

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

Bioaccesibilidad pulmonar de metales
asociados a pigmentos minerales en
pintura de parques en Hermosillo,
Sonora, México.

Que para obtener el grado de:
Maestra en Ciencias-Geología



PRESENTA:
HERNÁNDEZ VALDEZ LILIÁN
FERNANDA

Hermosillo, Sonora, enero de 2020.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la ayuda otorgada durante el periodo 2017 – 2019 y al proyecto CONACYT de Ciencia Básica 167676 “Caracterización espacio-temporal de trazadores geoquímicos y de tráfico en zonas áridas y relación con biomarcadores de daño genotóxico: Hermosillo, Sonora” bajo la responsabilidad de la Dra. Diana Meza Figueroa.

A la Dra. Diana Meza Figueroa, directora de tesis por todo su apoyo en el desarrollo de esta investigación, las clases impartidas, consejos y por ser un gran ejemplo como persona e investigadora.

A mis sinodales, Dr. Martín Rafael Pedroza Montero, Dr. Francisco Romero, Dr. Francisco Javier Grijalva y a la Dra. Aracely Angulo Molina por el tiempo dedicado, sus acertados opiniones y observaciones durante la elaboración de este trabajo de tesis.

Al Dr. Jesús Vidal, por su coordinación del posgrado y apoyo durante mis estudios.

Agradezco el apoyo otorgado por la Universidad de Sonora y al M.C. Abraham Mendoza por su apoyo en el análisis de difracción de rayos X y al Instituto de Geología de Universidad Autónoma de México, a Luis Ernesto Hernández por el apoyo en el análisis en ICP-MS de fluidos sintéticos pulmonares. Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora y a la Dra. Mónica Acosta Elías por el apoyo en el análisis Raman.

Al Dr. Francisco Maldonado Escalante por su asesoría y apoyo para la realización del experimento de bioaccesibilidad pulmonar.

Al M.C. Carlos Ibañez del Rivero por asesoría en SIG, mineralogía y edición.

A la c. Dra. Belem González Grijalva por estudios en SEM.

Al M.C. Ismael Minjarez y al Dr. Julio Rodríguez por las clases impartidas y los consejos para mi estudio.

De nuevo, de manera más personal, a mi Directora de Tesis, la Dra. Diana Meza, por su generosidad al darme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza, afecto y amistad, fundamentales para la culminación de este trabajo. Sobre todo, por ser un gran motor moral y profesional durante mi estancia en la maestría. Por siempre ser una persona leal a sus valores. Por el corazón que pone en todo lo que realiza, por sus oportunos consejos y por creer en mí.

Le agradezco infinitamente a Lázaro Hernández Flores y María Isabel Valdez López, mis amados padres, por el gran apoyo que me han brindado toda la vida, pero sobre todo el amor incondicional que me han hecho sentir.

A mi hermana Mayra, por todos los momentos de felicidad que pasamos juntas y que a pesar de la distancia siempre está presente en mi corazón. A mis pequeños y adorados hermanos, Adrián y Daniel, gracias por ser mis compañeros de vida, los amo con todo mi corazón. No sé qué haría sin ustedes.

Le agradezco a Carlos por ser un complemento esencial en mi vida y por todo su apoyo, también le agradezco por haber sido parte fundamental para concluir de nuevo otro trabajo, gracias por todas las enseñanzas y por permitirme crecer a su lado.

A Rocío Jacobo por todo el apoyo y momentos bonitos a su lado y por emprender este viaje profesional juntas, espero siempre estemos juntas. A Carlos Corella, por siempre ser un compañero ejemplar, por su amistad y por todo el apoyo profesional que me ha brindado durante estos años de conocernos. A Tanya Tequida, por ser una gran amiga, gracias infinitas por todo, nunca te vayas de mi vida.

A mi amiga Karina, por siempre ser y estar y por todos nuestros años de amistad.

A mi amigo Javier García (javo), por soportarme, por los cafés, por las risas y siempre darme su apoyo en todo.

A mi querido amigo Daniel Díaz (ig: perdidoenbici), por siempre ser un buen amigo, no juzgar y solo apoyar y por ser ese empujoncito que a veces hace falta. Tnks. Oks.

A todos mis compañeros de la maestría, Ismael, Nadia, Jocelyn, Liz, Pavel, Héctor, David, Simei y a la mujer escándalo y a todos los demás por todos los buenos ratos compartidos, los extrañaré.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	Pág. I
ÍNDICE DE TABLAS	Pág. II
Resumen	III
Abstract	IV
Resumen gráfico	V
Capítulo I.....	1
1.1. Introducción.....	2
1.2. Justificación.....	4
1.3. Objetivos.....	5
1.3.1. General	5
1.3.2. Particulares	5
1.4. Hipótesis	5
Capítulo 2.	6
Fundamentación Teórica	6
2.1. Antecedentes	7
2.2. Marco Teórico.....	12
Capítulo 3. Área de Estudio y Metodología.	17
3.1. Área de Estudio.....	18
3.1.2. Geología	19
3.1.3. Suelos.....	21
3.2. Búsqueda Bibliográfica	24
3.3. Muestreo en Parques.....	24
3.3.1. Muestreo de suelos periurbanos.....	28
3.3.2 Preparación de Muestra	28
3.4. Análisis de Fluorescencia de rayos X (PXRF).....	30
3.4.1. Control de calidad.....	31
3.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	34
3.6. Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman	34
3.7. Análisis de Componentes principales (PCA) y Clúster	36
3.8. Factor de Enriquecimiento	37
3.9. Índice de geoacumulación (Igeo).....	38
3.10. Test de bioaccesibilidad pulmonar.....	39

