *et al.*, 2006; Fitton, 1997; Ihl *et al.*, 2015). Se utilizaron patrones de estándares geológicos y edáficos (Lozano y Bernal, 2005; Khodeir *et al.*, 2012).



Figura 6. Espectrómetro Jordan Valley EX-6600. (CINVESTAV Mérida).

3.2.2. Microscopio electrónico de barrido (MEB) con espectrómetro de dispersión de rayos X (EDAX)

Se identificaron partículas metálicas de los polvos urbanos para definir si éstas contenían EPT y determinar sus concentraciones. Se identificaron partículas menores a 10 μm de partículas con EPT las cuales son fácilmente inhalables además de ser tóxicas, esto se realizó tomando las muestras tamizadas con malla No. 10 (2 mm), fueron homogeneizadas y colocadas sobre un portamuestras el cual contenía un trozo de cinta adhesiva de carbono de 0.5 cm^2 para adherir los polvos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental Philips (modelo ESEM XL30) que tiene acoplado un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDAX Modelo GENESIS con detector SiLi,10L, 204Bt con una PC para la adquisición de datos DPP FR2 y Software Génesis Ver, 6.37 (Figura 7).



Figura 7. MEB ambiental Philips ESEM XL30 con un equipo acoplado EDAX GENESIS con detector SiLi,10L, 204Bt.

3.3. Correlaciones de elementos potencialmente tóxicos por grupo de color

3.3.1. Análisis estadístico

Las muestras de polvos urbanos se agruparon con base en el color identificado con las tablas Munsell (Color M, 2000). Para validar la formación de los grupos por color se realizó un análisis discriminante con el software *Statgraphic Plus 5.1*, las variables dependientes fueron cuatro grupos por color y como variables independientes los índices de hue, rojez y saturación.

Se realizó un análisis discriminante para permitir validar la formación de grupos de muestras con base en un conjunto de variables independientes, es una técnica de clasificación y asignación de elementos a un grupo. La clasificación de los elementos de una población o grupo se lleva a cabo con las funciones lineales o cuadráticas (Lévy, Varela, Calvo & Rodríguez, 2003).

Al interior de cada grupo de polvos urbanos por color se realizaron correlaciones múltiples entre los índices de color y los EPT utilizando el *Statgraphics plus 5.1*. La regresión múltiple establece la relación de una variable dependiente Y con respecto de una variable X ($X_1, X_2... X_n$) en un espacio multidimensional. El coeficiente β es el incremento de Y en unidades al aumentar X . La ecuación de regresión múltiple incluye un dato por cada predictor $\beta_1, \beta_2, \beta_n$ (Aiken & West, 1991).

$$Y = a + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + ... \beta_n X_n + e \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde: Y = variable independiente (índices de color de suelo hue, rojez y saturación); $a, \beta_1 X_1, \beta_2 X_2, \beta_n X_n$ = valores o parámetros desconocidos a estimar (concentraciones de EPT) y e = error de la predicción.

Se realizó la estadística descriptiva donde se incluyó el promedio, media geométrica, desviación estándar, mínimo y máximo de las concentraciones de los elementos Cr, Cu, Zn, Ni, Rb, Pb y V para identificar la normalidad de los datos.

Se realizaron análisis de varianza y comparación de las medianas con la finalidad de comparar los contenidos de EPT por grupo de color de polvos urbanos. Se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis, ya que es el mejor método para comparar poblaciones donde la distribución de los datos no son normales, se comparan las medianas como hipótesis en el que los grupos son iguales entre sí, combina los datos de los grupos y los ordena en forma ascendente, posteriormente calcula el rango promedio para los datos de cada grupo. Si el resultado del valor de P es inferior a 0.05 indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas, si el valor de p es superior a 0.05 entonces no se encontrará una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas (Kruskal & Wallis, 1952), de igual manera se realizaron análisis de varianza con el método de Kruskal-Wallis, para cada elemento y para cada tipo de sustrato de donde se obtuvo la muestra.

OBJETIVO 1.2. Analizar la distribución espacial de Cr, Pb, V, Rb; Cu, Zn y Ni en polvos urbanos para identificar las zonas de mayor contaminación en la ciudad de Ensenada, Baja California por medio de técnicas geoestadísticas.

3.4. Índices de contaminación

Con las concentraciones de Cr, Pb, V, Rb; Cu, Zn y Ni se calcularon los índices de contaminación (IC) con la siguiente ecuación:

$$IC = -\left(1 - \left(\frac{M}{B}\right)\right) \quad \text{Ec. 5}$$

Dónde: M = Valor de concentración de muestra a analizar y B = valor de concentración de muestra blanco o muestra no contaminada. Un valor de IC= 0 significa que la muestra tiene el mismo valor que la muestra control no contaminada; cuando IC= 1 significa que la muestra a evaluar contiene una vez más la concentración de una muestra no contaminada (muestra control); cuando IC= 2 la muestra a evaluar contiene dos veces el valor del control; IC=3 la muestra a evaluar contiene tres veces el valor del control.

3.5. Análisis geoestadístico

Se creó una base de datos georeferenciada de los puntos muestreados y con los resultados obtenidos de las concentraciones de EPT, los datos estadísticos se analizaron con el programa GS+ (Gamma DesignSoftware, 2006) donde se realizó un análisis exploratorio de datos, posteriormente se realizó una autocorrelación espacial y por último se hicieron semivariogramas a partir de la ecuación:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad \text{Ec. 6}$$

Donde, $Y(h)$ expresa el valor del semivariograma experimental para todos los pares de datos a una distancia h ; $Z(X_i)$ expresa los valores de las concentraciones de EPT i ; $Z(X_i + h)$ es igual a las concentraciones de los EPT de otros puntos separados de x_i a una distancia h ; x_i expresa los puntos georeferenciados con los valores de las concentraciones de EPT $Z(x_i)$; Y_n es igual al número de pares separados a una distancia h (Hernandez-Stefanoni y Ponce-Hernandez 2006, Delgado et al. 2010, Zhang, 2014).

Se obtuvo un modelo que se ajustó al semivariograma experimental (lineal, exponencial, esférico o Gaussiano).

Se realizaron diagramas de interpolación o estimación de valores con KO el para hacer mapas de distribución continua de concentraciones de Cr, Cu, Zn, Ni, Rb, Pb y V.

Se realizaron diagramas de interpolación KI para realizar mapas de zonas con mayor probabilidad a ser contaminadas. La variable medida en una escala continua se convierte en una variable indicadora, esta variable toma un valor de 0 a 1 en el punto muestreado y se compara con cada una de las demás variables en el área estudiada. Un valor <1 indica que las concentraciones están por debajo de valor umbral (Longley et al., 2005).

Las variables continuas (EPT) están determinadas como $Z(x_i)$ y la variable indicadora $I(x_i; z_k)$, determina el límite del umbral de los EPT establecidos en normas oficiales, definiéndose de la siguiente manera (Goovaerts 1997, 1999):

$$I(x_i; z_k) = \begin{cases} 1 & \text{if } Z(x_i) \leq z_k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}, \quad k = 1, \dots, K \quad \text{Ec. 7}$$

Donde, K es el número de corte, $\gamma^*(h)$ es igual al semivariograma indicador experimental, z_k se define para cada conjunto de indicadores y se expresa en la ecuación:

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [I(x_i; z_k) - I(x_i + h; z_k)]^2 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde, N(h) es igual al número de pares indicadores que convierten $I(x_i; z_k)$ y $I(x_i+h; z_k)$, los cuales están separados por un vector h. x_0 es la función de distribución acumulada y está dada por:

$$F(x_0; z_k | (n)) = I^*(x_0; z_k) = \sum_{i=1}^n \lambda_i I(x_i; z_k) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde, $I^*(x_0; z_k)$ es igual al nivel del indicador estimado en las áreas no muestreadas, x_0 y λ_i es igual a la estimación del valor del indicador conocido $I(x_i; z_k)$.

Se utilizó un umbral IC= 3 para los elementos Cr, Ni, Zn, Pb, Rb mientras que para el V se utilizó un umbral de 78 mg kg⁻¹ de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana “NOM-147-SEMARNAT” (SEMARNAT, 2007). La principal atribución de la geoestadística es la interpolación o estimación de valores a partir de puntos muestreados para crear mapas de datos continuos (Goovaerts, 1999; Xinmei, 2005).

Los mapas fueron realizados con el software ArcGIS 10.1 (ESRI, 2004) con un datum de referencia horizontal y el Sistema Geodésico Mundial 84 (WGS84).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. Agrupación de muestras por coloración

Los grupos formados está integrados por: el grupo I correspondió a los rojos oscuros (2.5 YR 2.5/2), el grupo II a grises (10 YR 5/1), el grupo III a los cafés rojizos claros (5 YR 6/4) y el grupo IV grises-cafés claros (10 YR 6/2), (Figura 8).



Figura 8. Agrupación de muestras con respecto a su coloración.

Se obtuvo una clasificación correcta del 100% de las muestras para cuatro grupos de color y los índices de color como son hue, rojez y saturación (Cuadro 1).

Cuadro 1. Matriz de congruencia entre los grupos formados por color de acuerdo con los índices de color

Grupos	N	Predicción			
		Rojos oscuros	Grises	Cafés rojizos claros	Grises-cafés claros
Rojos oscuros	6	6	0	0	0
		100 %	0 %	0 %	0 %
Grises	63	0	63	0	0
		0 %	100 %	0 %	0 %

Cafés rojizos claros	11	0	0	11	0
		0 %	0 %	100 %	0 %
Grises-cafés claros	6	0	0	0	6
		0 %	0 %	0 %	100 %

Los polvos urbanos agrupados por color también fueron validados por su relación con los contenidos de EPT alcanzando un 84.88% de casos clasificados correctamente y un valor de $p = 0$ (Cuadro 2).

Cuadro 2. Matriz de congruencia entre los grupos formados por color de acuerdo con los elementos potencialmente tóxicos (EPT)

Grupos	N	Predicción			
		Rojos oscuros	Grises	Cafés rojizos claros	Grises-cafés claros
Rojos oscuros	6	5	0	1	0
		83.33%	0 %	16.67 %	0 %
Grises	63	0	56	3	4
		0 %	88.89 %	4.76 %	6.35 %
Cafés rojizos claros	11	0	2	7	2
		0 %	18.18 %	63.64 %	18.18 %
Grises-cafés claros	6	0	1	0	5
		0 %	16.67 %	0 %	83.33 %

4.2. Análisis estadísticos de índices de color con los elementos potencialmente tóxicos

En el caso del índice hue (IH), las regresiones lineales múltiples fueron adecuadas para los cuatro grupos con valores de $r^2 > 0.58$ y valores de $p < 0.06$ (Cuadro 3).

Cuadro 3. Regresiones múltiples entre el índice hue y los elementos potencialmente tóxicos.

Grupos	EPT	r^2	Valor P
Rojos oscuros	$IH = 86.341 - 0.06*Cr - 2.207*Ni - 1.387*Cu + 0.719537*Zn - 0.0214*Pb - 0.822*V$	1	0
Grises	$IH = 5.839 + 0.003*Zn + 0.007*Pb - 0.004*V - 0.006*Rb - 0.002*Sr - 0.003*Y$	0.58	0
Cafés rojizos claros	$IH = 10.278 - 0.035*Cr + 0.550*Ni + 0.210*Cu - 0.1293*Zn - 0.063*Pb + 0.084*V - 0.053*Rb - 0.019*Sr - 0.070*Y$	0.91	0.06
Grises-cafés claros	$IH = 58.746 + 0.116*Cr - 0.272*Ni - 1.063*Cu + 0.196*Zn - 1.713*Pb$	1	0

Con el índice de rojez (IR) las regresiones múltiples fueron óptimas para todos los grupos con valores de $r^2 > 0.67$ y valores de $p < 0.09$ (Cuadro 4).

Cuadro 4. Regresiones múltiples entre el índice de rojez y los elementos potencialmente tóxicos.

Grupos	EPT	r^2	Valor P
Rojos oscuros	$IR = -0.431 - 0.001*Cr - 0.011*Ni - 0.008*Cu + 0.004*Zn - 0.001*Pb - 0.004*V$	1	0
Grises	$IR = 0.001 + 0.001*Cr + 0.001*Ni - 0.001*Cu + 2.948E-7*Zn + 0.001*Pb + 0.001*V - 0.001*Rb - 0.001*Sr - 0.001*Y$	0.67	0

Cafés rojizos	IR = 0.011 - 0.017*Cr - 0.001*Ni - 0.016*Cu + 0.001*Zn	0.73	0.09
claros	+ 0.013*Pb + 0.001*V - 0.001*Rb - 0.001*Sr - 0.001*Y		
Grises-cafés	IR = -0.028 + 0.001*Cr - 0.001*Ni + 0.001*Cu +	1	0
claros	0.001*Pb - 0.001*V		

Con el índice de saturación (IS) se obtuvieron r^2 de entre 0.31 y 1, así como valores de p entre 0 y 01 en todos los grupos (Cuadro 5), lo cual nos indica que el índice de saturación muestra buenas relaciones entre el índice de color y los EPT.

Cuadro 5. Regresiones múltiples: índice saturación y los elementos potencialmente tóxicos

Grupos	EPT	r^2	Valor P
Rojos oscuros	IS = -1.747 + 0.005*Cr + 0.063*Ni + 0.038*Cu - 0.021*Zn - 0.003*Pb + 0.023*V	1	0
Grises	IS = 0.188 + 0.001*Cr + 0.001*Ni + 0.001*Cu - 0.001*Zn - 0.001*Pb + 0.001*V + 0.001*Rb + 0.001*Sr	0.31	0.01
Cafés rojizos	IS = 0.631 + 0.002*Cr - 0.045*Ni - 0.020*Cu + 0.009*Zn	0.99	0.009
claros	+ 0.007*Pb - 0.005*V + 0.001*Rb + 0.0011*Sr - 0.008*Y		
Grises-cafés	IS = 0.196 + 0.001*Cr + 0.005*Ni + 0.004*Cu - 0.001*Zn	1	0
claros	+ 0.004*Pb		

El Ni, Cu, Zn, Pb y Rb tienen valores $p < 0.05$ lo que indica que existen diferencias estadísticamente significativas entre las medianas, también muestra que el grupo de los rojos oscuros contienen las concentraciones mayores para el caso del V y Rb, mientras que el grupo de los grises contienen las concentraciones más altas en el caso del Ni, Cu, Zn y Pb siendo este el grupo con mayor contaminación por EPT (Figura 9).

