

Spatial distribution of heavy metals in urban dust from Ensenada, Baja California, Mexico

Distribución espacial de los metales pesados en polvos urbanos de la ciudad de Ensenada, Baja California, México

José L. Cortés¹; Francisco Bautista^{*1}; Carmen Delgado²; Patricia Quintana³; Daniel Aguilar³; Alejandro García⁴; Carlos Figueroa⁴; Avto Gogichaishvili⁵.

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental. Antigua Carretera a Pátzcuaro núm. 8701, col. Ex-hacienda de San José de la Huerta. C. P. 58190. Morelia, Michoacán, México. leptosol@ciga.unam.mx, Tel.: +52 (443) 322 3869 (*Corresponding author).

²Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Maestría en Geociencias y Planificación del Territorio. Gral. Francisco J. Múgica s/n, Felicitas del Río. C. P. 58030. Morelia, Michoacán. México.

³Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida, Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados, Departamento de Física Aplicada. Antigua carretera a Progreso km 6, Cordemex. C. P. 97310. Mérida, Yucatán, México.

⁴Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas. km 103 Carretera Tijuana-Ensenada. C. P. 22800. Ensenada, Baja California, México.

⁵Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental. Antigua Carretera a Pátzcuaro núm. 8701, col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta. C. P. 58190. Morelia, Michoacán, México.

Abstract

In Ensenada Baja California, ships and vehicles produce particles with heavy metals. These particles are blown by the wind and deposited on the soil becoming urban dust. Heavy metals may affect the health of the population, so a quick diagnosis is required to find a solution to this problem. The aim of this study is to identify those areas of higher pollution within the city. A total of 86 urban dust samples were sampled on different substrates (soil, cement and asphalt). Heavy metals were analyzed by X-ray fluorescence. Differences among substrates were identified by analysis of variance. The analysis of ordinary Kriging interpolation was performed to estimate the spatial distribution of heavy metals. Asphalt contains higher concentration of Cr, Ni, Pb and Zn; cement contains higher concentrations of Cu and V; and soil contains higher concentrations of Rb. The map which includes the classes with higher concentration of heavy metals shows that the southwest area of the city is the most polluted area due to port and transpeninsular highway.

Keywords: Ordinary kriging; geostatistics; lead; vanadium; spatial analysis.

Resumen

En Ensenada, Baja California, los barcos y vehículos emiten partículas con metales pesados. Las partículas se transportan con el viento y se depositan en el suelo, donde se mezclan con él dando lugar a los polvos urbanos. Los metales pesados pueden afectar la salud de la población, por lo que se requiere un diagnóstico rápido para encontrar soluciones. El objetivo de este trabajo fue identificar las zonas con mayor contaminación en la ciudad. Se tomaron 86 muestras de polvo urbano sobre diferentes sustratos (suelo, cemento y asfalto). Los metales se analizaron mediante fluorescencia de rayos X. Las diferencias entre los sustratos se identificaron mediante un análisis de varianza. Por otra parte, se hizo un análisis para conocer la distribución espacial de los metales pesados, utilizando la interpolación con kriging ordinario. El asfalto contiene las mayores concentraciones de Cr, Ni, Pb y Zn; el cemento contiene mayores concentraciones de Cu y V; y el suelo es el que más Rb contiene. El mapa que integra las clases de mayor concentración de metales indica que la zona suroeste, donde se localiza el puerto y pasa la carretera transpeninsular, es la más contaminada.

Palabras clave: Kriging ordinario, geoestadística, plomo, vanadio, análisis espacial.

Introduction

Pollution by heavy metals (HM) in urban areas is a serious problem that has increased in recent years and that affects the health of the population. Several studies have shown that some diseases such as cancer are directly linked with prolonged exposure to HM present in the environment (Gomez et al., 2002; Sabath & Osorio, 2012; World Health Organization, 2013). Pollution levels by HM in cities depends in some cases on infrastructure and urban land uses (Aguilar et al., 2013; Cai et al., 2015; Guzmán-Morales et al., 2011; Rodríguez-Salazar, Morton-Bermea, Hernández-Álvarez, Lozano, & Tapia-Cruz, 2011); however, monitoring and diagnostic studies of HM are not regularly carried out due to the high cost of analysis and sampling. Therefore, diagnostic studies of environmental pollution by HM is urgent to identify the areas with higher pollution and to propose solutions.

Any diagnostic study of the spatial distribution of pollution by HM has been carried out in the city of Ensenada, Baja California, Mexico. In Ensenada there is no large industrial park so it follows that it is a city has no serious pollution problems. However, fishing smack, merchant vessels and tourist cruise ships emit large amount of contaminant particles containing HM. Pollution increases with vehicle traffic carrying the goods that arrive at the port, with local and transpeninsular highway traffic through the city and along the peninsula of Baja California (Zafra, Temprano, & Tejero, 2011).

Emissions of particulate pollutants due to ships and land vehicles, after passing through the atmosphere are deposited on the ground, sidewalks and asphalt; there the particles are mixed with other resulting in the formation of urban dust. A previous study in Ensenada reveals that gray urban dust has higher concentrations of Pb, Cu, Zn and Ni (Cortés et al., 2015); however, a spatial analysis was not carried out, so it is necessary to identify the areas with higher pollution with the idea of taking remedial action to protect the population.

Geostatistics is a technique that has been successfully incorporated in recent years to geographic information systems (GIS). One advantage of using geostatistics is to know or estimate the value of a variable in a unsampled site, regarding the variable values of points near the site of interest, which is called interpolation (Aguilar et al., 2013; Ascione, Moroni, Petrò, & Romano, 2013; Bautista, Cram-Heydrich, & Sommer-Cervantes, 2011; Rodríguez-Martín, Ramos-Miras, Boluda, & Gil, 2013). A limited number of sampling sites, for example 100, allows to estimate the values of a variable in 8,000 unsampled sites, making possible to create maps to identify the spatial distribution of HM (Delgado et al., 2010; Juang, Chen, & Lee, 2004).

Introducción

La contaminación por metales pesados (MP) en las zonas urbanas es un problema grave que ha aumentado en los últimos años y que afecta la salud de la población. Diversos estudios han demostrado que algunas enfermedades como el cáncer están ligadas directamente con la exposición prolongada a los MP presentes en el ambiente (Gomez et al., 2002; Sabath & Osorio, 2012; World Health Organization, 2013). Los niveles de contaminación por MP en las ciudades depende, en algunos casos, de la infraestructura y de los usos urbanos del suelo (Aguilar et al., 2013; Cai et al., 2015; Guzmán-Morales et al., 2011; Rodríguez-Salazar, Morton-Bermea, Hernández-Álvarez, Lozano, & Tapia-Cruz, 2011); sin embargo, los estudios de diagnóstico y monitoreo de los MP no se realizan periódicamente por el alto costo del análisis y del muestreo. Por lo anterior, la realización de diagnósticos de la contaminación ambiental por MP es urgente, para la identificación de las zonas con mayor contaminación y planteamiento de acciones de solución.