3.10.1. Cálculo de la bioaccesibilidad	43
3.11. ICP-MS	43
3.12. Modelo biocinético de exposición integral al plomo (IEUBK)	45
Capítulo 4.	48
Resultados y discusión.....	48
4.1. Análisis geoquímicos	49
4.1.1. Suelos periurbanos	49
4.1.2. Suelos de parques	50
4.1.3. Pintura de parques	53
4.2. Índice de geoacumulación	57
4.3. Factor de enriquecimiento	58
4.4. Análisis estadístico de pinturas.....	61
4.5. Análisis mineralógico de pinturas (DRX-Raman)	65
4.6. Análisis morfológico de pigmentos minerales en pinturas (SEM)	67
4.7. Bioaccesibilidad.....	73
4.8. Estimación de Pb en sangre	82
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.....	88
5. Conclusiones	89
5.1. Recomendaciones	91
6. Bibliografía	92

1. Diagrama de sistema respiratorio y tamaño de partícula que puede ser inhalada, modificada de Newman, (2001).	16
2. Mapa de localización de la zona de estudio, generado a partir de datos de INEGI.	19
3. Litología general del área de estudio, edición propia con información de Rodríguez-Castañeda (1981) y González Sandoval (2005).	21
4. Edafología del área de Hermosillo, Sonora generada a partir de datos de INEGI, 2018.	23
5. Muestreo de pintura.	24
6. Muestreo de suelos tomado según el método de tresbolillo especificado en la NMX-AA-132-SCFI-2006.	25
7. Distribución de las muestras analizadas en este estudio.	26
8. Instrumentos utilizados en la preparación de las muestras.	29
9. Principio de la técnica de fluorescencia de rayos x.	31
10. Proceso de la prueba de bioaccesibilidad pulmonar.	42
11. Principio de la técnica ICP-MS.	44
12. Mapa de tipos de suelo en Hermosillo donde se observan las muestras de suelo periurbano y muestras de suelos de parque.	51
13. Fotografías ilustrando sitios de muestreo tanto de suelos como de equipos de parque.	53
14. Gráfico donde se representa las concentraciones de pintura en mínimo, máximo y media.	55
15. Diagrama de componentes principales con rotación Varimax.	63
16. Dendrograma para elementos contenidos en pinturas amarillas.	64
17. Espectro raman de muestras de pinturas.	67
18. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 2.	69
19. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 2.1.	70
20. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 5.	71
21. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 6.	72
22. Muestra de tamaños de partículas de Ba.	75
23. Comparación %Bio de gamble y ALF para Pb y Cr en pinturas.	79
24. Comparación %Bio de gamble y ALF para Pb, Cr, As y Ba en pinturas.	80
25. Comparación %Bio de gamble y ALF para Pb, Cr, As y Ba en suelos fortificados.	81

1. Resumen de investigaciones en las cuales utilizan los fluidos simulantes ALF y Gamble.	11
2. Localización de parques muestreados.	27
3. Diferentes tamaños de partícula según la malla analizada.	29
4. Control de calidad, de precisión y exactitud según el método 6200 de USEPA.	33
5. Valores de EF y su fuente según Chan <i>et al.</i> , 2001.	38
6. Clasificación de Müller, (1969) para contaminación usando Igeo.	38
7. Simulantes de fluido pulmonar.	41
8. Concentraciones de los metales los suelos periurbanos para un tamaño de partícula <20 µm (los valores se expresan en mg.kg-1) en comparación a las concentraciones de la corteza.	50
9. Contenido en mg.kg-1 de elementos de interés en suelo de parques en tamaño de partícula <20 µm.	52
10. Concentraciones de pinturas amarillas en mg.kg-1.	56
11. Índice de geoacumulación.	58
12. Factor de enriquecimiento.	60
13. Varianza total explicada.	63
14. Matriz de componentes Rotados.	63
15. Mineralogía del análisis semicuantitativo realizado a las muestras de pintura.	66
16. Comparación de resultados de Pelfrene <i>et al.</i> , (2017) con el mismo estándar y resultados. nr: no reportado, ld: límite de detección.	73
17. Concentración bioaccesible (mg.L-1) y porcentaje (%) de bioaccesibilidad.	78
18. Escenario 1 con datos predeterminados.	83
19. Escenario 2 con datos de bioaccesibilidad predeterminado.	83
20. Escenario 3 utilizando el porcentaje de bioaccesibilidad para la solución gamble.	84
21. Escenario 4 utilizando porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF.	85
22. Escenario 5 utilizando porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF en muestra S10.	85
23. Escenario 6 utilizando porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF + gamble en muestra S6.	86
24. Escenario 7 suponiendo un porcentaje de bioaccesibilidad más alto.	87

Resumen

Las pinturas con pigmentos minerales que incluyen cromatos de plomo no han sido bien documentadas o caracterizadas en parques en Latinoamérica.