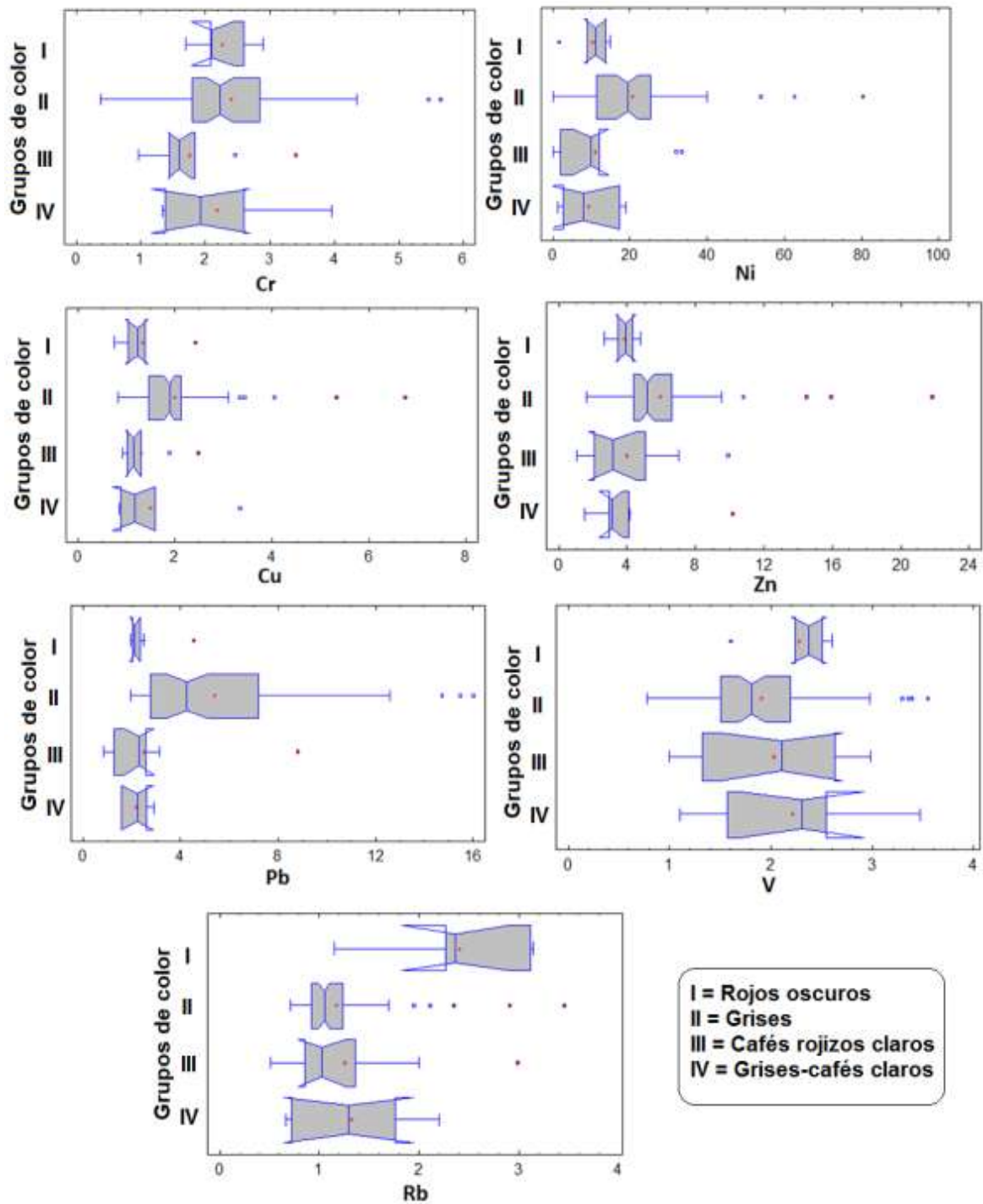


Figura 9. Gráficas de cajas de bigotes con muescas, determinando las diferencias significativas para medianas de Ni, Cu, Zn, Pb y Rb por grupo de índice de color I= rojos oscuros; II= grises; III= cafés rojizos claros; y IV= grises-café claros.

4.3. Estadística descriptiva de los elementos potencialmente tóxicos.

Los valores de referencia del Ni y Pb están por arriba de los valores obtenidos en las muestras de Ensenada, esto se debe a que la Norma Oficial Mexicana (SEMARNAT 2007) toma como base a las Normas de la Agencia de Estados Unidos para la Protección del Medio Ambiente (US-EPA) los cuales son valores de referencia de concentraciones de EPT muy por encima de las concentraciones que se tienen en México. El caso del V muestra que 36 sitios correspondientes al 41.4 % exceden el valor de referencia (SEMARNAT 2007), ésto se debe principalmente a fuentes antrópicas (Cuadro 6).

Cuadro 6. Estadística descriptiva de los elementos potencialmente tóxicos

EPT	Promedio	Media Geométrica	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Valores de referencia "NOM-147-SEMARNAT"
(mg kg ⁻¹)						
Cr	45.62	41.89	19.06	7.58	112.03	NA
Cu	40.36	36.87	20.35	16.69	149.26	NA
Zn	111.57	98.65	63.01	20.58	449.39	NA
Ni	15.75	-----	11.81	0.00	70.75	1600
Rb	62.23	57.17	29.84	24.19	167.51	NA
Pb	54.96	44.59	39.67	10.40	191.79	400
V	76.20	72.32	24.54	29.88	137.48	78

4.4. Contenido de elementos potencialmente tóxicos por tipo de sustrato

El Cr, Cu, Ni, Pb y Zn tienen valores de $p < 0.05$ ésto indica que existen diferencias estadísticamente significativas entre las medianas de los sustratos sobre los cuales se tomaron las muestras de polvo urbano (Figura 9). Se muestra que el sustrato de

cemento contiene los valores de concentraciones mayores para el Cu, mientras que en el cemento y en el asfalto tienen más Cu, Pb y Zn. (Figura 10).

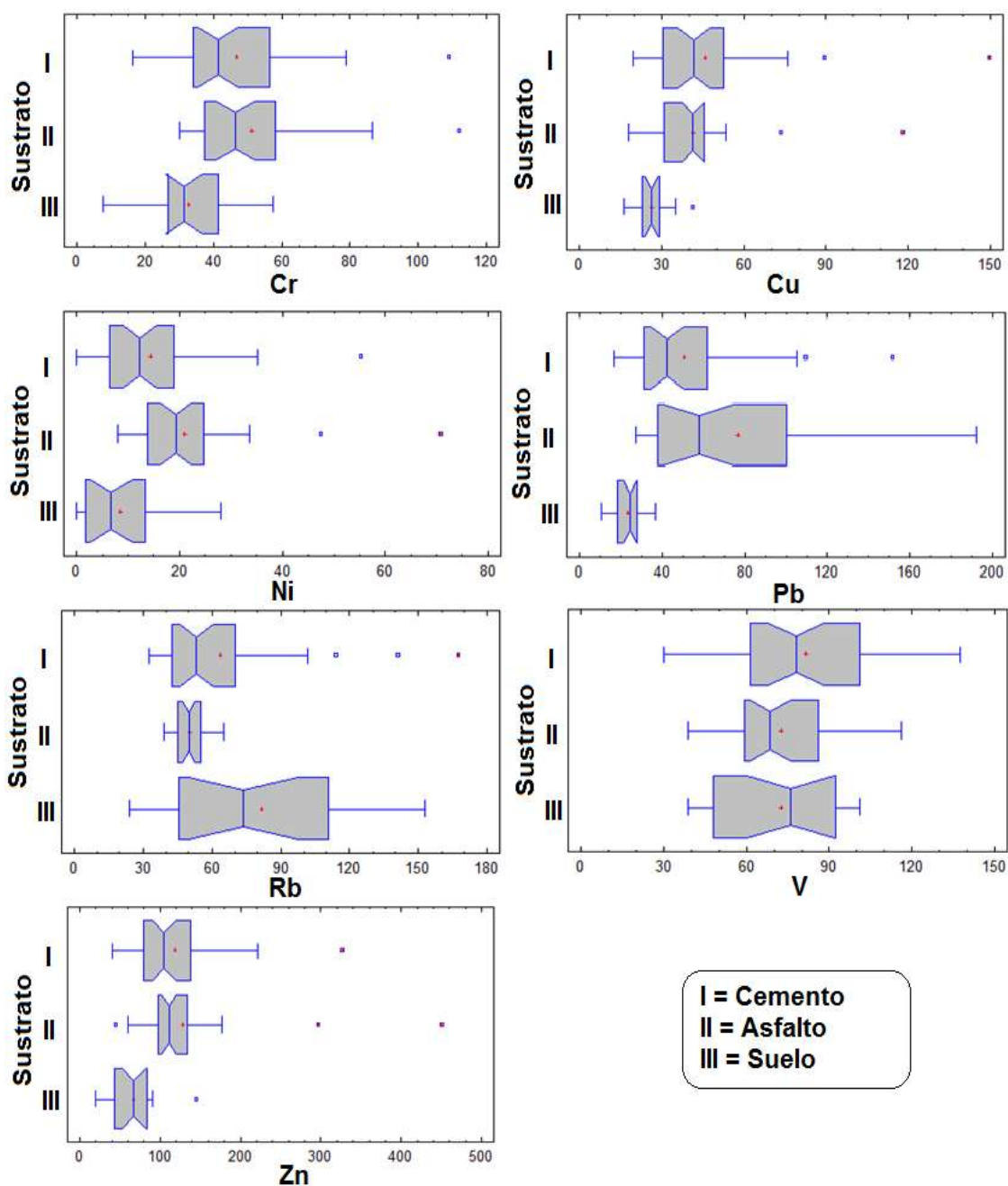


Figura 10. Gráficas de cajas de bigotes con muescas, la cual indica las diferencias significativas para medianas de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn por tipo de sustrato I=cemento; II= asfalto; III= suelo.

4.5. Identificación de partículas por microscopio electrónico de barrido (MEB)

Con el análisis por MEB-EDAX se obtuvieron imágenes de diferentes zonas de la ciudad; en ellas se puede visualizar el grado de contaminación por EPT, se encontró una relación en las concentraciones obtenidas a través de FRX con las partículas metálicas encontradas por MEB-EDAX, la figura 11a muestra polvos obtenidos de la zona noreste donde se encuentran las menores concentraciones de EPT, la figura 11b muestra polvos obtenidos de la zona suroeste donde se encuentran las mayores concentraciones de EPT.

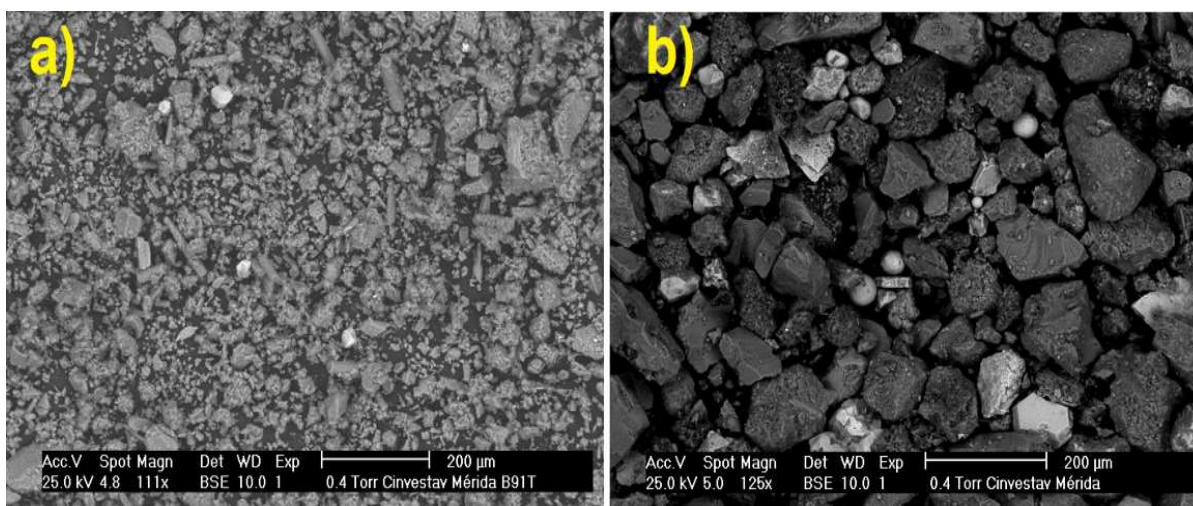


Figura 11. a) Muestra de polvo urbano obtenida en la zona noreste de la ciudad de Ensenada donde muestra pocas partículas de EPT; b) Muestra de polvo urbano obtenido de la zona suroeste de la ciudad de Ensenada, Baja California donde muestra una mayor cantidad de partículas de EPT.

Se pudieron identificar partículas metálicas esféricas en cuya composición sobresalen el Fe, Cr, Mn, Ni, Ti, Al, V. Estos metales son considerados como EPT, las partículas esféricas se consideran como partículas antrópicas ya que al salir por

el escape de los automotores salen a una gran velocidad y a altas temperaturas dándole esta forma esférica (figura 12).