En la ciudad de Ensenada, Baja California, México, no se han realizado estudios de diagnóstico de la distribución espacial de la contaminación con MP. En Ensenada no hay un parque industrial de grandes dimensiones por lo que se deduce que es una ciudad sin problemas graves de contaminación. No obstante, los buques pesqueros, mercantes y cruceros turísticos emiten gran cantidad de partículas contaminantes que contienen MP. La contaminación se incrementa con el tráfico de vehículos que transportan la mercancía que llega al puerto, con el tránsito local y el tránsito por la carretera transpeninsular que atraviesa la ciudad y corre a lo largo de la península de Baja California (Zafra, Temprano, & Tejero, 2011).

Las emisiones de partículas contaminantes, debido a los barcos y vehículos terrestres, después de su paso por la atmósfera se depositan sobre el suelo, las banquetas y el asfalto; allí las partículas se mezclan con otras dando lugar a la formación del polvo urbano. Un estudio previo realizado en Ensenada revela que los polvos urbanos de color gris contienen mayores concentraciones de Pb, Cu, Zn y Ni (Cortés et al., 2015); sin embargo, no se realizó un análisis espacial, por lo que es necesario identificar las zonas de mayor contaminación con la idea de tomar acciones de remediación para proteger a la población.

La geoestadística es una técnica que se ha incorporado con éxito en los últimos años a los sistemas de información geográfica (SIG). Una ventaja 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

In this respect, the aim of this study was to analyze the spatial distribution of Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn and Ni in urban dust in Ensenada, Baja California and identify areas with higher pollution.

Materials and methods

Study area and sampling

The city of Ensenada, Baja California, is located on the North Pacific Coast of Mexico; It has an altitude of 20 m, has dry temperate climate, and persistent winds with a predominant direction towards the south-southeast. The main economic activities are tourism, agriculture and fisheries (Castro & Martínez, 2010).

A total of eighty-six samples of urban dust were collected on concrete, asphalt and soil in an area of 1 m². For this purpose, the city was divided into a rectangular grid and sampled in the center of each inner box of the grid. The sample amount depended on the amount of urban dust found on each square meter. The samples were placed in plastic bags (propylene), labeled and georeferenced using a GPS (GARMIN, GPSmap 76, Spain). The samples were dried for two weeks inside a storage at room temperature and in the absence of light; then, the samples were sieved with a mesh (2 mm of light) to remove larger particles, and ground using an agate mortar to pulverization (approximately 2 µm).

Chemical analysis

Tablets were prepared from 0.4 g of urban dust sample. The sample was placed in a die of 5 mm in diameter and compressed at 4,000 psi pressure for 2 minutes, without any chemical or binder treatment. The tablets were placed on sample holder and sealed using Mylar film.

The concentrations of Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn and Ni metals were determined on an energy dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (ED-FRX) (Jordan Valley EX-6600, USA) equipped with Si (Li) detector, with active area of 20 mm² and resolution of 140 eV at 5.9 keV, operated to a maximum of 54 keV and 4.800 µA (Beckhoff, Kanngießner, Langhoff, Wedell, & Wolff, 2007; Fitton, 1997; Ihl et al., 2015). Analyses were performed in the laboratory of Centro de Investigación y de Estudios Avanzados of Merida in Yucatan. Geological and edaphic patterns were (Khodeir et al., 2012; Lozano & Bernal, 2005) to ensure data quality.

Data analysis

The descriptive statistics and analysis of variance were calculated using the concentrations of Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn and Ni to compare the medians with the method

interpolación (Aguilar et al., 2013; Ascione, Moroni, Petrò, & Romano, 2013; Bautista, Cram-Heydrich, & Sommer-Cervantes, 2011; Rodríguez-Martín, Ramos-Miras, Boluda, & Gil, 2013). Un número limitado de sitios de muestreo, por ejemplo 100, permite estimar los valores de una variable en 8,000 sitios no muestreados, con lo cual es posible la elaboración de mapas, para identificar la distribución espacial de MP (Delgado et al., 2010; Juang, Chen, & Lee, 2004).

En tal contexto, el objetivo de este trabajo fue analizar la distribución espacial de Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn y Ni en el polvo urbano de la ciudad de Ensenada, Baja California e identificar las zonas con mayor contaminación.

Materiales y métodos

Área de estudio y muestreo

La ciudad de Ensenada, Baja California, se ubica en la costa del Pacífico norte mexicano; tiene una altitud de 20 m, cuenta con un clima seco templado, y los vientos soplan de forma persistente con una dirección predominante hacia el sur-sureste. Las principales actividades económicas son el turismo, la agricultura y la pesca (Castro & Martínez, 2010).

Ochenta y seis muestras de polvo urbano se colectaron sobre cemento, asfalto y suelo en una superficie de 1 m². Para ello, la ciudad se dividió en una rejilla rectangular y se muestreó en el centro de cada cuadro interno de la rejilla. La cantidad de muestra dependió de la cantidad de polvo urbano encontrada en cada metro cuadrado. Las muestras se depositaron en bolsas de plástico (propileno), se etiquetaron y georreferenciaron con ayuda de un GPS (GARMIN, GPSmap 76, España). Las muestras se secaron durante dos semanas en un almacén a temperatura ambiente y en ausencia de luz; posteriormente, se tamizaron con una malla (2 mm de luz) para eliminar partículas mayores, y se molieron en un mortero de ágata hasta su pulverización (aproximadamente 2 µm).

Análisis químicos

Se elaboraron pastillas a partir de 0.4 g de muestra de polvo urbano. La muestra se colocó en un dado de 5 mm de diámetro y se comprimió a 4,000 psi de presión durante 2 min, sin algún tratamiento químico o aglutinante. Las pastillas se colocaron en portamuestras y se sellaron con una película de Mylar.

Las concentraciones de los metales Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn y Ni se determinaron en un equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (FRX-ED) en un espectrómetro (Jordan Valley EX-6600, EUA) equipado con detector de Si (Li), con área activa de 20 mm² y

of Kruskal-Wallis (Kruskal & Wallis, 1952). The analysis was carried out for each element and for each type of substrate from which the sample was obtained.

A georeferenced database was formed with the results obtained from the concentration of HM. Geostatistical data were analyzed using the program GS+ (Gamma Design Software, 2006); later, an exploratory data analysis and a spatial autocorrelation were carried out and finally, the semivariograms calculations were carried out from the following equation:

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

where:

$\gamma(h)$ = Value of the experimental semivariogram for all data pairs at a distance h

$Z(x_i)$ = Concentration values of HMi

x_i = Points georeferenced with the values of the concentrations of HM of $Z(x_i)$

$Z(x_i + h)$ = Concentrations of HM of other points spaced from x_i at a discrete distance h

n = Number of pairs spaced at a distance h (Delgado et al., 2010; Cheng, Fang, Shyu, & Chang, 2013; Hernandez-Stefanoni & Ponce-Hernandez, 2006; Zhang, Ren, Chen, & Dong, 2014).