Este estudio de investigación se enfoca en la caracterización de pintura de juegos de parques de Hermosillo, Sonora y se analiza el contenido de metales en pinturas y suelos de parques, así como la bioaccesibilidad pulmonar.

La metodología utilizada fue la siguiente: la Fluorescencia de rayos X (PXRF) se utilizó para determinar la concentración de metales en las muestras, por otro lado, se apoyó de un Microscopio electrónico de barrido para apreciar el tamaño de partículas en pinturas. La determinación mineralógica de los materiales estudiados se llevó a cabo con las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman. Además, se realizaron análisis cuantitativos tales como un Análisis de componentes principales (PCA) en pinturas, cálculo de Factor de enriquecimiento (EF) para determinar el origen geogénico o antropogénico e Índice de geoacumulación (Igeo) para determinar el grado de contaminación de las muestras de suelo. Por último, se realizó el experimento de Bioaccesibilidad pulmonar y mediante ICP-MS se obtuvieron las concentraciones de los elementos capaces de liberarse de su matriz en soluciones Gamble y ALF.

Los resultados obtenidos en suelos muestran que estos no se encuentran contaminados. Por otro lado, los resultados en los análisis de pintura muestran que la concentración mayor de Pb es 477, 379.76 mg.kg⁻¹. Los resultados PCA nos indica tres grupos de pinturas los cuales están formados por (i) Pb-Cr-As-Fe, (ii) Ba-S y (iii) Ti. El estudio mineralógico indica que los minerales que contienen las pinturas son barita, rutilo, anatasa y crocoíta. Los tamaños de partículas que se encuentra incrustados en la matriz de las pinturas son menores a 1 µm y de formas prismáticas. Los tamaños de estas partículas se relacionan con su capacidad de penetración en el pulmón y disolución prolongada. De acuerdo con los resultados de la bioaccesibilidad la mayor liberación de elementos se da en ALF. Se recomienda retirar y no continuar usando pinturas a base de Pb ya que estas son un potencial contaminante ambiental y las altas concentraciones de Pb pueden causar efectos adversos sobre la salud.

Abstract

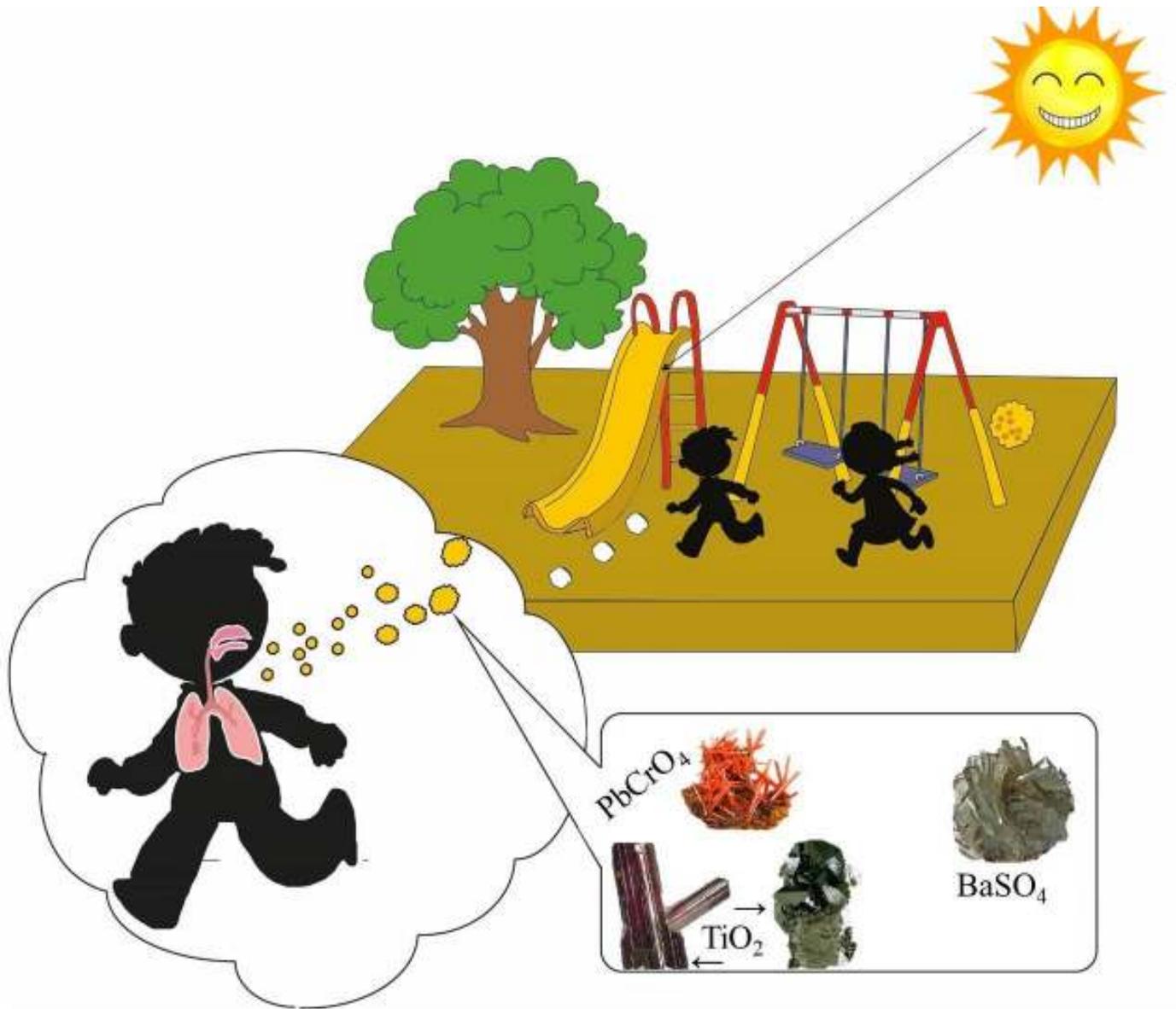
Paints with mineral pigments that include lead chromates have not been well documented or characterized in playgrounds of Latinamerica.