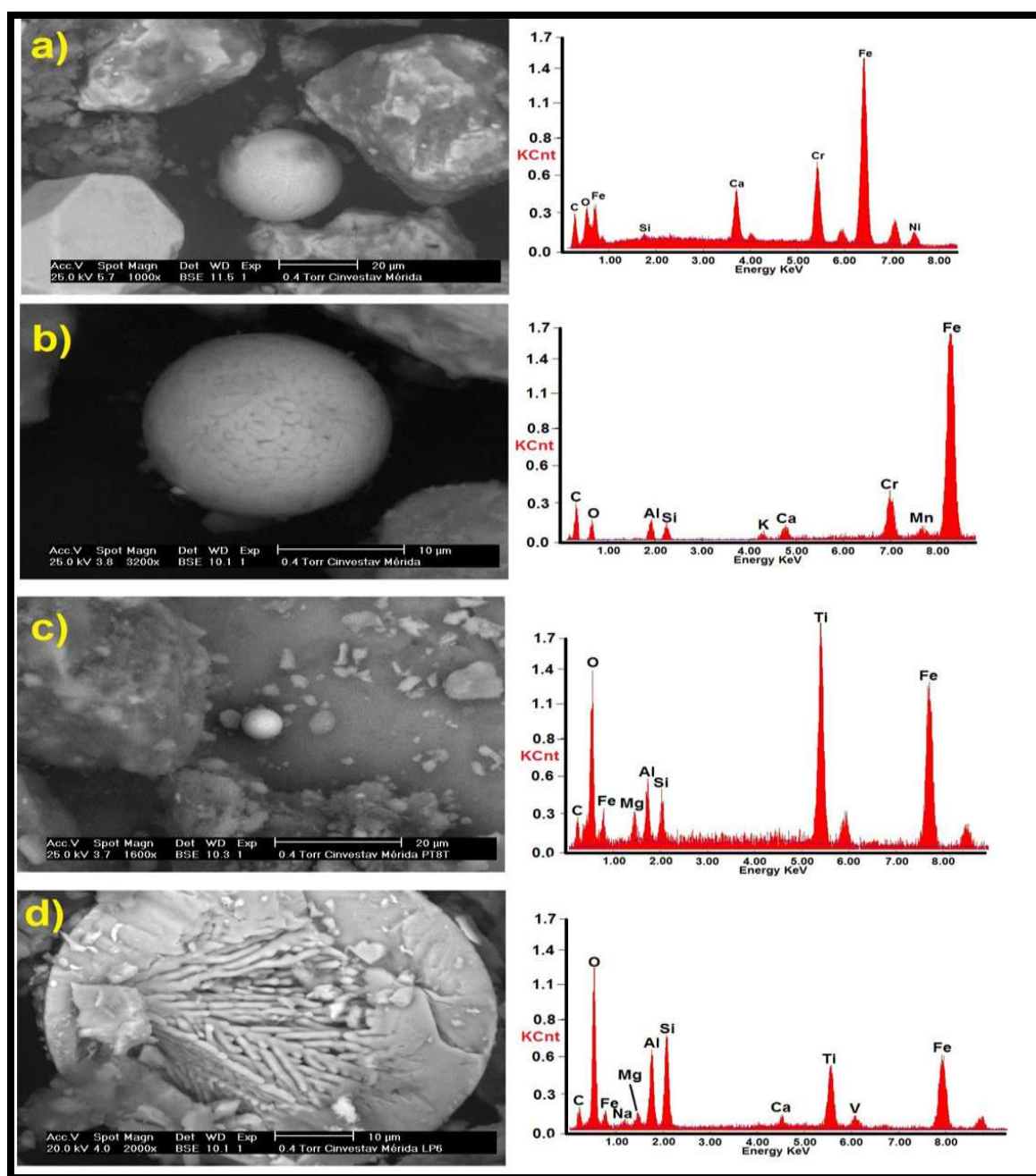


Figura 12. Partículas metálicas obtenidas de polvos urbanos provenientes de Ensenada, Baja California: a) partícula de 25 μm con Fe, Cr, Ni y Si; b) partícula de 18 μm con Fe, Cr, Mn, Al y Si; c) partícula de 5 μm con Ti, Fe, Al, Mg y Si; d) partícula de 60 μm con Ti, Fe, Al, Si, Mg y V

Por último, se encontraron imágenes de partículas con EPT menores a 10 μm , que son consideradas como inhalables por la población además de ser tóxicas con la exposición constante de estas partículas (Figura 13).

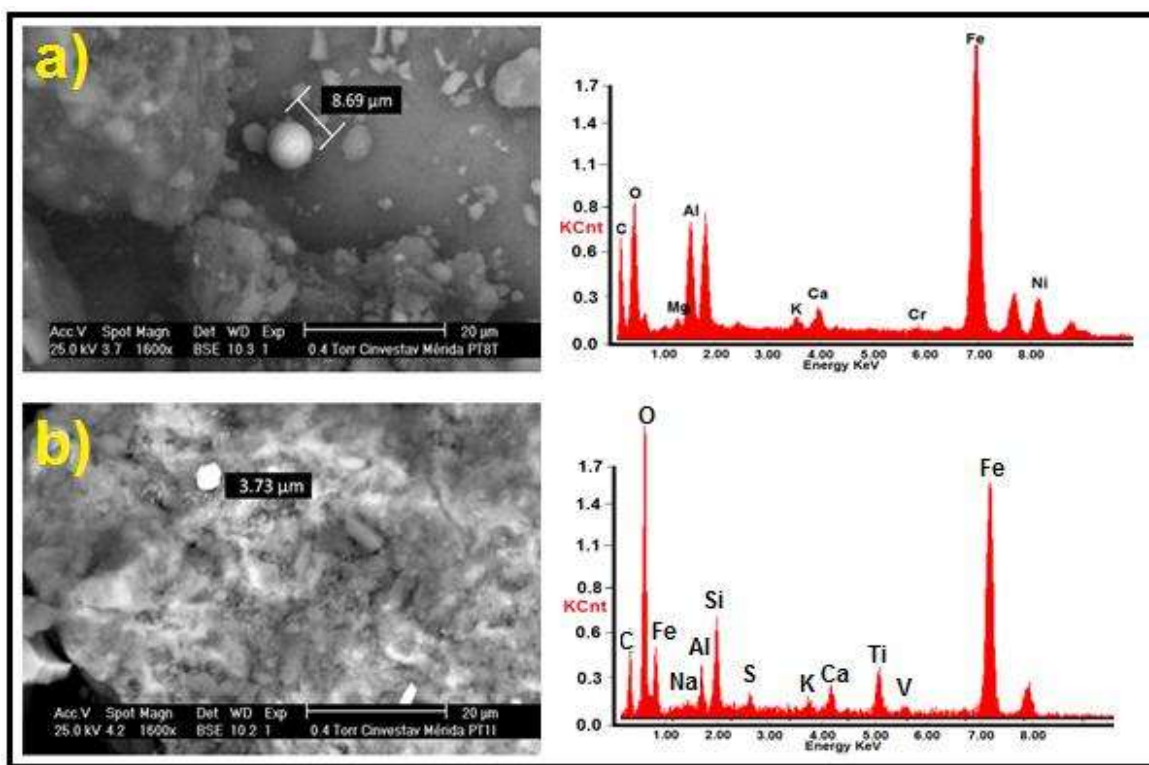


Figura 13. Partículas metálicas obtenidas de polvos urbanos provenientes de Ensenada, Baja California: a) partícula de 8.69 μm la cual contiene Fe, Al, Ni y Cr; b) partícula de 3.73 μm la cual contiene Fe, Ti, Al, Si y V

4.6. Análisis geoestadístico

Se obtuvieron modelos exponenciales, Gaussianos y esféricos con valores de r^2 de entre 0.63 y 0.96, variaciones estructurales de 73 a 92% (Cuadro 7), el caso del Cu, Zn y V muestran varianzas nugget entre 20 y 25%, mientras que el Cr, Ni, Rb y Pb contienen valores inferiores a 20% (Figura 14). Estos resultados sugieren que los modelos de distribución espacial de los valores de los EPT son adecuados.

Cuadro 7. Características de los semivariogramas de concentraciones de los EPT en polvos urbanos

Parámetro (mg kg ⁻¹)	Modelo	Varianza Nugget	Varianza total	Rango	Varianza estructural (%)	Modelo (r ²)
Cr	Exponencial	0.039	0.2	0.032	80	0.75
Cu	Gaussiano	0.063	0.23	0.043	73	0.79
Zn	Exponencial	0.065	0.31	0.045	80	0.64
Ni	Exponencial	0.12	0.94	0.04	87	0.92
Rb	Exponencial	0.023	0.14	0.015	83	0.96
Pb	Esférico	0.05	0.6	0.06	92	0.96
V	Exponencial	0.54	2.55	0.03	79	0.63

Con los semivariogramas experimentales de índices de contaminación con umbrales = 3 se obtuvieron modelos exponenciales esféricos y Gaussianos con valores de r² de entre 0.71 y 0.94, variaciones estructurales de 82 a 99% (Cuadro 8), en el caso del Rb y Pb las varianzas nugget se encuentran entre 20 y 25%, mientras que el Cr, Zn, Ni, V contienen valores inferiores a 20% (Figura 15). Es decir los modelos de distribución espacial son adecuados para elaborar los mapas.

Cuadro 8. Características de los semivariogramas de índices de contaminación de los EPT en polvos urbanos

Parámetro (mg kg ⁻¹)	Modelo	Varianza Nugget	Varianza total	Rango	Varianza estructural (%)	Modelo (r ²)
Cr	Exponencial	0.039	0.2	0.032	80	0.75
Cu	Gaussiano	0.063	0.23	0.043	73	0.79
Zn	Exponencial	0.065	0.31	0.045	80	0.64
Ni	Exponencial	0.12	0.94	0.04	87	0.92
Rb	Exponencial	0.023	0.14	0.015	83	0.96
Pb	Esférico	0.05	0.6	0.06	92	0.96
V	Exponencial	0.54	2.55	0.03	79	0.63

IC = Índice de contaminación: *umbral = 3; ** Límite máximo permitido del V en NOM-147-SEMARNAT (mg kg⁻¹).

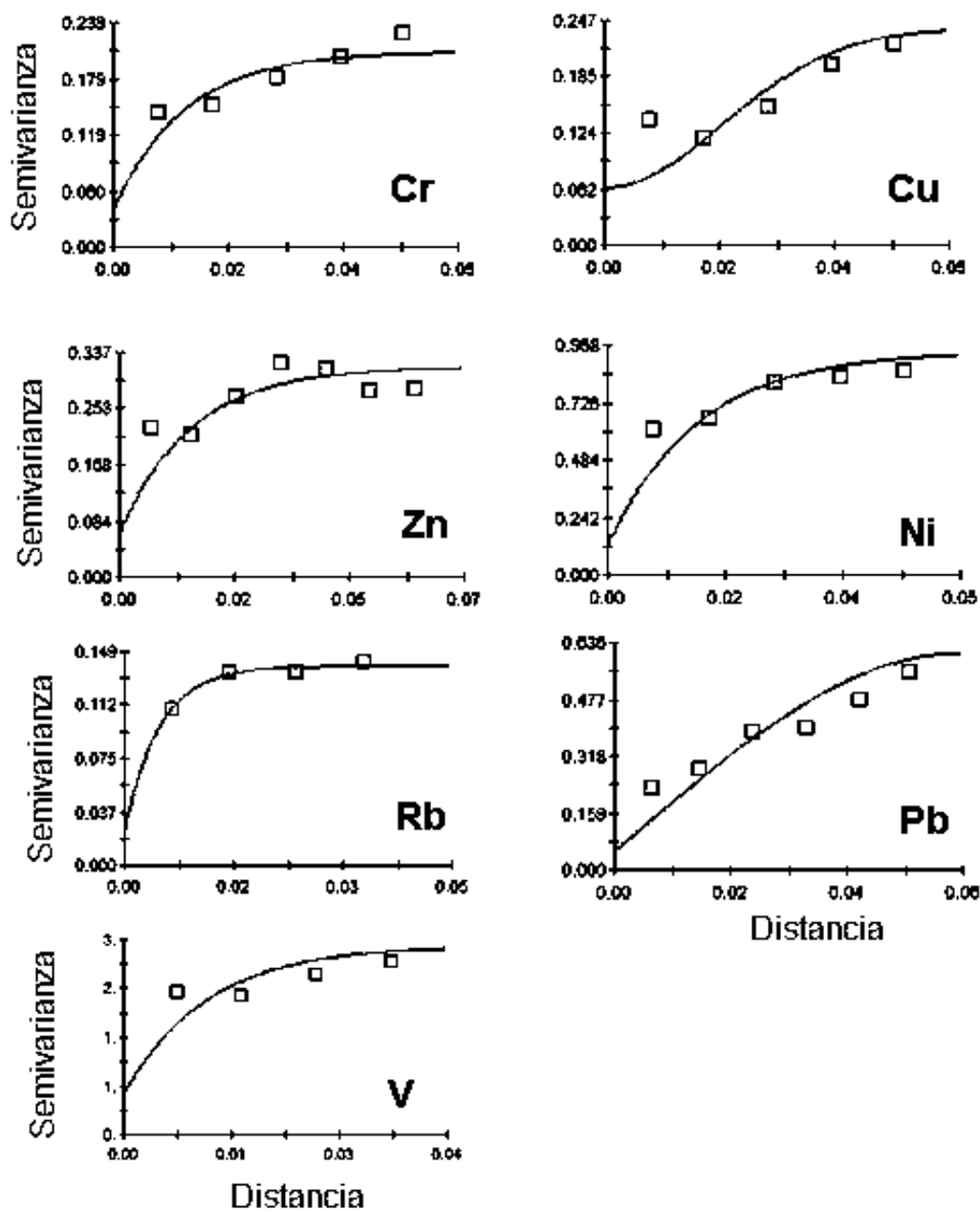


Figura 14. Modelos de variogramas de concentraciones de EPT.