Experimental models were fitted to the linear, exponential, Gaussian or spherical models, as the case may be. Ordinary kriging was used as interpolation method; interpolation values were taken to a geographic information system for the creation of maps of isolines of concentration of Cr, Cu, Zn, Ni, Rb, Pb and V. A total of five classes of concentrations were defined for each metal; the class with higher concentration of each metal was used to make an overlap of maps, with the idea of integrating information spatially. The map caption consists of the intersections of classes with higher concentration; to greater number of elements per class, greater priority from the responsible local authorities. The maps were created with ArcGIS 10.1 (Environmental Systems Research Institute [ESRI], 2004) with a horizontal reference datum and the World Geodetic System 84 (WGS84).

Results and discussion

Concentration of heavy metals per substrate

Table 1 shows the concentrations of HM in urban powders and some reference values established by NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], 2007). The Official Mexican Standard (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) is based on the regulations

resolución de 140 eV a 5.9 keV, operado a un máximo de 54 keV y 4,800 μ A (Beckhoff, Kanngießler, Langhoff, Wedell, & Wolff, 2007; Fitton, 1997; Ihl et al., 2015). Los análisis se realizaron en el laboratorio del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados de la Unidad Mérida en Yucatán. Se utilizaron patrones de estándares geológicos y edáficos (Khodeir et al., 2012; Lozano & Bernal, 2005) para asegurar la calidad de los datos.

Análisis de datos

Con las concentraciones de Cr, Pb, V, Rb, Cu, Zn y Ni se calcularon la estadística descriptiva y análisis de varianza, para comparar las medianas con el método de Kruskal-Wallis (Kruskal & Wallis, 1952). El análisis se hizo para cada elemento y para cada tipo de sustrato de donde se obtuvo la muestra.

Una base de datos georreferenciada se creó con los resultados obtenidos de las concentraciones de MP. Los datos geoestadísticos se analizaron con el programa GS+ (Gamma Design Software, 2006); posteriormente, se hizo un análisis exploratorio de datos, una autocorrelación espacial y, por último, se hicieron semivariogramas, a partir de la siguiente ecuación:

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

donde:

$\gamma(h)$ = Valor del semivariograma experimental para todos los pares de datos a una distancia h

$Z(x_i)$ = Valores de las concentraciones de MPi

x_i = Puntos georreferenciados con los valores de las concentraciones de MP de $Z(x_i)$

$Z(x_i + h)$ = Concentraciones de los MP de otros puntos separados de x_i a una distancia discreta h

n = Número de pares separados a una distancia h (Delgado et al., 2010; Cheng, Fang, Shyu, & Chang, 2013; Hernandez-Stefanoni & Ponce-Hernandez, 2006; Zhang, Ren, Chen, & Dong, 2014).

Los modelos experimentales se ajustaron a los modelos lineal, exponencial, esférico o Gaussiano, según el caso. Se utilizó kriging ordinario como método de interpolación; los valores de la interpolación se llevaron a un sistema de información geográfica, para la elaboración de los mapas de líneas de concentración de Cr, Cu, Zn, Ni, Rb, Pb y V. Para cada metal se definieron cinco clases de concentración; la clase de mayor concentración de cada metal se utilizó para hacer una superposición de mapas, con la idea de integrar la información espacialmente. La leyenda del mapa se compone de las intersecciones de las clases de mayor concentración; a mayor número de elementos por clase, mayor prioridad de atención por parte de

of the US Environmental Protection Agency (United States Environmental Protection Agency [US-EPA], 2004). The reference values of Ni ($1,600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and Pb ($400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) are higher compared to the values obtained in samples from Ensenada. According to the results, 36 sites corresponding to 41.4 % of urban dust samples exceed the reference value of ($78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). The V is a contaminant found in petroleum products and catalysts used in cars for reducing gas emissions; however, this metal, when inhaled, can cause severe health conditions, so it is necessary to implement sanitation measures.

The concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn were significantly different among urban dust taken on different substrates ($P < 0.01$). According to Figure 1, the samples collected on cement had higher concentrations of Cu and V. The samples collected on asphalt were the most polluted samples, because they had higher concentrations of Cr, Ni, Pb and Zn, while the samples collected on soil had higher concentrations of Rb.

The main roads are paved and is where most vehicular flow takes place, producing the most burning of gasoline, wear of engines, brake pads, asphalt and ash emissions, provoking that urban dust accumulates higher concentrations of HM. Residential areas commonly have secondary and tertiary roads (mostly made of cement), while peri-urban and agricultural areas have unpaved roads that in many cases are uncovered soils that do not have high concentrations of HM.

Spatial distribution of heavy metals

Spatial distribution models (exponential, spherical and Gaussian) with values of r^2 between 0.63 and 0.96

las autoridades locales responsables. Los mapas se realizaron con el software ArcGIS 10.1 (Environmental Systems Research Institute [ESRI], 2004) con un *datum* de referencia horizontal y el Sistema Geodésico Mundial 84 (WGS84).

Resultados y discusión

Concentración de metales pesados por sustrato

El Cuadro 1 muestra las concentraciones de MP en los polvos urbanos y algunos valores de referencia establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], 2007). La Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) toma como base las Normas de la Agencia de Estados Unidos para la Protección del Medio Ambiente (United States Environmental Protection Agency [US-EPA], 2004). Los valores de referencia del Ni ($1,600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y Pb ($400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) son superiores a los valores obtenidos en las muestras de Ensenada. Acorde con los resultados, 36 sitios correspondientes al 41.4 % de las muestras de polvo urbano exceden el valor de referencia del V ($78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). El V es un contaminante que se encuentra en los derivados del petróleo y en los catalizadores que lo automóviles utilizan para la disminución de la emisión de gases; sin embargo, el metal, al ser inhalado, puede causar afecciones severas en la salud, por lo que es necesario instrumentar medidas de saneamiento.

Las concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn fueron significativamente diferentes entre los polvos urbanos que se tomaron en los diferentes sustratos ($P < 0.01$). De acuerdo con la Figura 1, las muestras colectadas sobre cemento tuvieron las concentraciones mayores de Cu

Table 1. Descriptive statistics of heavy metals in urban dust of Ensenada, Baja California.

Cuadro 1. Estadística descriptiva de los metales pesados en polvos urbanos de Ensenada, Baja California.

Heavy metal/ Metal pesado	X ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	μ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Minimum ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)/ Mínimo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Maximum ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)/ Máximo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Reference NOM-147* ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)/ Referencia NOM-147* ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Samples exceeding the NOM-147 / Muestras que exceden la NOM-147
Cr	45.62	19.06	7.58	112.03	-	-
Cu	40.36	20.35	16.69	149.26	-	-
Zn	111.57	63.01	20.58	449.39	-	-
Ni	15.75	11.81	0.00	70.75	1,600	0
Rb	62.23	29.84	24.19	167.51	-	-
Pb	54.96	39.67	10.40	191.79	400	0
V	76.20	24.54	29.88	137.48	78	36

*NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

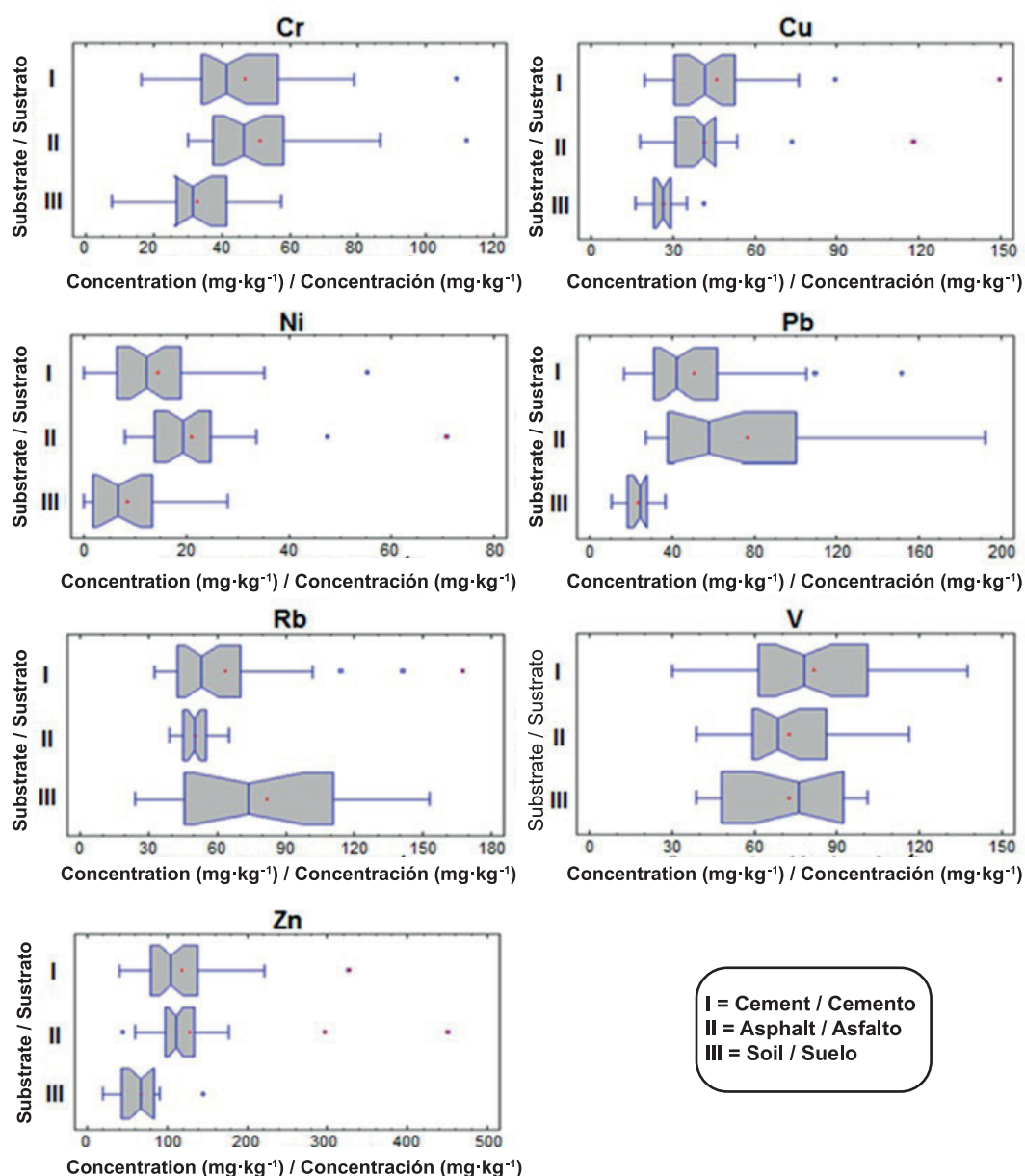


Figure 1. Content of heavy metals in urban dust of Ensenada, Baja California.

Figura 1. Contenido de metales pesados en polvos urbanos de Ensenada, Baja California.

were obtained, indicating that there was a high degree of fit between theoretical and experimental models, mainly for Pb, Rb and Ni. The reason of the structural variance showed values of 79 to 92 % with a small nugget-random variance (Co) between 8 and 21 %, therefore, the models selected were suitable for data interpolation (Table 2; Figure 2).

The maps of Figures 3 and 4 show that the southwestern area of Ensenada has the highest concentrations of Pb, Zn, Cu and Ni, specifically near the port, while the highest concentrations of Cr are found in the north of Ensenada. V has high concentrations to the north, northwest, west and in a small area to the south

y V. Las muestras colectadas sobre asfalto fueron las más contaminadas, pues presentaron las concentraciones mayores de Cr, Ni, Pb y Zn, mientras que las muestras colectadas sobre suelo tuvieron las concentraciones más altas de Rb.

Las vialidades principales se encuentran asfaltadas y es donde se encuentra la mayor afluencia vehicular, la cual produce mayor quema de gasolinas, desgastes de motores, balatas, asfalto y emisiones de cenizas, ocasionando que el polvo urbano acumule concentraciones mayores de P. Las zonas residenciales comúnmente cuentan con vialidades secundarias y terciarias que en su mayoría tienen piso de cemento,

Table 2. Characteristics of semivariograms of heavy metal concentrations in urban dust of Ensenada, Baja California.

Cuadro 2. Características de los semivariogramas de concentraciones de los metales pesados en polvos urbanos de Ensenada, Baja California.

Heavy metal/ Metal pesado	Model/Modelo	Correlation coefficient (r^2)/ Coeficiente de correlación (r^2)	Nugget variance (Co, %)/ Varianza <i>nugget</i> (Co, %)	Structural variance (%)/ Varianza estructural (%)	Distance (Degrees)/ Distancia (Grados)
Pb	Spherical/Esférico	0.96	8	92	0.060
Rb	Exponential/ Exponencial	0.96	17	83	0.015
Ni	Exponential/ Exponencial	0.92	13	87	0.040
Cu	Gaussiano	0.79	27	73	0.043
Cr	Exponential/ Exponencial	0.75	20	80	0.032
Zn	Exponential/ Exponencial	0.64	20	80	0.045
V	Exponential/ Exponencial	0.63	21	79	0.030