This research study focuses on the characterization of paint in public playgrounds of Hermosillo, Sonora and analyzes the content of metals in both playground soils and paint as well as performing a bioaccessibility test.

The methodology here used is as follows: A Portable X-Ray Fluorescence (PXRF) was used to determine the concentration of metals in samples, on the other hand, with the support of a Scanning Electron Microscope particle size of samples could be appreciated. The mineralogical determination of samples was carried out using X Ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy. Furthermore, quantitative analysis was carried out such as Principal Component Analysis(PCA) in paints, Geoaccumulation Index (Igeo) to determine the degree of pollution on samples. Finally, a bioaccessibility lung test was made and through ICP-MS, concentrations of elements capable of release from their matrices in ALF and GAMBLE solutions were obtained.

The results found in soils show that these are not contaminated. On the other hand, the results in the analysis of paint demonstrate that the highest concentration of Pb is 477, 379.76 mg.kg⁻¹. The PCA results indicate three groups of paints which are formed by (i) Pb-Cr-As-Fe, (ii) Ba-S and (iii) Ti. The mineralogical study indicates that the minerals contained in the paints are barite, rutile, anatase and crocoite. The sizes of particles that are embedded in the matrix of the paints are smaller than 1 μm and hold prismatic shapes. The sizes of these particles are related to their lung penetration capacity and prolonged dissolution. According to the bioaccessibility results, the greatest release of elements occurs in ALF. It is recommended to remove and not continue using Pb-based paints as these are a potential environmental pollutant and high Pb concentrations can cause adverse health effects.

Resumen gráfico



Capítulo I.

1.1. Introducción

La exposición constante a elementos potencialmente tóxicos (PTE, por sus siglas en inglés) pueden generar daños irreversibles a la salud. Los PTE pueden provenir de productos generados por el hombre e integrarse al ambiente en diferentes matrices (polvos, suelos, etc.). Una fuente importante de contaminantes en suelos y atmósfera provienen de los pigmentos minerales en la pintura (Gottesfeld *et al.*, 2014). Entre los contaminantes asociados a ciertas pinturas el más importante es el plomo, el cual se ha estudiado con gran interés por sus efectos adversos a la salud, especialmente en niños (Lin *et al.*, 2009).

La pintura está compuesta por pigmentos y resinas. Los pigmentos, son minerales que aportan el color u opacidad, mientras que los polímeros o resina conforman la matriz de la pintura, la cual mantiene unido al pigmento (Gottesfeld *et al.*, 2014; Jeffs y Jones, 1999).

Entre los pigmentos minerales inorgánicos más utilizados se encuentran: (1) óxido de titanio en dos formas comunes: rutilo y anatasa (TiO_2) para aporte de color blanco y para protección de la degradación de la pintura por luz solar; (2) óxido de zinc para color blanco; (3) cromato de zinc para color amarillo; (3) azul ultramarino derivado del lapislázuli; (4) carbón negro y óxidos de hierro para color negro; (4) cromatos de plomo para color amarillo ocre.