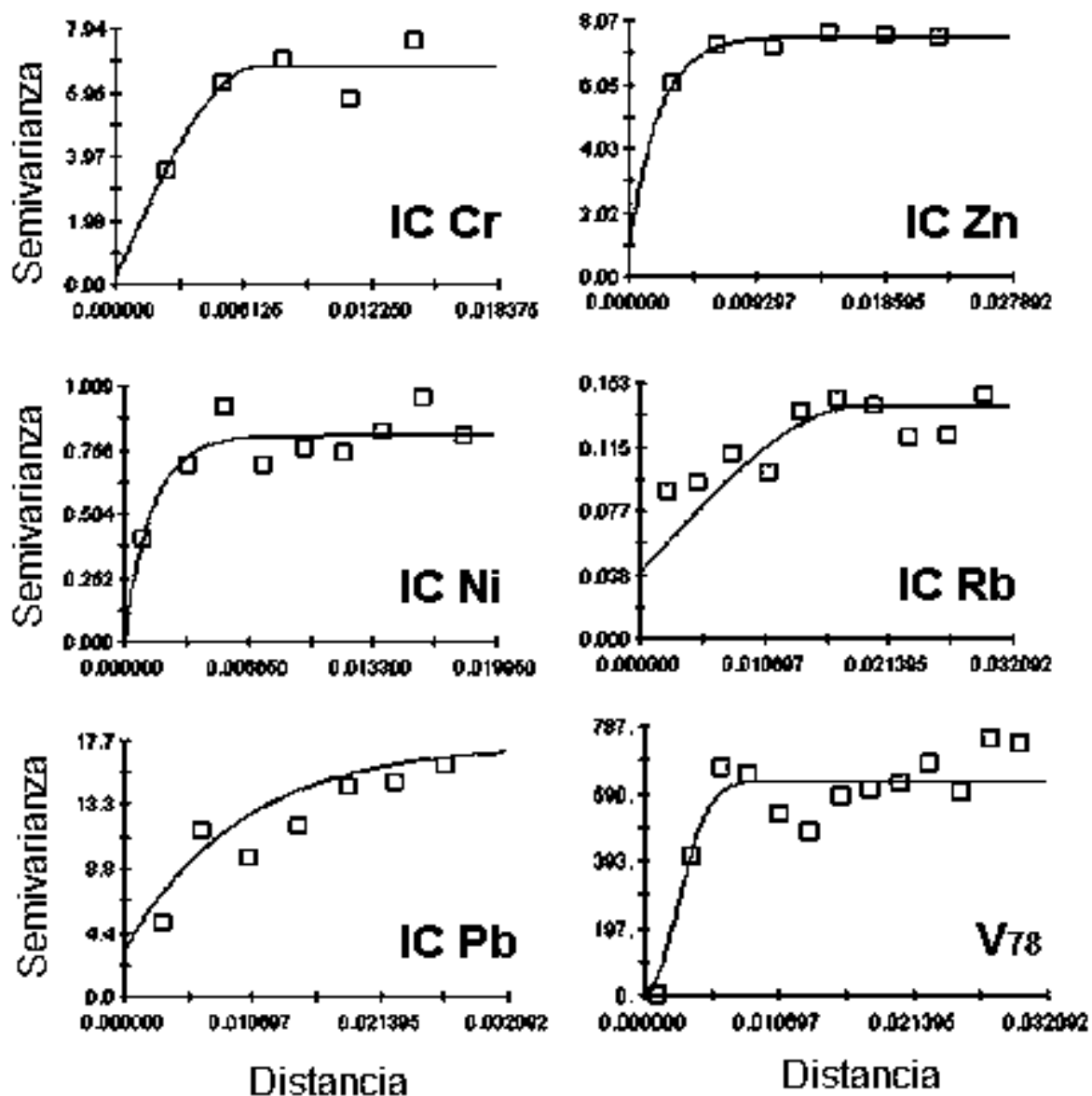


Figura 15. Modelos de variogramas con umbrales de índices de contaminación para Cr, Zn, Ni, Rb y Pb con IC= 3; V con límite permisible de la NOM-147-SEMARNAT = 78 mg kg⁻¹.

4.6.1. Mapas de distribución espacial con Kriging ordinario (KO)

Los mapas de concentraciones de Cr, Cu, Zn Ni y Pb obtenidos con KO muestran que la zona con mayor concentración de EPT en Ensenada es el suroeste, mientras que la zona con menores concentraciones es el noreste (Figuras 16 a la 19, la 21 y 22). El caso del Rb (Figura 20) que tiene concentraciones medias en casi toda la parte muestreada de Ensenada; sin embargo se encuentran tres puntos con concentración alta, uno en el norte y dos al noreste de la ciudad.

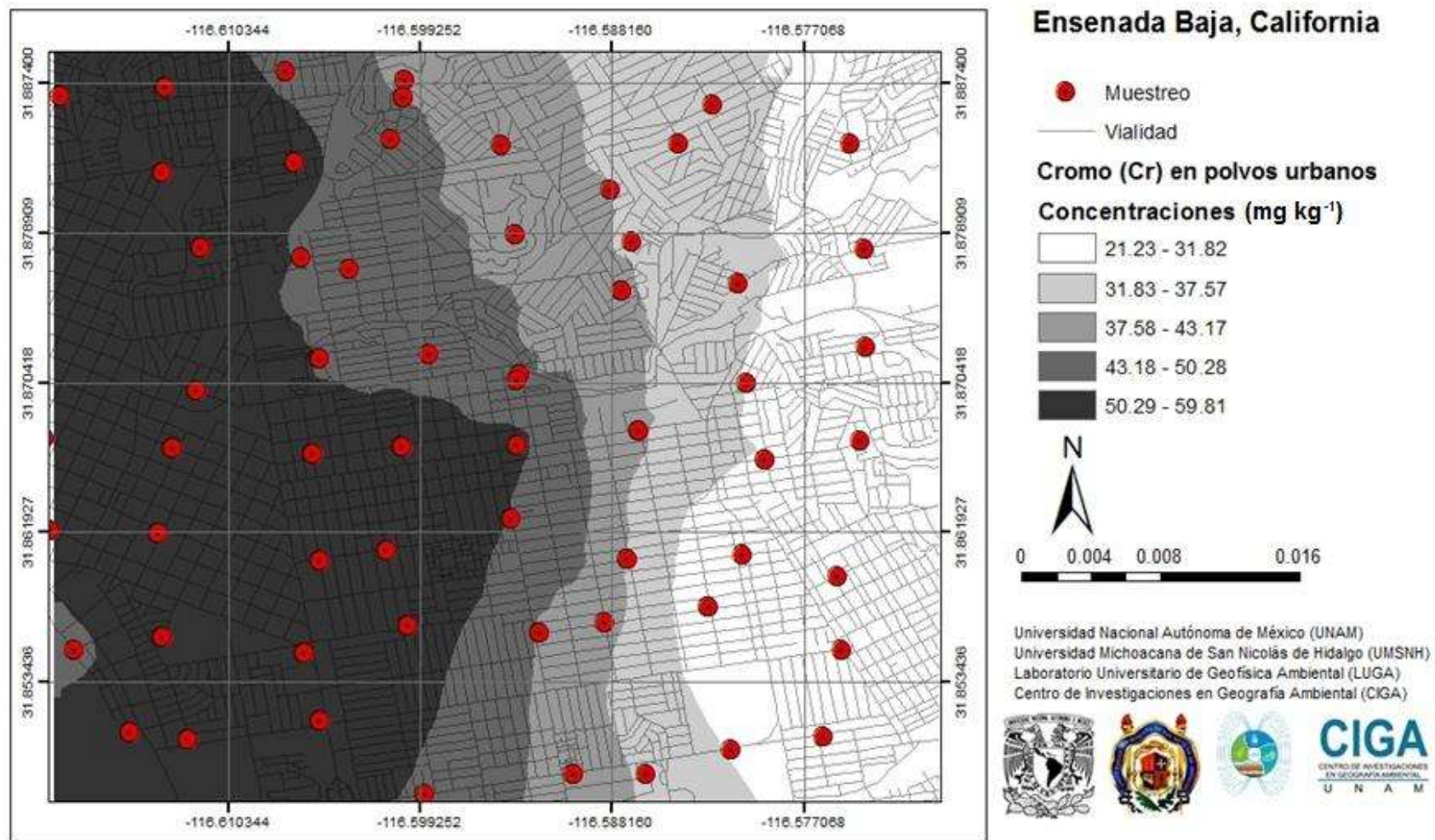


Figura 16. Mapa de concentraciones del Cr en Ensenada, Baja California.

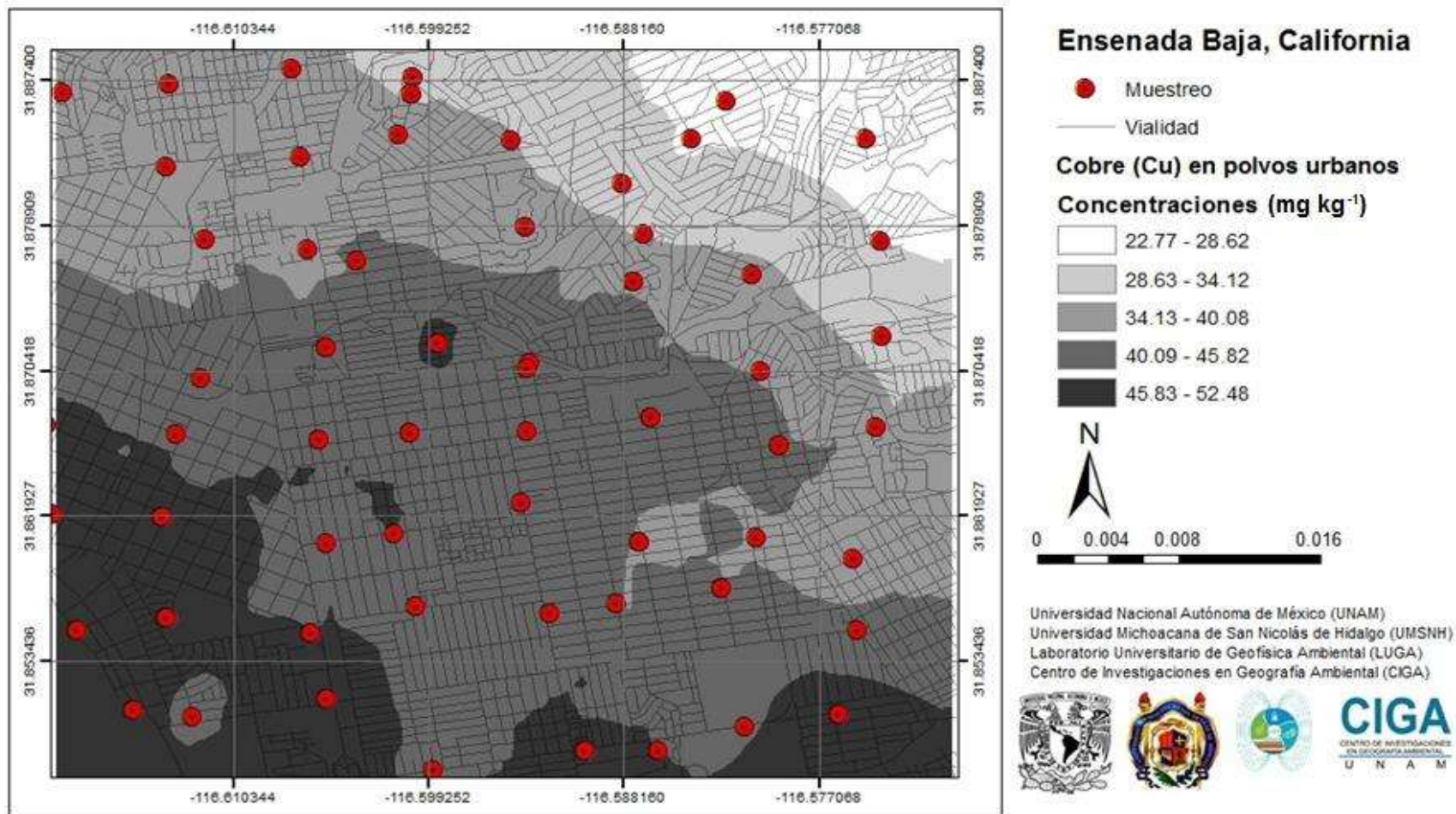


Figura 17. Mapa de concentraciones del Cu en Ensenada, Baja California.