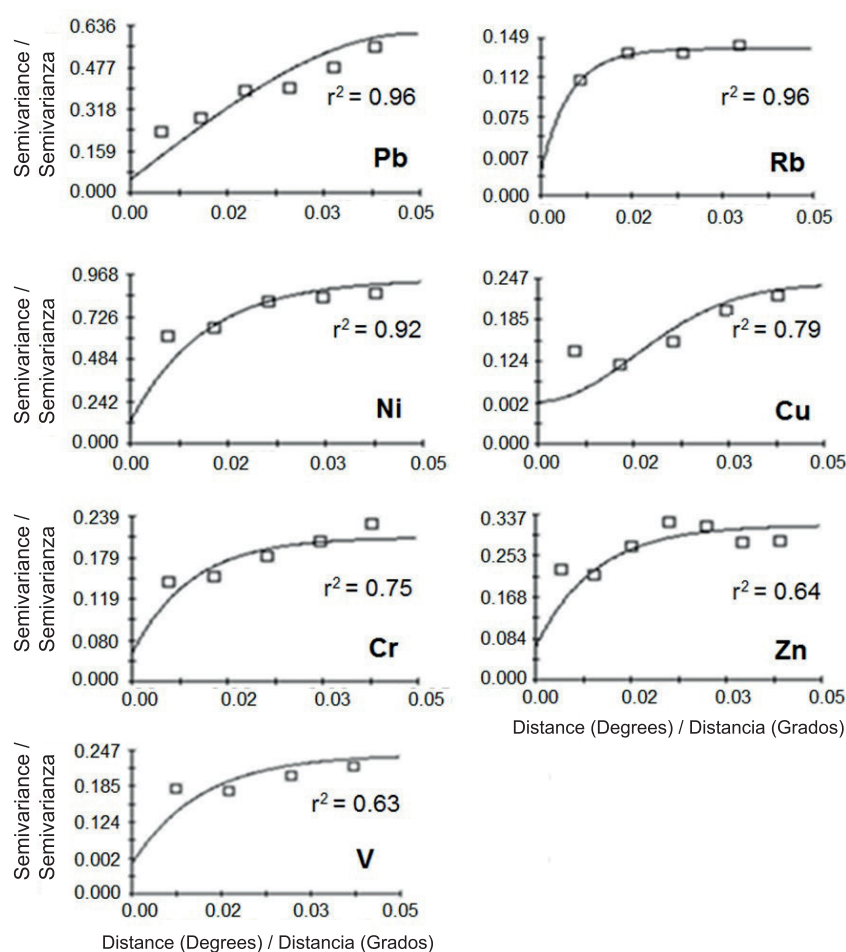


Figure 2. Variogram models with ordinary kriging at concentrations of heavy metals (Pb, Rb, Ni, Cu, Cr, Zn, V) in urban dust of Ensenada, Baja California.

Figura 2. Modelos de variogramas con kriging ordinario en concentraciones de metales pesados (Pb, Rb, Ni, Cu, Cr, Zn, V) en polvos urbanos de Ensenada, Baja California.

near the port. Figure 5 shows that there are high concentrations of Rb to the east and north of the city. The samples of urban dust show high concentrations of Pb, Zn, Cr, Cu and Ni on industrial and commercial soils, near the port and along the transpeninsular road (Figures 3 and 4). Table 3 reports that HM with high percentages of polluted area, taking into account the highest quintile, are Cr, Zn and Cu.

The map of Figure 6 shows the classes of higher concentration for each metal. Table 4 reports the

mientras que las zonas periurbanas y agrícolas concentran vialidades de terracería que en muchos casos son suelos sin recubrimiento y que no cuentan con altas concentraciones de MP.

Distribución espacial de los metales pesados

Se obtuvieron modelos de distribución espacial del tipo exponencial, esférico y gaussiano con valores de r^2 de entre 0.63 y 0.96, lo cual indica que hubo un alto grado de ajuste entre los modelos teóricos y los experimentales,

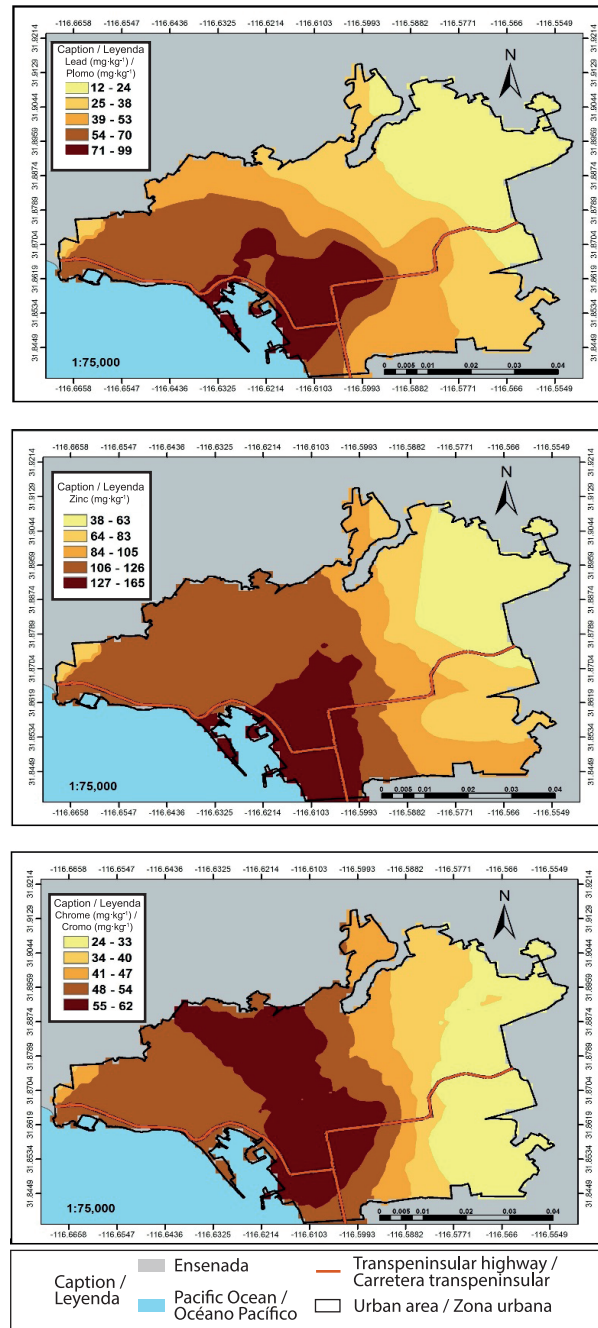


Figure 3. Spatial distribution of the concentrations of Lead, Zinc and Chrome in urban dust of Ensenada, Baja California.

Figura 3. Distribución espacial de las concentraciones de Plomo, Zinc y Cromo en polvo urbano de Ensenada, Baja California.