Cabe destacar que a las pinturas se les agrega compuestos o aditivos para relleno y mejor desempeño de sus propiedades físicas, como la elasticidad. Entre estos aditivos se encuentra el cuarzo (SiO_2), cuya función es el aumento de la resistencia a la abrasión. El mineral talco tiene una estructura laminar que sirve como fase de refuerzo en el recubrimiento. Por otro lado, la barita (BaSO_4) tiene una apariencia incolora a blanquizca y posee una alta dureza y resistencia química que junto a ciertas arcillas se utiliza como aditivo reforzante para reducir el brillo (aumento de opacidad) en pinturas. Además de estos, se utiliza calcita como relleno para extender el rendimiento de pigmentos costosos.

Las formas de plomo más comunes en las pinturas se presentan en blanco ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), rojo (Pb_3O_4), sulfato básico de Pb ($\text{PbO} \cdot 2\text{PbSO}_4$), amarillo de plomo-estaño (Pb_2SnO_4), antimoniato de plomo ($\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$) o ($\text{Pb}(\text{SbO}_4)_2$), amarillo de plomo (PbO), óxido de cloruro

de plomo ($\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{PbO}$) y rojo fuego mineral (7PbCrO_4) (2PbSO_4) (1PbCrO_4) entre otros (Mass *et al.*, 2012; Heaton, 1940; Doerner, 1977).

En la ciudad de Hermosillo se han encontrado altas concentraciones de plomo (Pb) y cromo (Cr) en pintura amarilla utilizada en equipamiento de parques, en donde se indica que estos elementos provienen del mineral crocoíta (cromato de Pb). La crocoíta se agrega como pigmento a la pintura y podría ser una fuente de Pb en entornos urbanos, así como una importante ruta de exposición por ingestión e inhalación (Hernández-Valdez, 2017; Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

La pintura al estar expuesta a los rayos ultravioletas del sol y otros agentes atmosféricos tiende a desgastarse y puede liberar partículas de pigmentos minerales que podrían ser inhalados o quedar suspendidos en el ambiente y posteriormente depositarse en suelos (Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

Por lo tanto, los materiales suspendidos en el ambiente son un importante contaminante atmosférico, se pueden depositar sobre los suelos formando polvo, que luego puede volver a suspenderse en la atmósfera (Lu *et al.*, 2010). Diversas fuentes antropogénicas (zonas industriales, tráfico vehicular, desgaste de pinturas, etc.) aumentan los niveles de contaminación de metales como cadmio, plomo, zinc en el entorno urbano (Al-Khashman 2004, 2007; Thakur *et al.* 2004; Banerjee 2003) que afectan la calidad del medio ambiente y la salud humana (Khairy *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2009).

Los cromatos de plomo contenidos en la pintura de tráfico están ligados al cromo hexavalente (Cr VI) en forma de cristales de crocoíta. Se ha documentado previamente en el área de estudio cristales de crocoíta con tamaños que van desde nanómetros hasta las $10\mu\text{m}$. (Meza-Figueroa *et al.*, 2018). Las partículas de menos de $1\mu\text{m}$ alcanzan las partes más profundas de los pulmones (alvéolos), donde se produce el intercambio activo de dióxido de carbono y oxígeno (Plumlee y Ziegler, 2005).

Esto indica que la crocoíta puede representar un riesgo de exposición al Pb y Cr hexavalente (CrVI) por inhalación. En el presente trabajo se busca estudiar y evaluar el riesgo a la salud

en niños mediante modelos predictivos, así como, establecer el método de bioaccesibilidad pulmonar, simulando el fluido pulmonar humano.

1.2. Justificación

La exposición a niveles bajos de plomo en los niños puede causar deficiencias cognitivas (reducción de IQ) y cambios de comportamiento, como la reducción de la capacidad de atención y el aumento del comportamiento antisocial (Bergman *et al.*, 2018).

En la ciudad de Hermosillo se han encontrado altas concentraciones de Pb y Cr en pintura amarilla utilizada en equipamiento de parques en donde se indica que estos elementos provienen del mineral crocoíta. Que se agrega como pigmento a la pintura (Hernández-Valdez, 2017).

La presencia de crocoíta en pintura podría ser una fuente de Pb en entornos urbanos, así como una importante ruta de exposición a plomo por ingestión e inhalación (Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

En estudios previos se ha detectado en el polvo urbano el mineral crocoíta, que proviene de pinturas, con tamaños $<1 \mu\text{m}$ (Meza-Figueroa *et al.*, 2018). Estos tamaños de partículas, al ser inhaladas pueden llegar a la parte profunda del pulmón. Por esta razón es importante implementar por primera vez en México la técnica de bioaccesibilidad pulmonar de metales minerales, para determinar la fracción que pueda ser disuelta por los fluidos corporales y por lo tanto ser absorbidos quedando biodisponibles.

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Determinar la bioaccesibilidad pulmonar de metales (Pb, Cr, As, Ba) en pigmentos minerales de pinturas y caracterizar el riesgo potencial por exposición a plomo en parques de Hermosillo, Sonora.