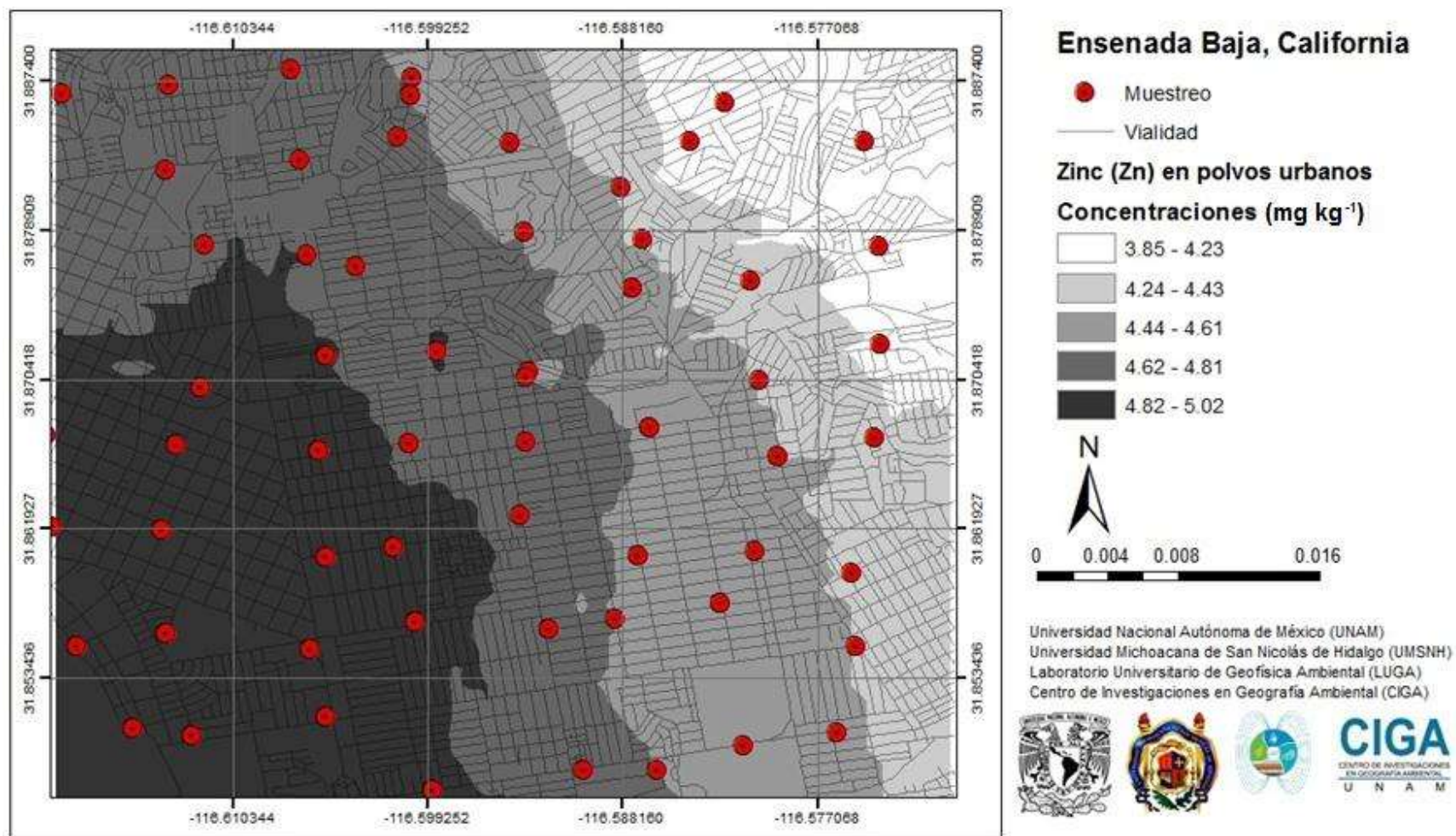


Figura 18. Mapa de concentraciones del Zn en Ensenada, Baja California

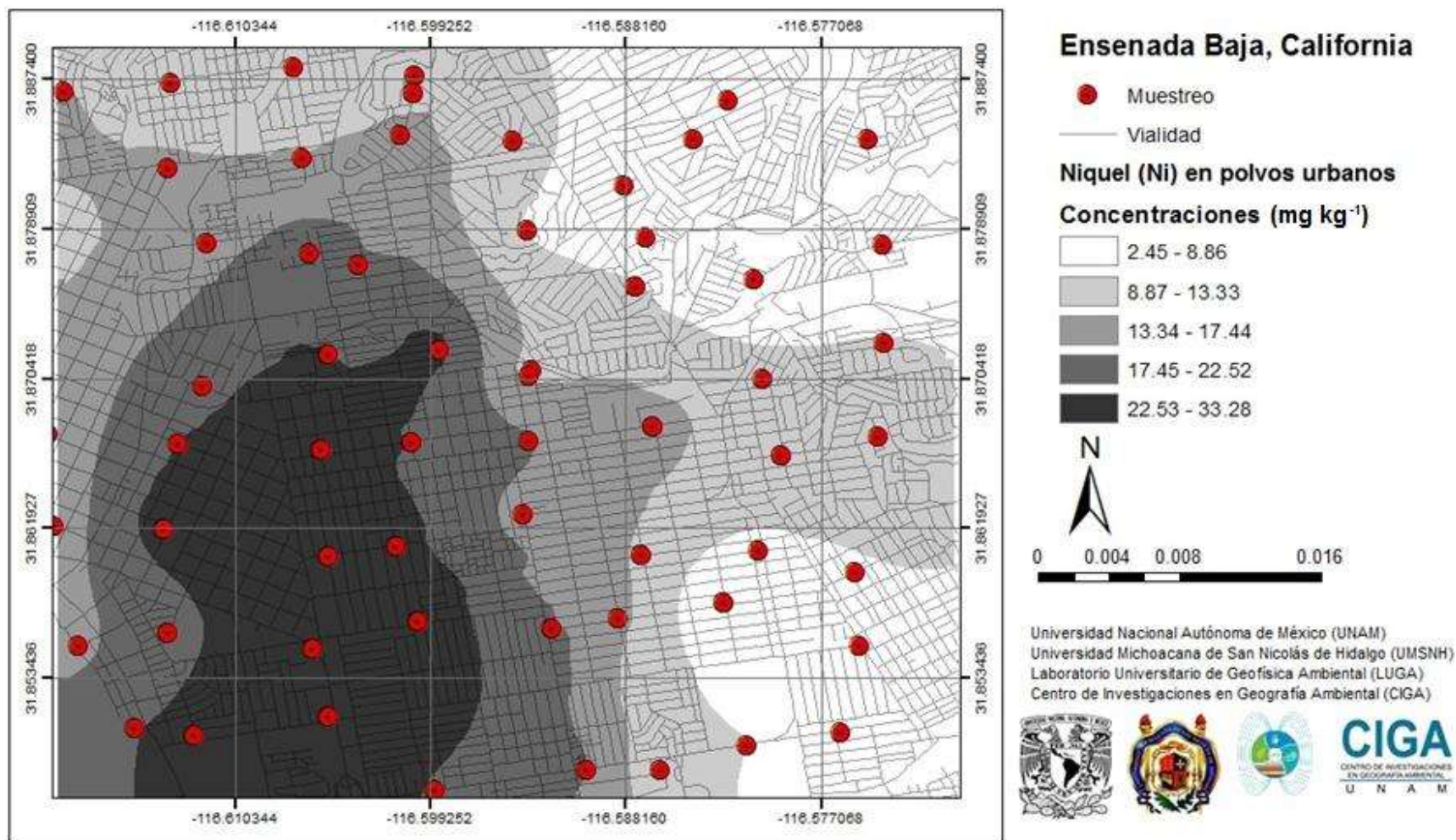


Figura 19. Mapa de concentraciones del Ni en Ensenada, Baja California.

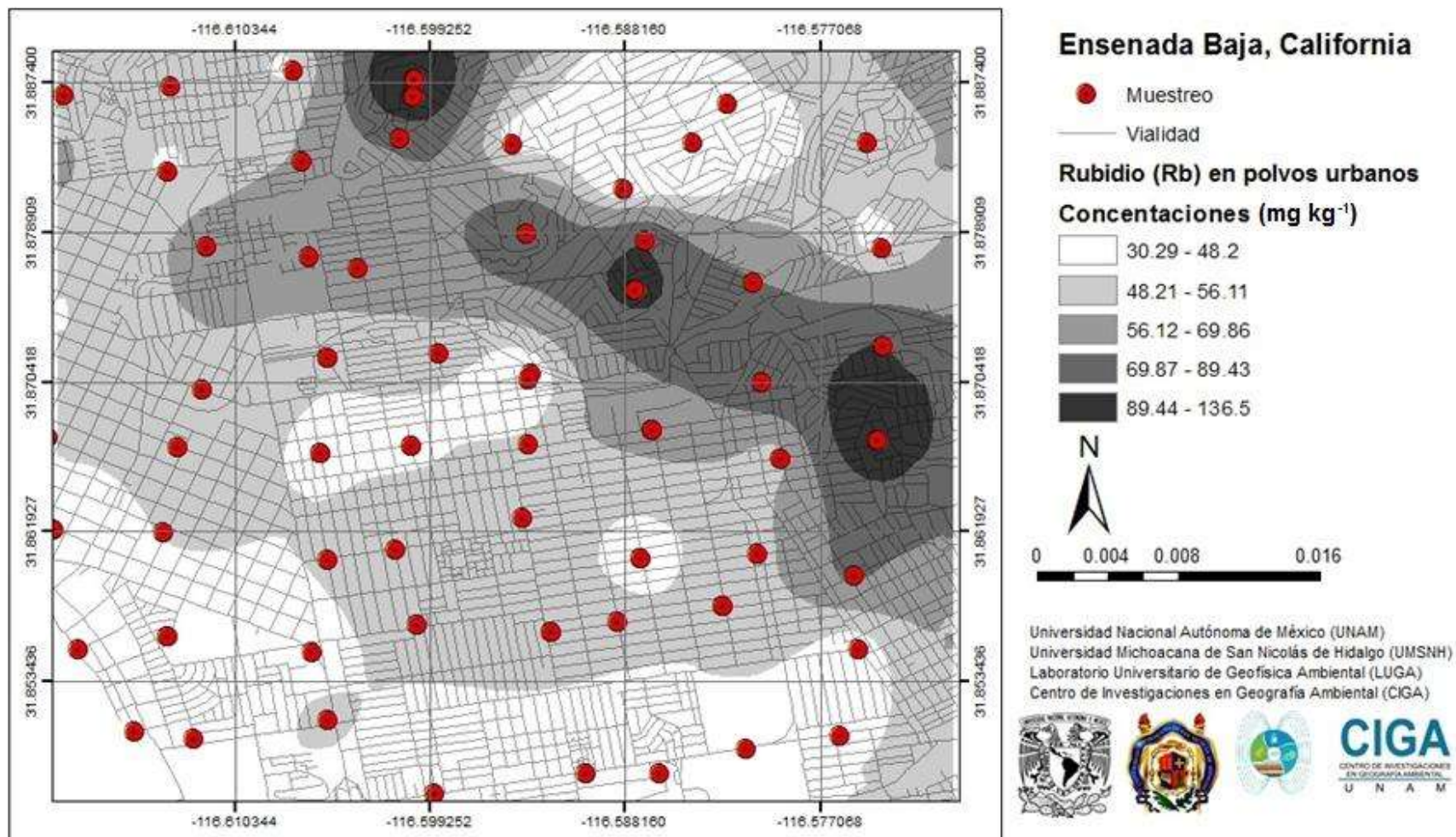


Figura 20. Mapa de concentraciones del Rb en Ensenada, Baja California.

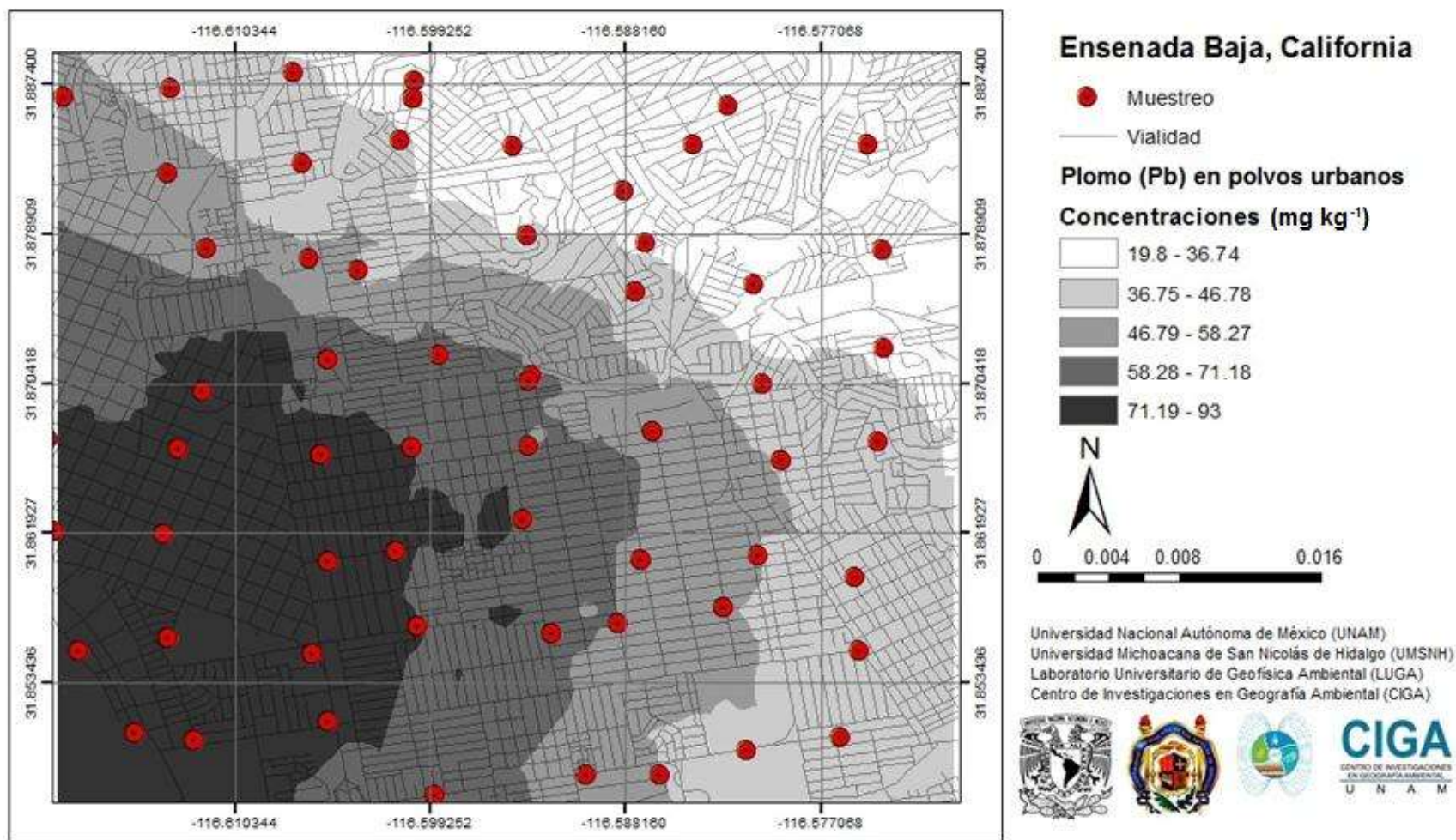


Figura 21. Mapa de concentraciones del Pb en Ensenada, Baja California.

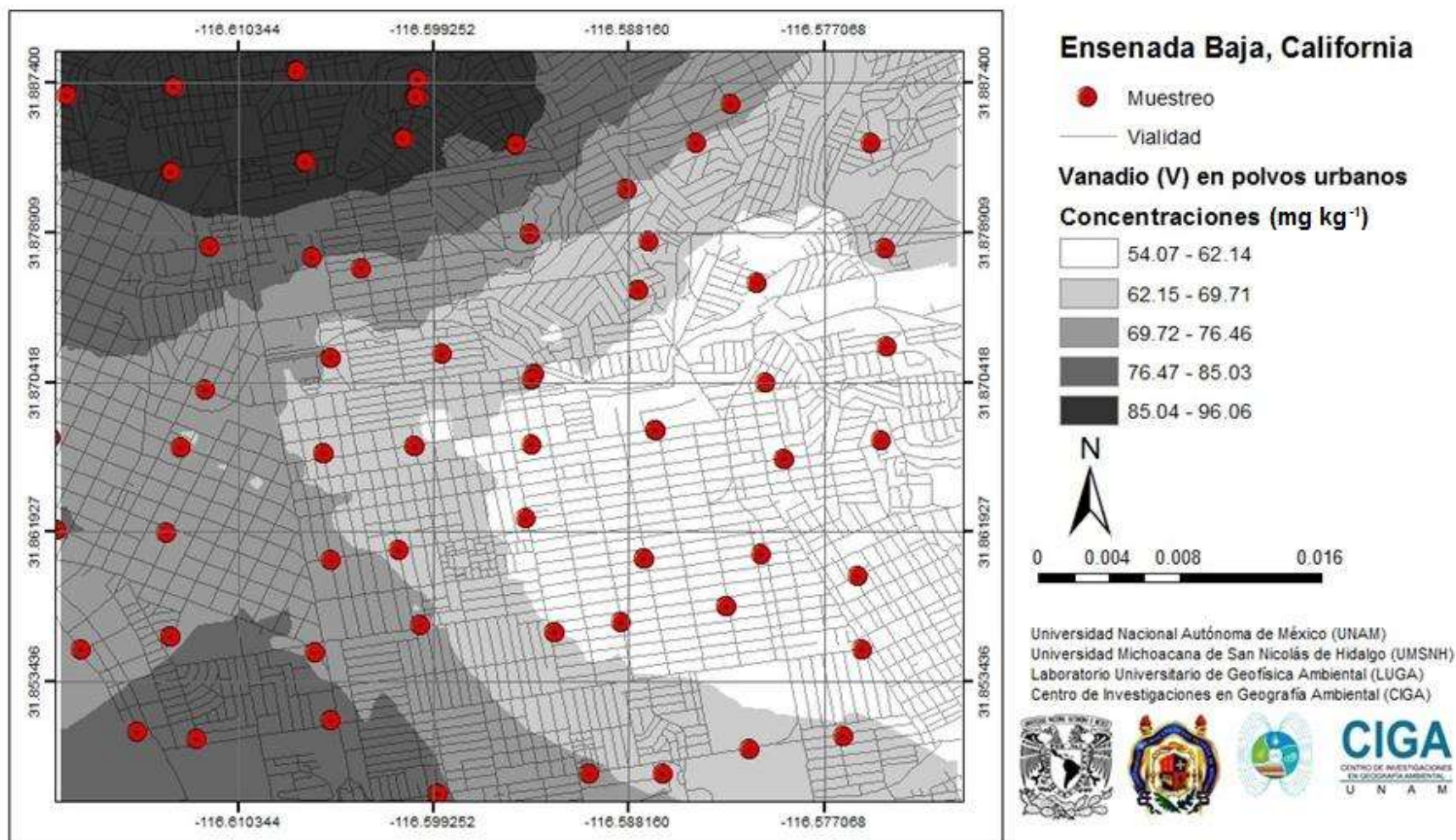


Figura 22. Mapa de concentraciones del V en Ensenada, Baja, California.