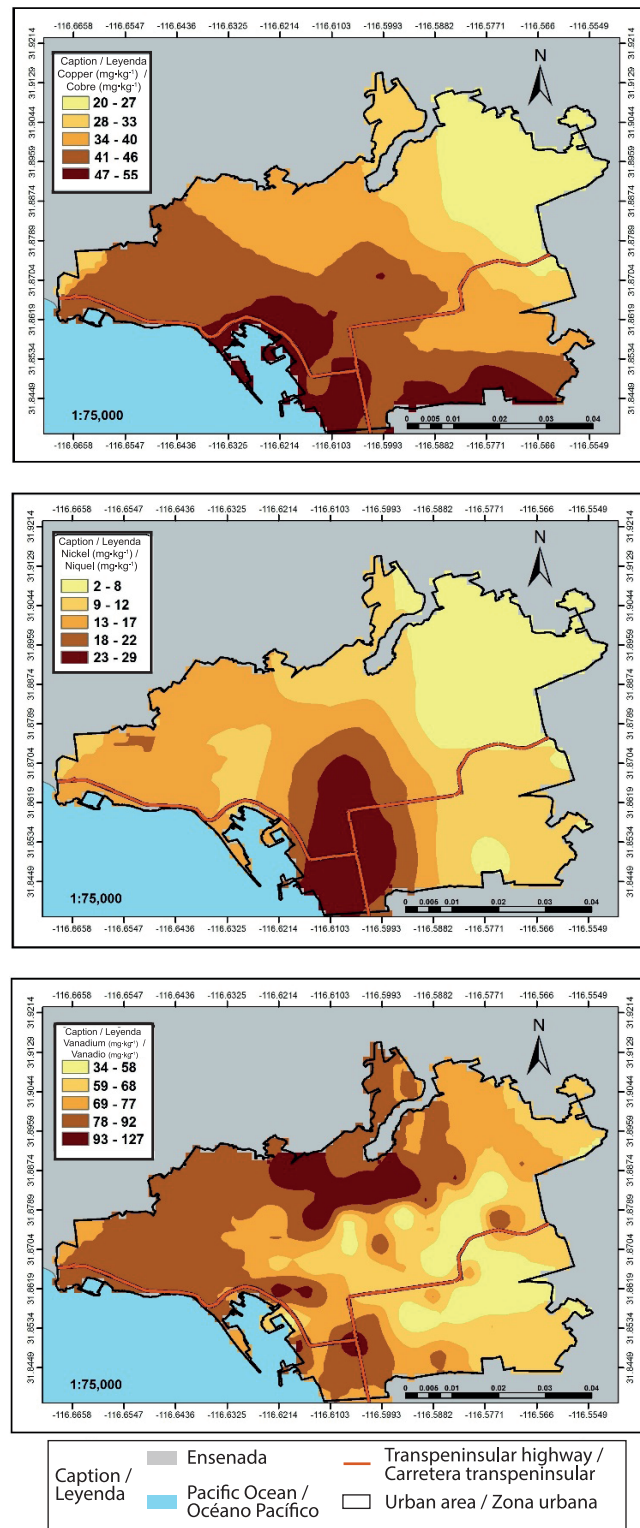


Figure 4. Spatial distribution of concentrations of Copper, Nickel and Vanadium in urban dust of Ensenada, Baja California.

Figura 4. Distribución espacial de las concentraciones de Cobre, Níquel y Vanadio en polvo urbano de Ensenada, Baja California.

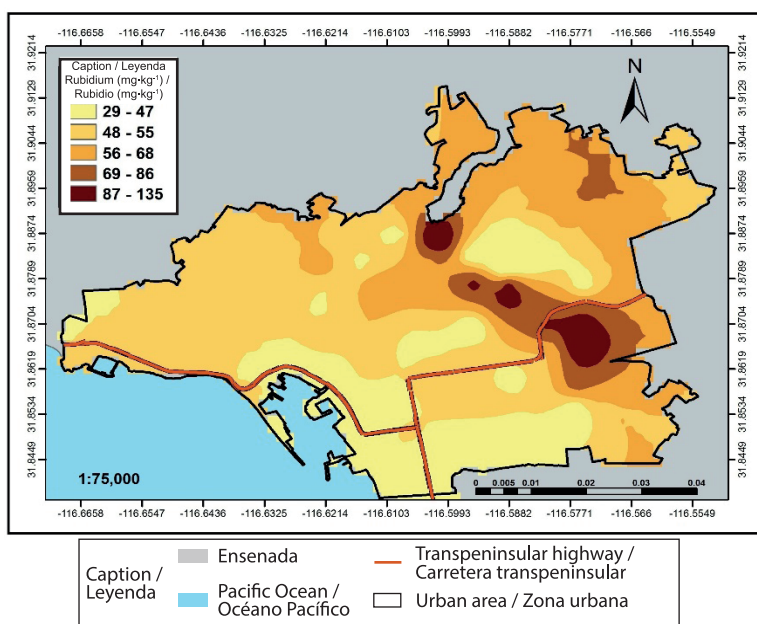


Figure 5. Spatial distribution of concentrations of of rubidium in urban dust of Ensenada, Baja California.
Figura 5. Distribución espacial de las concentraciones del Rubidio en polvo urbano de Ensenada, Baja California.

Table 3. Most polluted surface by heavy metals in Ensenada, Baja California.

Cuadro 3. Superficie con mayor contaminación por metales pesados en Ensenada, Baja California.

Heavy metal/ Metal pesado	Higher concentration range (mg·kg ⁻¹)/ Intervalo de mayor concentración (mg·kg ⁻¹)	Area (ha)/ Superficie (ha)	Area (%)/ Superficie (%)
Cr	55 a 62	13.96	15.82
Cu	47 a 55	12.11	13.73
Zn	127 a 165	11.92	13.51
Ni	23 a 29	6.39	7.25
Rb	87 a 135	1.57	1.79
Pb	71 a 99	7.62	8.64
V	93 a 127	4.45	5.05

integration surfaces with the highest concentration intervals for each heavy metal. The surface in which five elements coincide occupies an area of only 1.98 %, later three classes of three heavy metals with surfaces of 5.99, 3.89 and 9.4 % were formed. In total, 21.26 % of the surfaces of the study area requires short-term attention for the mitigation of contaminants.

Pollution levels do not exceed the NOM-147 in the case of Pb and Ni; however, authorities should be alert because if we consider the differences between the lowest quintile classes (background or natural levels) and the highest quintile, shown in the maps, there are places with HM concentrations above background levels occupying small surfaces.

principalmente para Pb, Rb y Ni. La explicación de la varianza estructural presentó valores de 79 a 92 % con una varianza al azar *nugget* (Co) pequeña entre 8 y 21 %, por tanto, los modelos seleccionados fueron adecuados para la interpolación de datos (Cuadro 2; Figura 2).

Los mapas de las Figuras 3 y 4 muestran que la zona suroeste de Ensenada contiene las concentraciones más altas de Pb, Zn, Cu y Ni, específicamente las zonas cercanas al puerto, mientras que las altas concentraciones de Cr se presentan hacia el norte. El V presenta altas concentraciones al norte, noroeste, oeste y en una pequeña área al sur cerca del puerto. La Figura 5 muestra que hay altas concentraciones de Rb al este y norte de la ciudad. Las muestras de polvo urbano presentan altas concentraciones de Pb, Zn, Cr, Cu y Ni