1.3.2. Particulares

- Obtener material representativo de suelos y pintura de parques.
- Estimar la concentración de metales (Pb, Cr, As, Ba, Ca, Fe, S y Ti) en (i) pintura de juegos en parques, (ii) suelos.
- Identificar la mineralogía de algunos pigmentos de las pinturas.
- Calcular los índices que permitan establecer el origen antrópico o natural de los metales en el suelo superficial de parques.
- Estimar la fracción bioaccesible del Pb, Cr, As y Ba presente en pinturas mediante pruebas *in-vitro*.
- Evaluar el riesgo potencial por exposición al plomo mediante modelos predictivos.

1.4. Hipótesis

Existen metales bioaccesibles en pulmón, derivados de la exposición a pigmentos minerales en parques de Hermosillo, Sonora.

Capítulo 2.

Fundamentación Teórica

2.1. Antecedentes

La Consumer Product Safety Commission (1996) evaluó 26 patios recreativos en 13 ciudades de Estados Unidos y encontró que los equipos de 16 parques infantiles concentraciones de Pb en revestimientos superficiales superiores a 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Mathee *et al.*, (2009) midieron Pb en pintura de 49 patios de recreo en el centro Sudáfrica y encontró concentraciones variables hasta 10.4mg cm^{-2} (Equivalente a >50.000 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Turner *et al.*, (2016), realizaron un estudio en el SW de Inglaterra. El estudio se conformó por 47 muestras tomadas en varios parques de Plymouth las cuales fueron analizadas mediante fluorescencia de rayos X e ICP-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) que se enfocan en el Pb, Cr, Cd y Sb, que tienen como resultado medianas y grandes concentraciones de estos metales en los diferentes equipos muestreados en parques.

La NOM-003-SSA1-2006, considera productos con plomo a pinturas, tintas, barnices, lacas y esmaltes con concentración total mayor a 600 mg/Kg en la parte no volátil del producto o en una película seca del mismo.

Hernández-Valdez (2017), analizó 15 pinturas de parques en la ciudad de Hermosillo, Sonora en las que se encontraron altas concentraciones de Pb (+ 173,136.13 mg/Kg) y Cr (23,346.01 mg/Kg), asociadas al mineral crocoíta.

Con el objetivo de mejorar el conocimiento actual sobre los metales liberados a partir de partículas atmosféricas, en la investigación de Caboche *et al.*, (2010), desarrollaron un método *in-vitro* para estimar la bioaccesibilidad pulmonar, dónde utilizaron la solución Gamble, un fluido sintético, que imita un fluido en el intersticio del pulmón.

La mayoría de los estudios publicados sobre bioaccesibilidad pulmonar se enfocan en el material particulado atmosférico (Luo *et al.*, 2019), fracción fina de suelos (Guney *et al.*, 2017; Pelfrene & Douay, 2018), y en el polvo urbano (Dean *et al.*, 2017). La bioaccesibilidad pulmonar de metales en PM2.5 (Luo *et al.*, 2019) y PM10 (Hernández-Pellón *et al.*, 2018) en zonas urbanas muestra variación en el comportamiento de los metales, lo que al parecer depende de la fuente de estos. En el caso de la bioaccesibilidad pulmonar en polvo obtenido de la fracción fina de suelos, el comportamiento de los metales muestra que la

bioaccesibilidad se incrementa rápidamente, tendiendo a estabilizarse después de 24 horas (Guney *et al.*, 2017). Adicionalmente, el patrón de solubilización de los elementos potencialmente tóxicos o metales dependía fuertemente del elemento y el tipo de muestra.

Los fluidos pulmonares simulados son soluciones diseñadas para imitar la composición del líquido pulmonar intersticial humano lo más cercano posible. Con la finalidad de investigar la bioaccesibilidad respiratoria del níquel en suelos de la ciudad de Kalgoorlie, Australia Occidental, se realizó el experimento con muestras de fracciones <10 μm , utilizando un fluido de pulmón simulado (solución de Gamble modificada) (Drysdale *et al.*, 2012).

El SLF que simula el epitelio pulmonar, comúnmente conocido como la "solución Gamble", se originó a partir de la composición del fluido extracelular en el músculo esquelético y fue descrito por Gamble en 1967, y esta ha sido modificada por diversos autores.

Según Gamble (1967), el fluido extracelular tiene un pH casi neutro (7.4) y consiste en un equilibrio de cationes (sodio, potasio, calcio, magnesio) y aniones (bicarbonato, cloruro, fosfato de monohidrógeno, sulfato, ácidos orgánicos, proteínas). Bajas concentraciones de ácido carbónico y no electrolitos (nutrientes, tales como glucosa y aminoácido; productos de desecho del metabolismo de proteínas) están también presente en el fluido extracelular (Gamble, 1967).