4.6.2. Mapas de distribución espacial con Kriging indicator (KI)

Los mapas de índices de contaminación obtenidos del KI con probabilidad de que sea superado un $IC = 3$ indican que el suroeste y el oeste cuentan con la mayor probabilidad de ser contaminadas con Cr (Figura 23), Zn (Figura 24), Ni (Figura 25) y Pb (Figura 27). El Rb (Figura 26) tiene probabilidad de sobrepasar el $IC = 3$ en toda la zona urbana de Ensenada partiendo del suroeste hacia el noreste, por lo que toda Ensenada podría ser contaminada a excepción de algunos puntos del noreste, el caso del V (Figura 28) con probabilidad de que el umbral de 78 mg kg^{-1} sea excedido muestra puntos de riesgo en todas las zonas de Ensenada. Esto se debe a las grandes concentraciones de EPT que emiten los barcos que embarcan en la zona oeste de la ciudad de Ensenada, además del incremento de cenizas contaminantes provenientes de los automotores que transitan diariamente por la carretera transpeninsular ubicada en la misma zona que va desde el noroeste hasta la zona suroeste de la ciudad.

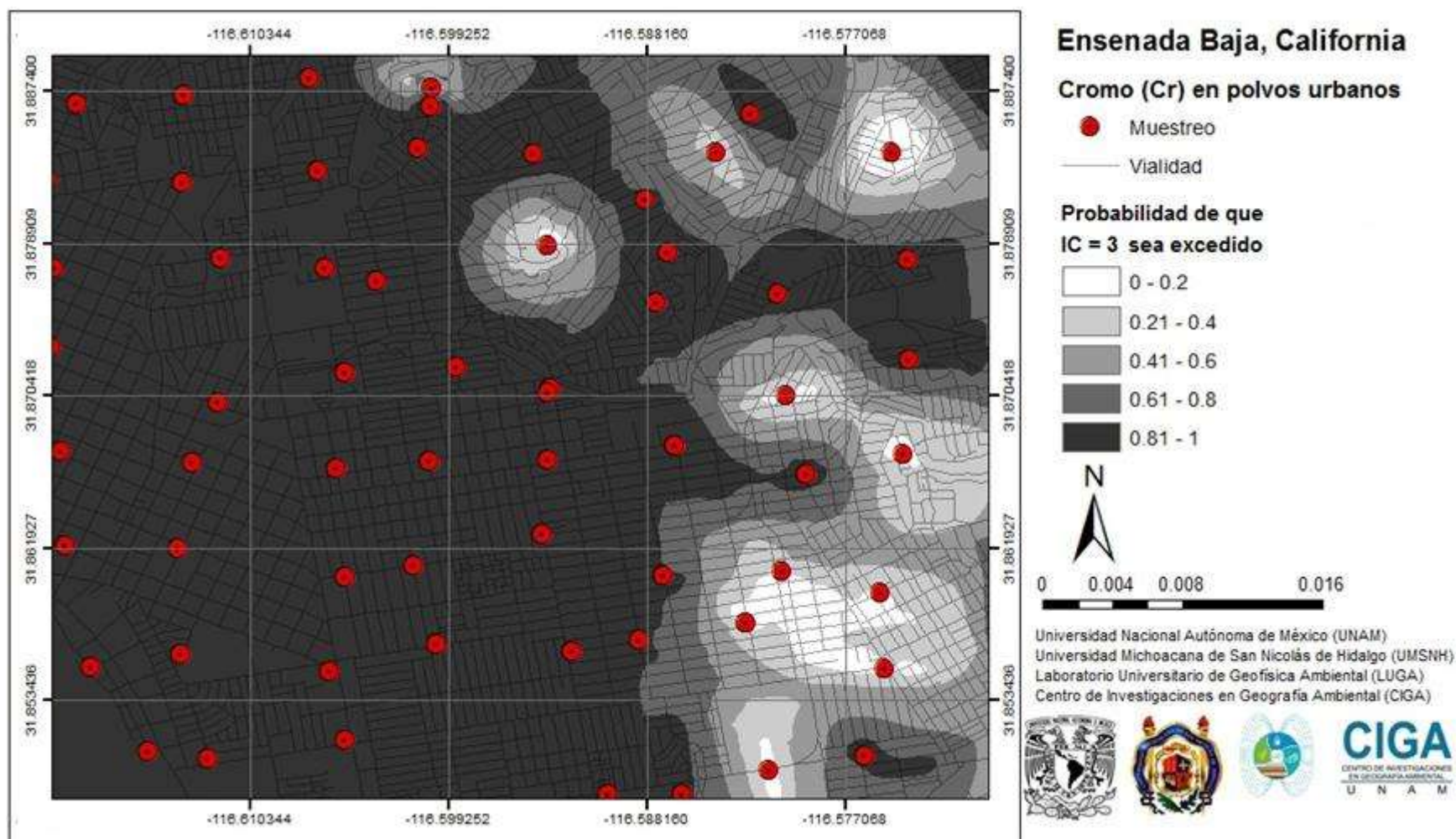


Figura 23. Mapa de Cr con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California.

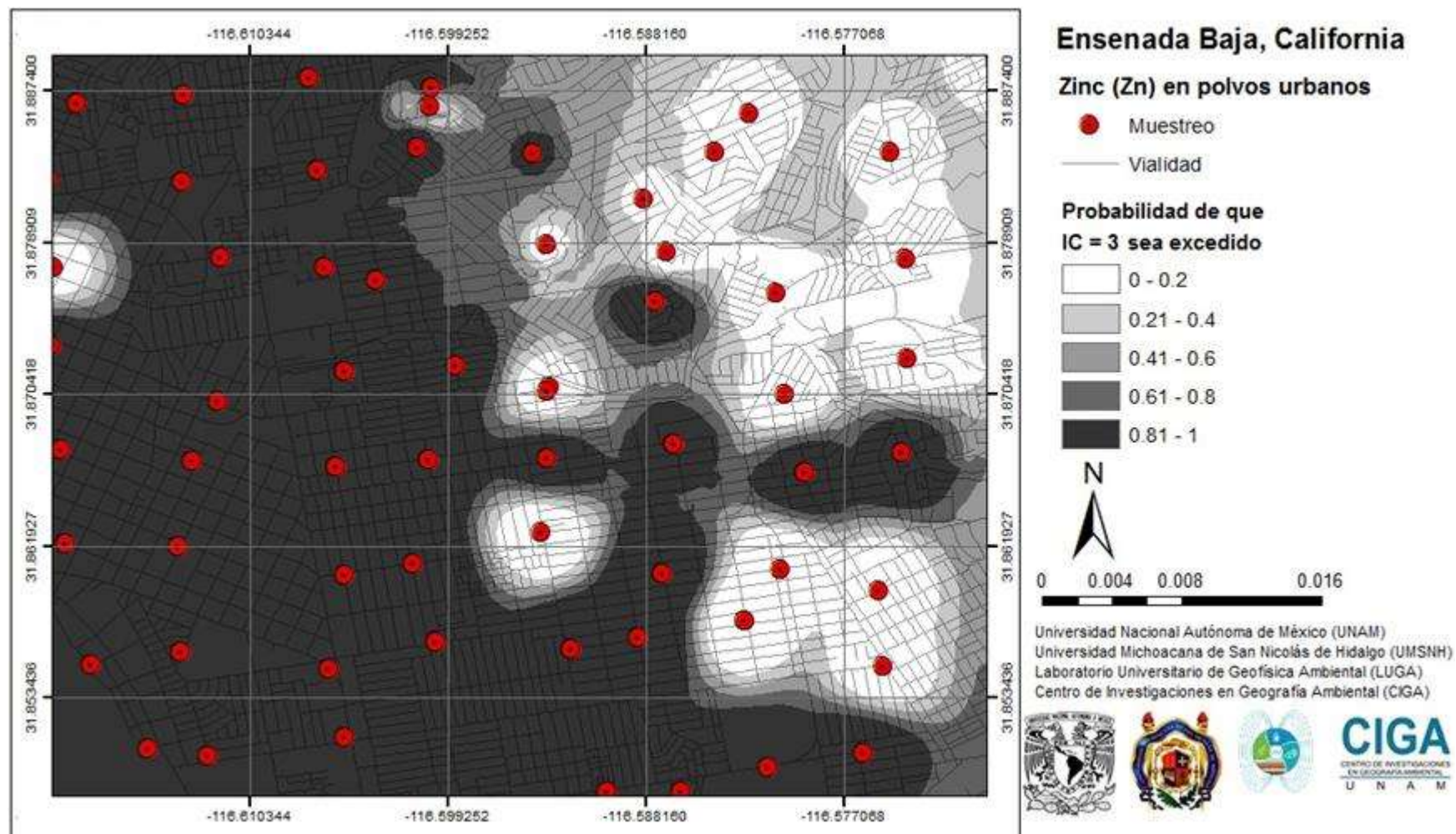


Figura 24. Mapa de Zn con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California.

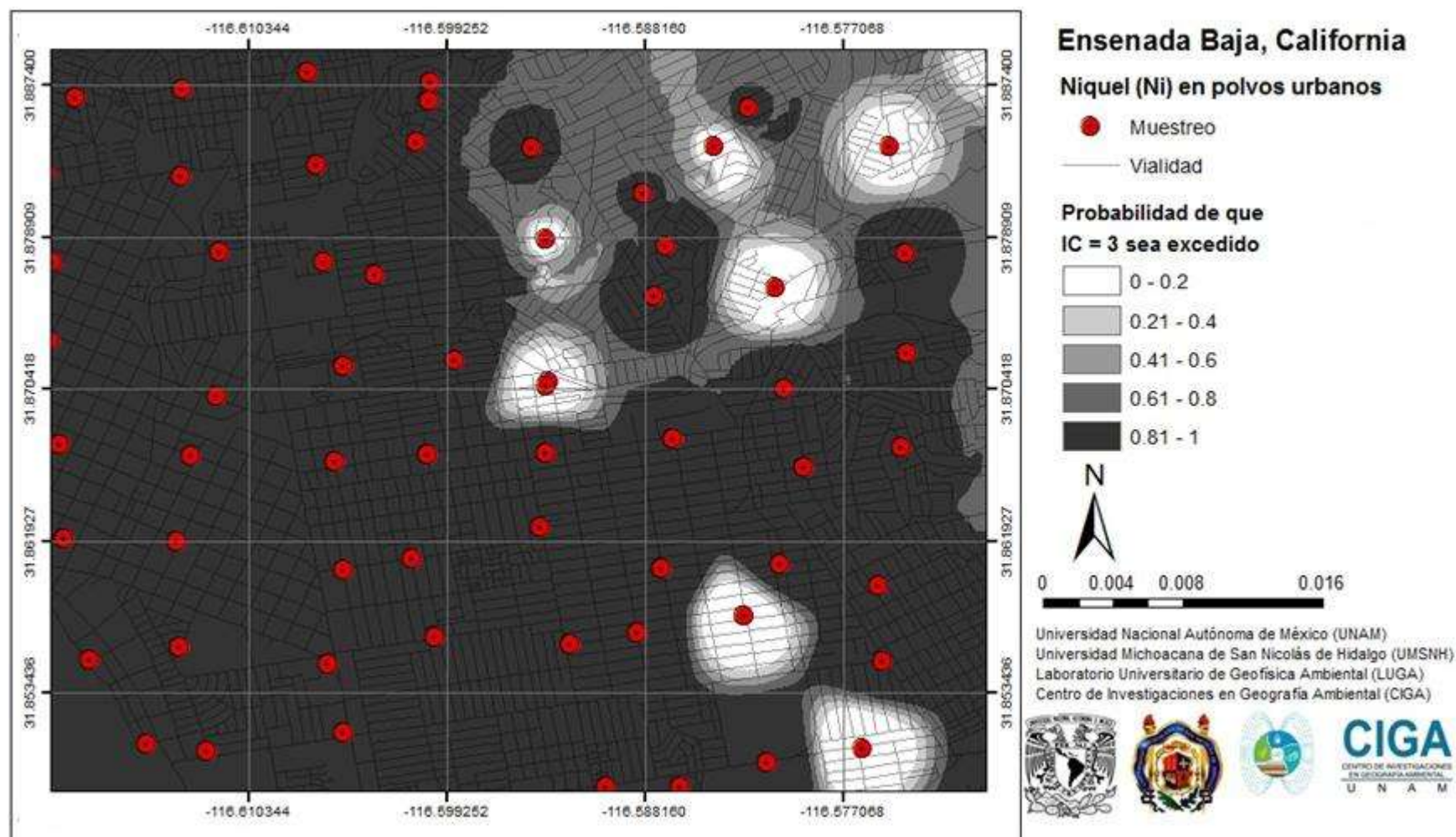


Figura 25. Mapa de Ni con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California.