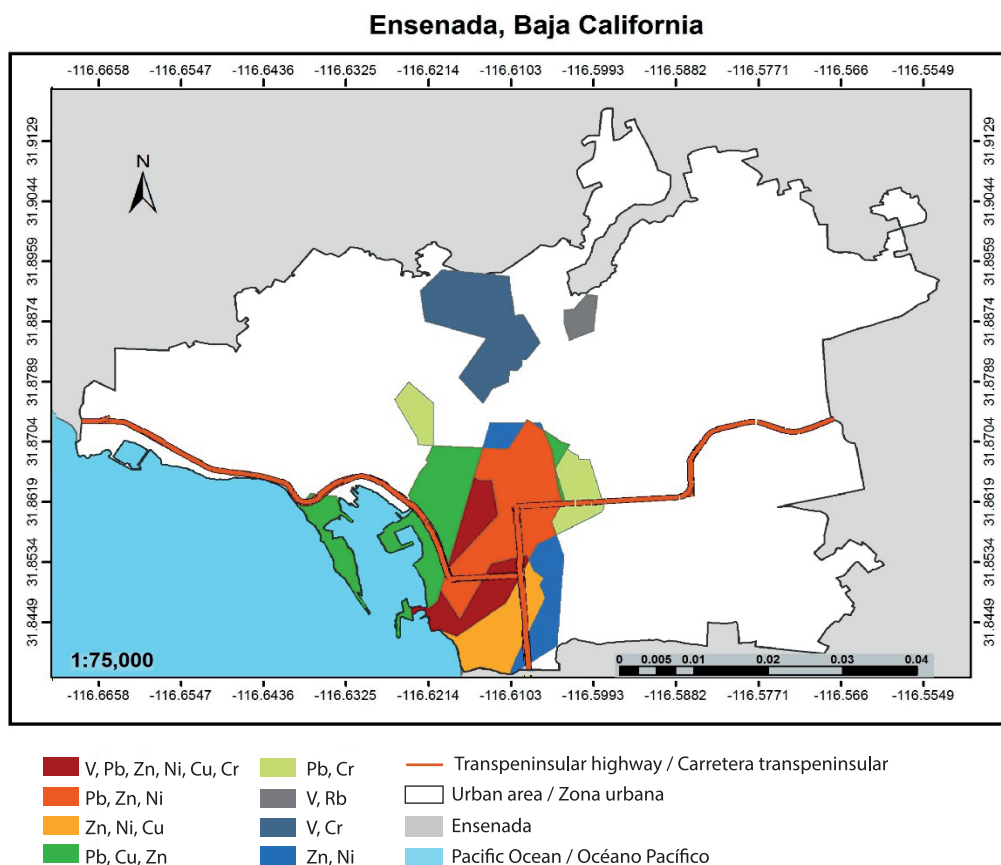


Figure 6. Map containing the highest concentration of heavy metals in urban dust of Ensenada, Baja California.
Figura 6. Mapa en el que se integran las clases de mayor concentración de los metales pesados en el polvo urbano de Ensenada, Baja California.

Table 4. Integration areas with higher concentration ranges for each heavy metal.

Cuadro 4. Superficies de integración con los intervalos de mayor concentración para cada metal pesado.

Heavy metal / Metal pesado	Total area polluted by intersections / Superficie total contaminada por intersecciones	
	Area (ha) / Superficie (ha)	Area (%) / Superficie (%)
V, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr	100.91	1.98
Pb, Zn, Ni	305.53	5.99
Zn, Ni, Cu	198.07	3.89
Pb, Cu, Zn	479.60	9.40
Pb, V	31.07	0.61
Pb, Cr	502.04	9.83
V, Ni	30.86	0.60
V, Rb	20.67	0.40
V, Cr	212.09	4.15
Zn, Ni	484.72	9.50

As for Cr and Zn there is no pollution threshold in the NOM-147; however, both metals exceed background content. These metals occupy the largest surface of the study area. Cr is particularly dangerous because of its high oxidizing and destructive soft tissue (mucous) power. In this particular case it is necessary to know the concentrations of species of Cr, since Cr VI is the chemical species of greatest risk for the population (Covelo, Vega, & Andrade, 2007; González-Flores, 2011).

V is the heavy metal that may already be causing problems in the population, because there are small areas in which the concentration exceeds the NOM-147. A sanitation plan should be implemented for these places, since V is an element that if it is inhaled or ingested orally or direct person-to-person via the dermis, causes cancer, affects reproduction and is bioaccumulative (Méndez, Báez, & Patricia, 2014; Rodríguez-Mercado & Altamirano-Lozano, 2006).

Whereas environmental pollution is “the presence in the environment of any agent in places, forms and concentrations that can be harmful to the health, safety or well-being of the population”, it can be said that in this study we identified harmful agents such as heavy metals, places and concentrations; the evaluation of chemical forms of heavy metals, using techniques of sequential extraction and toxicity in the population, is a pending study (Bautista, 1999; Covelo et al., 2007; González-Flores, 2011).

Conclusions

The urban dust collected on the asphalt has the higher concentrations of Cr, Ni, Pb and Zn. This is due to the fact that the primary roadways are regularly paved and have the highest traffic flow, being able to be the main cause of higher concentrations. The Rubidium is found naturally on soils in the north and west of the city. Maps show that the urban dust in the southwestern area of Ensenada (the port area) has the highest concentrations of Cr, Cu, Zn, Ni and Pb; however, high priority areas are those polluted with V, Pb and Zn. The map of the integration of the classes of higher concentration of each metal allowed to identify the most polluted area and, therefore, the area of high priority for the development of remediation actions for dust polluted by HM.

Acknowledgements

The authors thank the National Council for Science and Technology of Mexico for the financial support through the project CB-2011-01-169915. FBZ acknowledges the financial support provided by the DGAPA-UNAM to go for a sabbatical to the CEBAS-CSIC. JLC acknowledges the Master scholarship provided by CONACYT.

End of English version

en los suelos industrial y comercial, cercanos al puerto y al paso de la carretera transpeninsular (Figuras 3 y 4). El Cuadro 3 reporta que los MP que presentaron altos porcentajes de superficie contaminada, teniendo en cuenta el quintil mayor, son Cr, Zn y Cu.

En el mapa de la Figura 6 se integran las clases de mayor concentración para cada metal y el Cuadro 4 reporta las superficies de integración con los intervalos de mayor concentración para cada metal pesado. La superficie en la que coinciden cinco elementos ocupa una superficie de solo 1.98 %, posteriormente se formaron tres clases de tres metales pesados con superficies de 5.99, 3.89 y 9.4 %. En total, 21.26 % de la superficie del área de estudio requiere atención a corto plazo para la mitigación de contaminantes.

Los niveles de contaminación no sobrepasan la NOM-147 en el caso del Pb y Ni; sin embargo, las autoridades deben estar alertas porque si consideramos las diferencias entre las clases del quintil menor (niveles de fondo o naturales) y el quintil mayor, mostrados en los mapas, se encuentran lugares con concentraciones de MP por arriba de los niveles de fondo ocupando pequeñas superficies.

En cuanto al Cr y Zn no hay un umbral de contaminación en la NOM-147; sin embargo, ambos metales exceden el contenido de fondo. Estos metales ocupan la mayor superficie del área de estudio. El Cr es particularmente peligroso por su alto poder oxidante y destructor de tejido blando (mucosas). En este caso en particular es necesario conocer las concentraciones de las especies de Cr, ya que el Cr VI es la especie química de mayor riesgo para la población (Covelo, Vega, & Andrade, 2007; González-Flores, 2011).

El V es el metal pesado que ya puede estar causando problemas en la población, debido a que existen pequeñas zonas en las que la concentración excede la NOM-147. Un plan de saneamiento debe instrumentarse para esos lugares, ya que el V es un elemento que si se inhala o ingiere vía oral o por contacto vía dermis, es causal de cáncer, afecta la reproducción y es bioacumulativo (Méndez, Báez, & Patricia, 2014; Rodríguez-Mercado & Altamirano-Lozano, 2006).

Considerando que la contaminación ambiental es “la presencia en el ambiente de cualquier agente en lugares, formas y concentraciones que pueden ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población”, se puede decir que en este trabajo se identificaron agentes nocivos como los metales pesados, lugares y concentraciones; la investigación de las formas químicas de los metales pesados, mediante técnicas de extracción secuencial y de toxicidad en la población, es un estudio pendiente (Bautista, 1999; Covelo et al., 2007; González-Flores, 2011).