Una de las primeras formulaciones de la solución Gamble fue realizada por Steckel y West (1966) para realizar un estudio de disolución de uranio de 16 semanas. Este método fue publicado por Moss (1979). En esta formulación, el acetato, los ácidos y proteínas orgánicos fueron sustituidos con citrato (Dennis *et al.*, 1982) para evitar la contaminación microbiana. Fue observado en Moss (1979) y Dennis *et al.*, (1982) que, si la solución se expone al aire, el pH se desplaza a 8.2–8.7 debido a la pérdida de CO_2 .

Por esta razón, 95% de carbógeno y 5% de CO_2 se burbujea a través de la solución para ajustar el pH a 7.4. La solución se esterilizó por filtración con membrana (para evitar la precipitación cuando está hervida), sellada en recipientes cerrados y refrigerada hasta su uso. También se recomendó el burbujeo continuo de carbógeno para estudios a largo plazo para evitar un aumento del pH, mientras que se recomendó la adición de cloruro de benzalconio (50 $\mu\text{g} / \text{l}$) para prevenir contaminación por microbios.

La solución Gamble ha sido ampliamente adoptada por la mayoría investigadores en estudios de bioaccesibilidad de metales, como Midander *et al.*, (2007), Colombo *et al.*, (2008), Oller *et al.*, (2009), Zereini *et al.*, (2012), Mukhtar y Limbeck (2013a, 2013b) y Wiseman y Zereini (2014).

Se tiene constancia que los macrófagos alveolares engullen una fracción del material particulado en cuestión de horas después de la deposición. Debido a sus condiciones más ácidas, la disolución del metal es mayor dentro del lisosoma de macrófagos (fagolisosomas) en comparación con el fluido pulmonar neutro. Aunque las enzimas y proteínas que componen este fluido son conocidas, los datos de composición iónica no están disponibles en la literatura (Stefaniak *et al.*, 2005).

Thelohan y Meringo (1994) formularon una simulación fluido de macrófagos alveolares más compleja con una composición iónica similar a la del fluido extracelular. Este fluido se denominó "fluido intracelular simulado" o Solución ácida. Stropford *et al.*, (2003) adaptó esta composición sustituyendo la glicerina por glicina, y lo denominó Fluido Artificial Lisosomal (ALF).

Midander *et al.*, (2007) adaptó esta formulación de ALF omitiendo el formaldehído y glicerina y glicina incluida. Esta composición es ahora ampliamente aceptada y se utiliza en la mayoría de los estudios de inhalación para representar las condiciones bajo la cual se produce la disolución del metal dentro de los macrófagos alveolares (Colombo *et al.*, 2008; Marques *et al.*, 2011; Zereini *et al.*, 2012).

Boisa *et al.*, (2014) evaluaron la bioaccesibilidad por inhalación de Pb en la fracción PM₁₀, simulando el fluido pulmonar epitelial para representar el entorno extracelular del pulmón. Todas las concentraciones de Pb se analizaron mediante ICP-MS. Los resultados indicaron una bioaccesibilidad de inhalación de bajo potencial para Pb.

Mbengue y Alleman (2015), llevaron a cabo una investigación con el propósito de utilizar un método *in-vitro* para estimar la bioaccesibilidad pulmonar de metales tóxicos en partículas diferentes tamaños, a partir de una emisión industrial multi-influenciada zona.

En 2016, Guney *et al.*, evaluaron los contaminantes en material particulado y los efectos adversos para la exposición humana. A través de la bioaccesibilidad pulmonar, donde observan que los contaminantes inhalados de origen geológico pueden tener elementos tóxicos y orgánicos, que pueden perdurar en el pulmón por largos periodos. Por lo tanto, ciertos escenarios de exposición justifican el uso de prueba de bioaccesibilidad *in-vitro* para predecir la biodisponibilidad pulmonar. En este estudio presentan varias recomendaciones: (1) desarrollar nuevos métodos de bioaccesibilidad pulmonar *in-vitro*, (2) evaluar la bioaccesibilidad de diversos contaminantes (especialmente hidrocarburos aromáticos).

Trabajos que han utilizado soluciones que imitan a fluidos pulmonares, se enlistan en la Tabla 1, en la cual se muestran distintos autores los cuales han realizado experimentos con fluido ALF y Gamble.

La investigación acerca de la bioaccesibilidad pulmonar en ambientes escolares o de juegos es limitada. Valido *et al.*, (2018) realizaron un diagnóstico del contenido de metales y su bioaccesibilidad oral en muestras de polvo (<65um) derivado de cajas de arena en zonas de juegos de parques localizados en Barcelona. Sus resultados indican que los elementos más bioaccesibles son Ca>Ni>Cu>Sr>Cd>>Pb. Tang *et al.*, (2018) colectaron material particulado en el interior y exterior de una oficina dentro de una escuela en la megaciudad de Nanjing, China. Sus resultados muestran una alta bioaccesibilidad para As, Pb, V, y Mn en solución ALF.