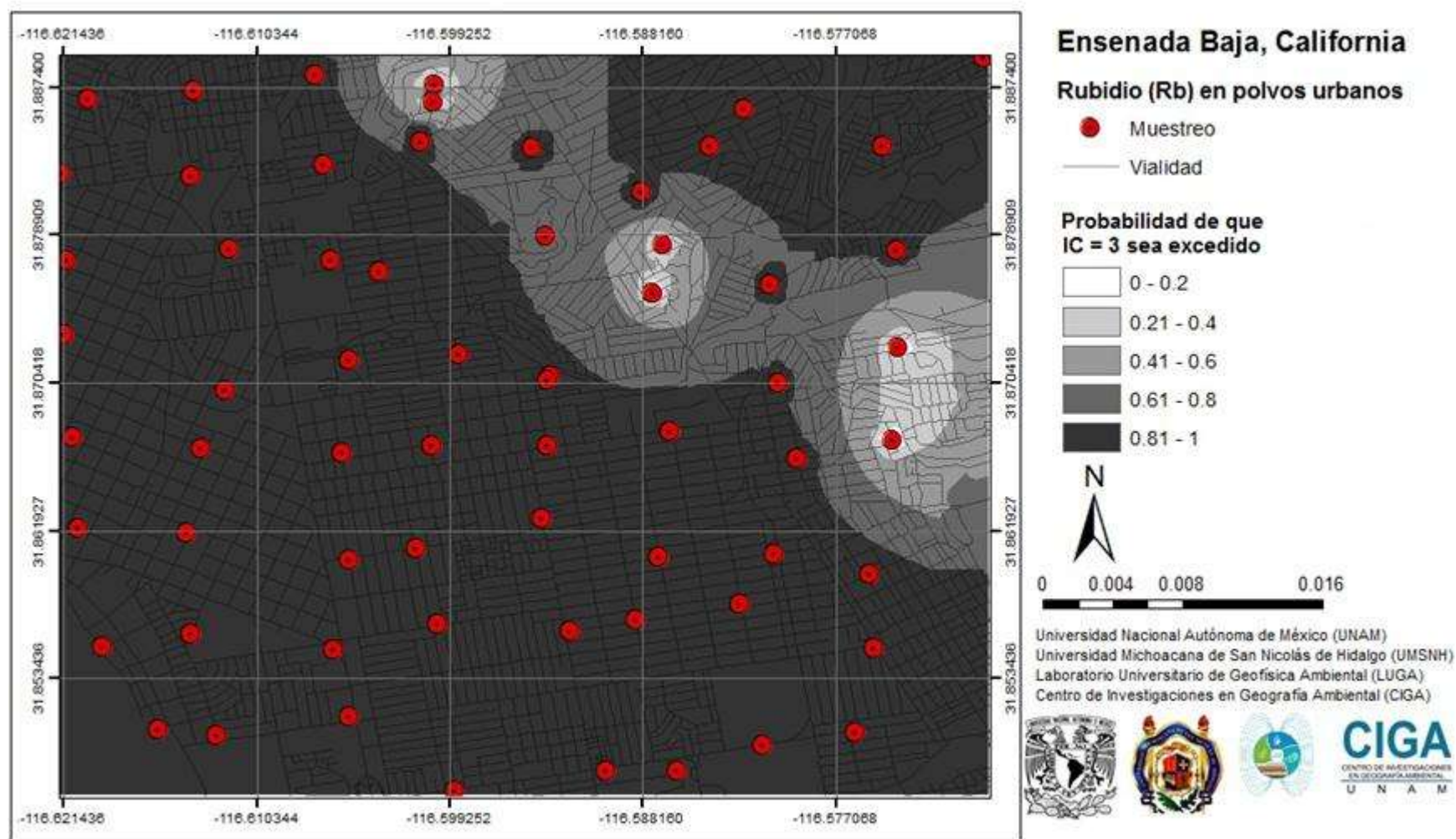


Figura 26. Mapa de Rb con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California.

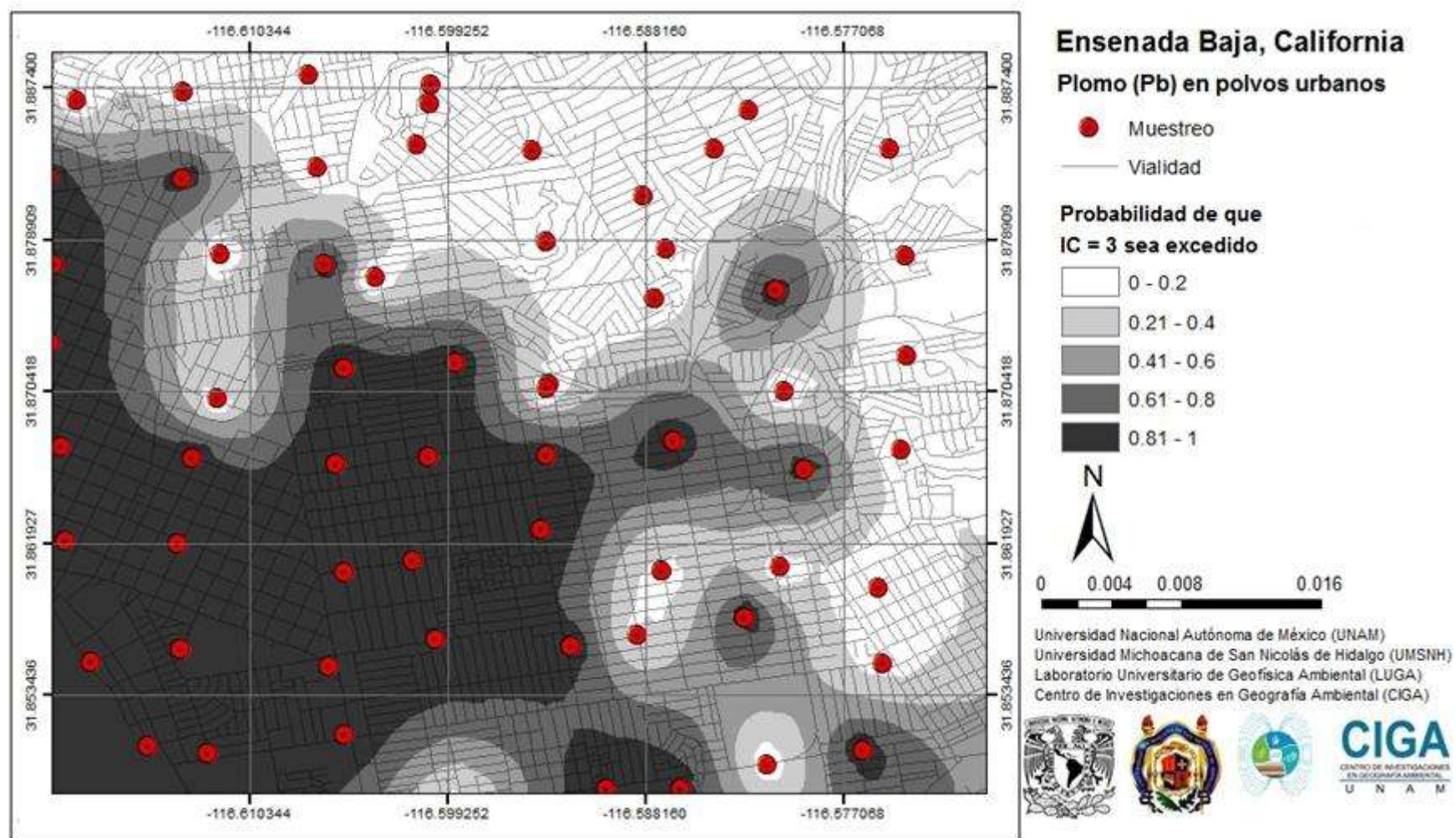


Figura 27. Mapa de Pb con índice de contaminación = 3 en Ensenada, Baja California.

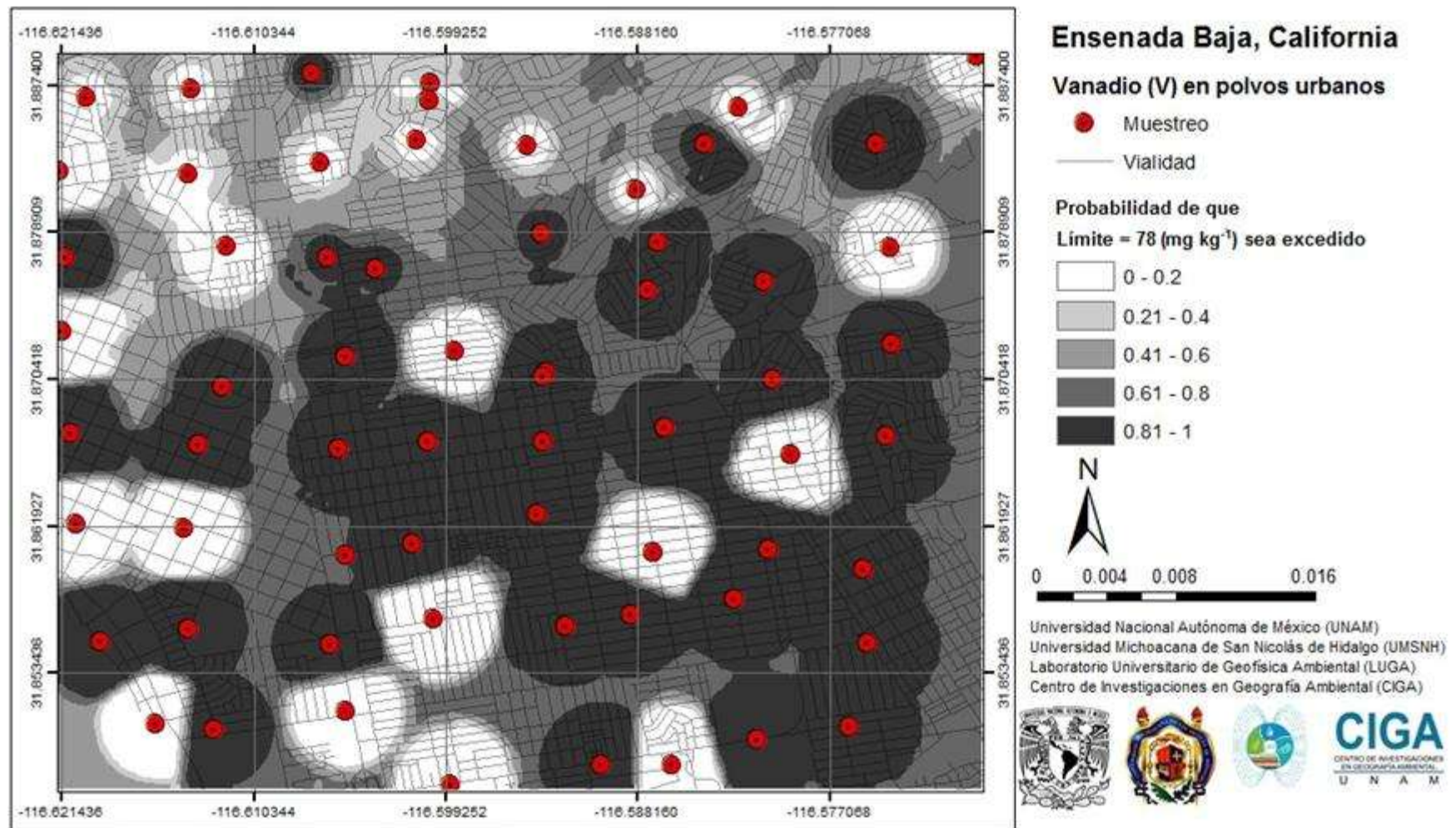


Figura 28. Mapa límite permisible del V (78 mg kg^{-1}) en Ensenada, Baja California.

CAPITULO 5. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

5.1 Discusiones

5.1.1. Color de polvos urbanos

Los aportes de ceniza y humos de combustión de los vehículos automotores y de las chimeneas, generalmente son de colores negros y/o grises que al combinarse con los polvos urbanos provenientes del suelo dan como resultado coloraciones grises cuando la ceniza es un componente mayoritario. En los casos de las muestras de polvos urbanos de colores predominantemente rojos o pardos estos conservan los colores de los suelos urbanos de la zona y por lo tanto puede inferirse que están menos contaminados.

El color de los polvos urbanos ha mostrado ser un parámetro *proxy* en la evaluación del contenido de metales pesados, incluso en el nivel de medición visual del color ya que los polvos urbanos de color gris resultaron ser los de mayores contenidos de Pb, Cu, Ni y Zn.

El color de los polvos urbanos y de los índices de color (IH, IR y IS) en este estudio han probado ser metodologías *proxy* de utilidad en el diagnóstico rápido de sitios contaminados con metales pesados así como también lo han probado los parámetros magnéticos como la susceptibilidad magnética y la magnetización remanente isothermal (Aguilar *et al.*, 2011; Aguilar *et al.*, 2013a; Aguilar *et. al.*, 2013b; Bautista *et. al.*, 2014). Sin embargo, cada ciudad tendrá colores diferentes de los polvos urbanos por lo que será necesario hacer estudios de referencia como este para la ciudad de Ensenada del estado de Baja California, México.

Dos condiciones durante el pretratamiento de las muestras deben ser analizadas en estudio posteriores: a) el tamizado y homogeneización de la muestra puede llegar a cambiar el color de los polvos urbanos imprimiéndoles mayor luminosidad (Sánchez-Marañón *et al.*, 1995; Matthias *et al.*, 2000; Domínguez *et al.*, 2012); b) el contenido de humedad ya que los polvos húmedos pueden ser más oscuros que los secos (Brooks, 1952; Kojima, 1958; Domínguez *et al.*, 2012).