References / Referencias

- Aguilar, B., Mejía, V., Goguichaishvili, A., Escobar J., Bayona G., Bautista, F.,...Ihl, T. (2013). 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
- Ascione, R., Moroni, G., Petrò, S., & Romano, D. (2013). Adaptive inspection in coordinate metrology based on kriging models. *Precision Engineering*, 37(1), 44-60. doi:10.1016/j.precisioneng.2012.06.006
- Bautista F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Yucatán, México: Universidad Autónoma de Yucatán.
- Bautista, F., Cram-Heydrich, S., & Sommer-Cervantes, I., (2011). Suelos. In F. Bautista-Zúñiga, J. L. Palacio-Prieto, & H., Delfin-González (Eds.), *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales* (pp. 227-258). México: Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2007). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Berlin, Germany: Springer.
- 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. doi:10.1016/j.gexplo.2014.09.010
- Castro, R., & Martínez, J. A. (2010). Variabilidad espacial y temporal del campo de viento frente a la península de Baja California. In R. Durazo, & G. Gaxiola (Eds.), *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997-2007: diez años de investigaciones mexicanas de la corriente de California*. México: Instituto Nacional de Ecología (INE)-Centro de Investigación Científica y de Educación Superior (CICESE).
- 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. doi 10.1007/s10333-012-0325-3.
- Cortés, J. L., Bautista, F., Quintana, P., Aguilar, D., & Gogichaishvili, A. (2015). The color of urban dust as an indicator of contamination by potentially toxic elements: The case of Ensenada, Baja California, Mexico. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 21(3), 255-266. doi:10.5154/r.rchscfa.2015.02.003
- Covelo, E. F., Vega, F. A., & Andrade, M. L. (2007). Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 862-870. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.108
- 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. *Agricultural Water Management*, 97(10), 1423-1433. doi: 10.1016/j.agwat.2010.04.006.

Conclusiones

Los polvos urbanos colectados sobre el asfalto cuentan con las mayores concentraciones de Cr, Ni, Pb y Zn. Esto se debe a que las vialidades primarias regularmente son asfaltadas y contienen la mayor afluencia vehicular, pudiendo ser la causa principal de las altas concentraciones. El Rubidio se encuentra de manera natural en los suelos de la zona norte y oeste. Los mapas muestran que los polvos urbanos de la zona suroeste de Ensenada (la zona del puerto) contienen las mayores concentraciones de Cr, Cu, Zn, Ni y Pb; sin embargo, las zonas de alta prioridad de atención son las contaminadas con V, Pb y Zn. El mapa de la integración de las clases de mayor concentración de cada metal permitió identificar la superficie del territorio más contaminada y, por lo tanto, la superficie de alta prioridad de atención para el desarrollo de acciones de remediación de suelos contaminados por MP.

Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el soporte financiero del proyecto CB-2011-01-169915. FBZ agradece el apoyo económico de la DGAPA-UNAM para la realización de la estancia sabática en el CEBAS-CSIC. JLC agradece la beca de maestría del CONACYT.

Fin de la versión en español

- Environmental Systems Research Institute (ESRI). (2004). An overview of the spatial statistics toolbox. ArcGIS 10.2 online help system (ArcGIS 10.2 Desktop). Redlands, CA, USA: Author.
- Fitton, G. (1997). X-ray fluorescence spectrometry. In R. Gill (Ed.), *Modern analytical geochemistry: An introduction to quantitative chemical analysis for earth environmental and materials scientists* (pp. 87-115). England: Royal Harlow.
- Gamma Design Software (2006). Gamma design software GS+ version 10. GeoStatistics for the environmental sciences. User's guide. USA: Author.
- 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. doi:10.1016/S0048-9697(02)00038-4
- González-Flores, E. (2011). *Efecto ambiental y económico-social por la aplicación de biosólidos de origen urbano como mejoradores de suelos agrícolas*. Puebla, México: COLPOS.
- Guzmán-Morales, J., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Rodríguez-Salazar, M. T., García-Arreola, M. E., & Tapia-Cruz, V. (2011). Assessment of atmospheric

- metal pollution in the urban area of Mexico City, using *Ficus benjamina* as biomonitor. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 86(5), 495-500. doi: 10.1007/s00128-011-0252-9
- 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. doi: 10.1007/s10661-006-0885-z
- Ihl, T., Bautista, F., Cejudo, R., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D., & Goguitchaichvili, A. (2015). Concentration of toxic elements in topsoils of the metropolitan area of México City: A spatial analysis using ordinary Kriging and indicator Kriging. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(1), 47-62. Retrieved from <http://www.revistas.unam.mx/index.php/rica/article/view/38711>
- 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. doi: 10.1016/j.envpol.2003.07.001
- Khodeir, M., Shamy, M., Alghamdi, M., Zhong, M., Sun, H., Costa, M.,...Maciejczyk, P. (2012). Source apportionment and elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Jeddah City, Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, 3(3), 331-340. doi: 10.5094/APR.2012.037
- 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. doi: 10.2307/2280779
- 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. Retrieved from <http://satori.geociencias.unam.mx/22-3/%284%29Lozano.pdf>
- Méndez, Y., Báez, F., & Patricia, V. (2014). Efecto invitro del pentóxido de vanadio (V₂O₅) sobre la calidad espermática. *Perinatología y reproducción humana*, 28(4), 187-192. Retrieved from <http://www.medigraphic.com/pdfs/inper/ip-2014/ip144b.pdf>
- 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. doi:10.1016/j.geoderma.2013.02.014
- Rodríguez-Mercado, J. J., & Altamirano-Lozano, M. A. (2006). Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Revista Internacional Contaminación Ambiental*, 22(4), 173-189. Retrieved from http://132.248.8.68/editorial/rica/acervo/vol_22_4/4.pdf
- Rodríguez-Salazar, M. T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Lozano, R., & Tapia-Cruz, V. (2011). The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Sciences*, 62(5), 899-905. doi: 10.1007/s12665-010-0584-5
- 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. doi: 10.3265/Nefrologia.pre2012. Jan.10928
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (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. México: Diario Oficial de la Federación. Retrieved from http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1392/1/nom-147-semarnat_ssa1-2004.pdf
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA). (2004). A preliminary remediation goals table. Region 9: The Pacific Southwest. Retrieved from <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/files/04prgtable.pdf>
- World Health Organization. (2013). *Review of evidence on health aspects of air pollution-REVIHAAP. First Results*. Copenhagen, Denmark: WHO Regional Office for Europe.
- Zafra, M. C. A., Temprano, G. J., & Tejero, M. I. (2011). Concentración y distribución de metales pesados (Pb, Zn, Cu, Cd y Cr) en sedimentos viarios urbanos. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 58, 53-62. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43021467006>
- 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 Sciences*, 43(4), 463-472. Retrieved from [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/28634/1/IJMS%2043\(4\)%20463-472.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/28634/1/IJMS%2043(4)%20463-472.pdf)