5.1.2. Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB-EDAX)

Las partículas obtenidas a partir del MEB-EDAX pudieron mostrar las características morfológicas y concentraciones de los elementos que contenían las partículas metálicas de los polvos urbanos, las partículas esféricas se consideran como partículas antrópicas ya que al salir por el escape de los automotores salen a una gran velocidad y a altas temperaturas dándole esta forma esférica como lo menciona Jones (2008), estas partículas al tener un tamaño inferior a 10 μm pueden ser inhaladas por la población causando afecciones tóxicas a la población, El análisis con MEB-EDAX nos permite conocer las morfología y las concentraciones de EPT en partículas metálicas, sin embargo, se deben considerar otras metodologías para conocer las concentraciones totales de los EPT en las muestras de polvos urbanos en la ciudad de Ensenada, Baja California.

5.1.3. Analisis geoestadístico

Las imágenes cartográficas muestran visualmente los puntos con mayor riesgo a ser contaminadas por zonas geográficas, por lo que la información generada en este estudio proporciona las herramientas necesarias a las instituciones gubernamentales y les permite tomar decisiones ambientales para contrarrestar esta contaminación, la cual, podría afectar la salud de la población. Sin embargo, es necesario determinar la asociación química de los EPT con otros elementos químicos a través de técnicas como la extracción secuencial o fraccionamiento químico, lo que nos permitiría conocer el contenido total de EPT en la zona estudiada, la toxicidad y el manejo de cada elemento (Bautista, 1999; Covelo *et. al.*, 2007; González-Flores, 2011).

5.2. Conclusiones

- ✓ Los polvos urbanos de color gris contienen mayores concentraciones de Pb, Cu, Zn y Ni, elementos potencialmente tóxicos asociados a la contaminación ambiental de origen antrópico.
- ✓ Las regresiones múltiples mostraron correlaciones altas entre los índices de color y los EPT, para IH con r^2 de entre 0.58 y 1, para IR r^2 de 0.67 a 1 y para IS r^2 de entre 0.31 y 1, todos ellos con valores de p inferiores a 0.09. Los índices de color de polvos urbanos para el caso de Ensenada, Baja California mostraron ser un indicador *proxy* por su bajo costo de medición, por ser rápidos y sencillos.
- ✓ Los polvos urbanos obtenidos del pavimento cuentan con las mayores concentraciones de Cr, Ni, Pb y Zn, que los colocados sobre cemento o sobre el suelo, lo cual sugiere que están asociados a la contaminación antrópica.

- ✓ Las partículas metálicas provenientes de los polvos urbanos mostraron ser de tipo antrópico por la morfología de las partículas, los principales elementos que estas partículas contienen son Fe, Cr, Mn, Ni, Ti, Al, V.
- ✓ Los mapas obtenidos a partir del análisis kriging ordinario muestran que los polvos urbanos de la zona sureste de Ensenada, Baja California contienen mayores concentraciones de EPT tal es el caso del Cr, Cu, Zn Ni y Pb, siendo esta zona la más contaminada y la del noreste es la que tiene menor contaminación por EPT.
- ✓ Los mapas geoestadísticos de probabilidad con kriging indicator confirman los resultados obtenidos a partir de kriging ordinario, donde se muestra que la zona suroeste y oeste son las zonas con mayor probabilidad de rebasar el umbral del IC = 3 y que la contaminación se incrementaría de la zona suroeste a la noreste para el caso del Cr, Zn, Ni y Pb; mientras que el caso del Rb y el V muestran que se tiene una gran probabilidad de ser contaminada toda la zona de Ensenada, con excepción de unos puntos cercanos al noreste.
- ✓ La distribución espacial de los EPT tomando como referencia un umbral permiten identificar las zonas con mayor probabilidad a ser contaminadas, la cual, permite que las instituciones gubernamentales puedan crear medidas ambientales para evitar o contrarrestar el daño ocasionado por los EPT en las zonas con mayor riesgo de contaminación de manera sencilla, puntual y visual con los mapas geoestadísticos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, R. B, Mejía, V., Goguitchaichvili, A., Escobar, J., Bayona, G., Bautista, F., Morales, C. J. & Ihl, T. (2013b). Reconnaissance environmental magnetic study of urban soils, dust and leaves from Bogotá, Colombia. *Studia Geophysica. et Geodaetica*. 57,741-754. doi: 10.1007/s11200-012-0682
- Aguilar, B., Bautista, F., Goguichaishvili, A., Quintana, P., Carvallo, C. & Battu, J. (2013b). Rock-Magnetic properties of topsoils and urban dust from Morelia, México: implications for anthropogenic pollution monitoring in medium-size cities. *Geofísica Internacional*, 52(2), 121-133.
- Aguilar, B., Bautista, F., Goguitchaichvili, A. & Morton, O. (2011). Magnetic monitoring of top soils of Merida (Southern Mexico). *Studia Geophysica et. Geodaetica*, 55(2), 377-388.
- Aiken, L. S. & West, S. G. (1991). *Multiple regression: Testing and interpreting interactions*. California: Sage.
- Antunes I. M. H. R. & Albuquerque M. T. D. (2013). Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal). *Science Total Environment* 442, 545–552. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.010>
- Ascione, R., Moroni, G., Petrò, S., & Romano, D. (2013). Adaptive inspection in coordinate metrology based on kriging models. *Precision Engineering*, 37(1), 44-60.

- Bautista, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Universidad Autónoma de Yucatán, Yucatán, México. 114 pp.
- Bautista, F., Cejudo-Ruiz, R., Aguilar-Reyes, B. & Gogichaishvili, A. (2014). El potencial del magnetismo en la clasificación de suelos: una revisión. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 66(2), 365-376.
- Bautista, F., Jiménez-Osornio, J., Navarro-Alberto, J., Manu, A. & Lozano, R. (2003). Microrelieve y color del suelo como propiedades de diagnóstico en Leptosoles cársticos. *Terra*, 21(1), 1-11.
- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R. & Wolff, H. (2007). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Berlin, Germany: Springer.
- Brooks, F. A. (1952). Atmospheric radiation and its reflection from the ground. *Journal of Meteorology*, 9(1), 41-52.
- Cai, L., Xu, Z., Bao, P., He, M., Dou, L., Chen, L. & Zhu, Y. G. (2015). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 189-195.
- Cheng, B. Y., Fang, W. T., Shyu, G. S., & Chang, T. K. (2013). Distribution of heavy metals in the sediments of agricultural fields adjacent to urban areas in Central Taiwan. *Paddy and Water Environment*, 11(1-4), 343-351.
- Color, M. (2000). *Munsell Soil Color Charts: Year 2000 Revised Washable Edition*. GretagMacbeth.
- Curi, N. & Franzmeier, D. P. (1984). Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, 48(2), 341-346.

- Delgado C., Pacheco, J., Cabrera, A., Batllori, E., Orellana, R. & Bautista, F. (2010). Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: The case of Yucatan, Mexico. *Agriculture Water Management*. 97, 1423-1433. doi: 10.1016/j.agwat.2010.04.006
- Dobos, R. R., Ciolkosz, E. J. & Waltman, W. J. (1990). The effect of organic carbon, temperature, time, and redox conditions on soil color. *Soil Science*, 150(2), 506-512.
- Domínguez, S. J. M., Gutiérrez, R., Delia, A., Prieto G. F. & Acevedo S. O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta para evaluación de color en suelos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 3(1), 141-155.
- Gomez, B., Palacios, M. A., Gomez, M., Sanchez, J. L., Morrison, G., Rauch, S. & Wass, U. (2002). Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Science of the Total Environment*, 299(1), 1-19.
- Goovaerts, P. (1997). *Geostatistics for natural resources evaluation*. Oxford University Press, New York, USA, 489 pp.
- Goovaerts, P. (1999). Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. *Geoderma*, 89, 1-45. doi : 10.1016/S0016-7061(98)00078-0.
- Guagliardi, I., Cicchella, D. & De Rosa, R. (2012). A geostatistical approach to assess concentration and spatial distribution of heavy metals in urban soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(9), 5983-5998.
- Hernandez-Stefanoni, J. L., & Ponce-Hernandez, R. (2006). Mapping the spatial variability of plant diversity in a tropical forest: comparison of spatial

- interpolation methods. *Environmental Monitoring and Assessment*, 117(1-3), 307-334.
- IUSS Working Group wrb (2014). *World reference base for soil resources*. World soil resources reports No. 106., Rome: FAO.
- Jones, S. E., Farrer, J., Jenkins, G. S., Legge, F., Gourley, J., Ryan, K. & Grabbe, C. (2008). Extremely high temperatures during the World Trade Center destruction. *Journal of 9/11*, 19, 1-11.
- Juang, K. W., Chen, Y. S., & Lee, D. Y. (2004). Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution*, 127(2), 229-238.
- Khodeir, M., Shamy, M., Alghamdi, M., Zhong, M., Sun, H., Costa, M., Chen, L. & Maciejczyk, P. (2012). Source apportionment and elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Jeddah City, Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, 3(3), 331-40. doi: 10.5094/APR.2012.037.
- Kojima, M. (1958). Relationship between size of soil particles and soil colors. (abstract). *Soil and Plant Food*, 3(4), 204.
- Kruskal, W. H. & Wallis, W. A. (1952). Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association*, 47(260), 583-621.
- Kumaravel, V., Sangode, S. J., Siva, N. & Kumar, R. (2010). Interrelation of magnetic susceptibility, soil color and elemental mobility in the Pliocene–Pleistocene Siwalik paleosol sequences of the NW Himalaya, India. *Geoderma*, 154(3), 267-280.

- Leirana-Alcocer, J. L. & Bautista, F. (2014). Patrones de asociación entre la cobertura vegetal y la calidad del suelo en el matorral costero de la reserva Ría Lagartos, Yucatán. *Ciencia UAT*, 8(2), 44-53.
- Levin, N., Ben-Dor, E. & Singer, A. (2005). A digital camera as a tool to measure color indices and related properties of sandy soils in semi-arid environments. *International Journal of Remote Sensing*, 26(24), 5475-5492.
- Lévy, J., Varela, J., Calvo, A. & Rodríguez, M. (2003). Análisis multivariado para las ciencias sociales: Pearson educación. Madrid, España: *Prentice Hall*.
- Ihl, T., Bautista, F., Cejudo, R., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D. & Gogichaichvili, A. (2015). Concentration of toxic elements in topsoils of metropolitan area of the basin of Mexico: A spatial analysis using ordinary kriging and indicator kriging. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*,
- Longley P. A., Goodchild M. F., Maguire D. J. y Rhind D. (2005). Geographic Information Systems and Science. *John Wiley & Sons*, Chichester, UK, pp. 519.
- López-Bonilla, J. L., Ponce-Rojas, Y., Vidal-Beltrán, S., & Zamudio-Castro, I. (2011). Aplicación del método de Krige para el análisis de cobertura de un nodo B WCDMA. *Revista Electrónica Nova Scientia*. Nova, 3(6), 16-31.
- Lozano, R. & Bernal, J. P. (2005). Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 22(3), 329-344.
- Madeira, J., Bedidi, A., Cervelle, B., Pouget, M. & Flay, N. (1997). Visible spectrometric indices of hematite (Hm) and goethite (Gt) content in lateritic

- soils: the application of a Thematic Mapper (TM) image for soil-mapping in Brasilia, Brazil. *International Journal of Remote Sensing*, 18(13), 2835–2852.
- Matthias, A. D., Fimbres, A., Sano, E. E., Post, D. F., Accioly, L., Batchily, A. K. & Ferreira, L. G. (2000). Surface roughness effects on soil albedo. *Soil Science Society of America Journal*, 64(3), 1035-1041.
- Zafra Mejía, C. A., Temprano González, J., & Tejero Monzón, I. (2011). Heavy metal concentration and distribution (Pb, Zn, Cu, Cd and Cr) in urban road sediments. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (58), 53-62.
- Reyes, B. A., Bautista, F., Goguitchaichvili, A., Contreras, J. J. M., Owen, P. Q., Carvallo, C. & Battu, J. (2013). Rock-magnetic properties of topsoils and urban dust from Morelia (> 800,000 inhabitants), Mexico: Implications for anthropogenic pollution monitoring in Mexico's medium size cities. *Geofísica Internacional*, 52(2), 121-133
- Rodríguez Martín, J. A., Ramos-Miras, J. J., Boluda, R., & Gil, C. (2013). Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma*, (200), 180-188.
- Sabath, D. E. & Osorio, L. R. (2012). Medio ambiente y riñón: nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología: publicación oficial de la Sociedad Española de Nefrología*, 32(3), 279-286.
- Sánchez-Marañón, M., Delgado, G., Delgado, R., Pérez, M. M. & Melgosa, M. (1995). Spectroradiometric and visual color measurements of disturbed and undisturbed soil samples. *Soil science*, 160(4), 291-303.

- Schulze, D. G., Nagel, J. L., Van, S. G. E., Henderson, T. L., Baumgardner, M. F. & Stott, D. E. (1993). Significance of organic matter in determining soil colors. *Soil color*, (soilcolor), 71-90.
- Schwertmann, U. (1993). Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. *Soil color*, (soilcolor), 51-69.
- SEMARNAT (2007): NORMA OFICIAL Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece 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. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Diario Oficial de la Federación. 2 de Marzo 2007.http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1392/1/nom-147-semarnat_ssa1-2004.pdf. [accessed 5 Jul 2014]
- Sutherland R. A. (2000). Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627. doi: 10.1007/s002540050473
- Torrent, J. & Barrón, V. (1993). Laboratory measurement of soil color: theory and practice. *Soil color*, (soilcolor), 21-33.
- Viscarra, R. R. A., Fouad, Y. & Walter, C. (2008). Using a digital camera to measure soil organic carbon and iron contents. *Biosystems Engineering*, 100(2), 149-159.
- Wang, B., Xia, D., Yu, Y., Jia, J. & Xu, S. (2014). Detection and differentiation of pollution in urban surface soils using magnetic properties in arid and semi-arid regions of northwestern China. *Environmental Pollution*, 184, 335-346.

World Health Organization. (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution-REVIHAAP. *First Results. Copenhagen, Denmark: WHO Regional Office for Europe.*

WorldHealthOrganization. (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution-REVIHAAP. First Results. Copenhagen, Denmark: WHO Regional Office for Europe.

Zafra Mejía, C. A., Temprano González, J., & Tejero Monzón, I. (2011). Heavy metal concentration and distribution (Pb, Zn, Cu, Cd and Cr) in urban road sediments. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (58), 53-62.

Zhang, L., Ren, R., Chen, S., & Dong, P. (2014). Spatial variability of surface sediment basis on geostatistical analysis in the littoral area of Yellow River delta, China. *Indian Journal of Geo-Marine*, 43, 463-472.