Tabla 1. Resumen de investigaciones en las cuales utilizan los fluidos simulantes ALF y Gamble

Referencia	Matriz	Metales	resultado
Colombo <i>et al.</i> , (2008)	Polvo de calles, catalizador de auto	Pt, Pd, Ph, Cu, Rb, Sr, Y, Hf y Pb	La mayor liberación de elementos del grupo platino se observó en ALF.
Broadway <i>et al.</i> , (2010)	Suelos	Cr, Cr (VI)	0.06 mg.kg ⁻¹ de Cr (VI) en el el suelo a granel es accesible por inhalación.
Caboche <i>et al.</i> , (2011)	Partículas atmosféricas.	Ba, Cd, Ce, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb and Zn	La bioaccesibilidad está estrechamente asociada con el tiempo de extracción y la solución de lixiviación utilizada.
Coufalík <i>et al.</i> , (2016)	Aerosol PM ₁	Ce, Fe, Mn, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb	Solo V, Cr, Ni y Cu, se encontraron bioaccesibles en las soluciones simuladas (Gamble y ALF).
Guney <i>et al.</i> , (2016)	Suelos, jales mineros	As, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni	Mayor bioaccesibilidad en ALF después de 2 semanas.

2.2. Marco Teórico

La pintura es una mezcla de aglutinantes, solventes, pigmentos y aditivos. Los pigmentos, por su parte, son minerales que aportan el color u opacidad; mientras que los polímeros o resina conforman la matriz de la pintura, lo que la mantiene unida al pigmento (Jeffs y Jones, 1999; Gottesfeld et al., 2014). La pintura utilizada en entornos urbanos, según diversos estudios, se conforma principalmente por Pb (Takaoka *et al.*, 2006) y otros metales o metaloides como Co, Cr, Zr, Sr, Rb, As, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca, K y Hg (Martínez, 2000; Mielke *et al.*, 2012; Mielke y Gonzales, 2008; Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

Los metales tóxicos y sus compuestos han tenido (y en muchos casos siguen teniendo) una variedad de usos en pinturas como, por ejemplo, agentes de secado, inhibidores de corrosión y pigmentos para el color u opacidad (Abel, 2000).

Cada elemento o mineral que conforma a las pinturas tiene diferente función, ya sean aditivos para relleno y mejor desempeño de sus propiedades físicas tales como elasticidad o pigmentos minerales para color u opacidad. Los compuestos de Pb se agregan como pigmentos, agentes anticorrosivos y secadores (Jeffs y Jones, 1999). Entre los pigmentos inorgánicos más utilizados se encuentran el rutilo y la anatasa (TiO_2) para aporte de color blanco y para proteger las pinturas de la degradación por la luz solar; óxido de zinc (ZnO) que es un pigmento blanco inorgánico y sintético que se utiliza por su capacidad de refracción de la luz; cromato de zinc (ZnCrO_4) como anticorrosivo; carbón (C) y óxidos de hierro (FeO) para color negro; cromatos de plomo para color amarillo, entre otros (Composition of paints [SubsTech], 2018).

Además, entre los aditivos que se agregan a las pinturas se encuentran el cuarzo (SiO_2), el cual se utiliza finamente molido y cuya función es el aumento de la resistencia a la abrasión; el talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) con una estructura laminar que sirve como refuerzo en el recubrimiento; la barita (BaSO_4), de apariencia incolora a blanquizca y que posee una alta dureza y resistencia química que junto a ciertas arcillas se utiliza como aditivo reforzante para reducir el brillo (aumento de opacidad) en pinturas. Adicionalmente se utiliza calcita como relleno que para extender el rendimiento de pigmentos costosos (Composition of paints [SubsTech], 2018).

La pintura amarilla que es aplicada en señalamientos de tráfico y diversas estructuras de parques está compuesta por pigmentos minerales de crocoíta (PbCrO_4). Esta se agrega finamente molida y se mezclan en una matriz orgánica de polímeros o un sistema aglutinante para el característico color amarillo (Jeffs y Jones, 1999; Walraven *et al.*, 2015; Hernández-Valdez, 2017; Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

En trabajos que han estudiado tamaño y morfología de los componentes que conforman a las pinturas amarillas reportan cristales de crocoíta con tamaños que van desde $0.075 \mu\text{m}$, $0.1 \mu\text{m}$ y $0.35 \mu\text{m}$ (White *et al.*, 2014; Hernández-Valdez, 2017; Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

La alteración de los compuestos orgánicos e inorgánicos en la pintura podría estar relacionada con las condiciones climáticas. La oxidación de los constituyentes orgánicos es mayor al aumentar la temperatura y la humedad, mientras que los cambios en los estados de oxidación de los pigmentos inorgánicos son activados por la exposición a la luz. La pintura, al estar expuesta a los rayos ultravioletas del sol y otros agentes atmosféricos, tiende a desgastarse liberando partículas de pigmentos minerales que podrían ser inhalados o quedar suspendidos en el ambiente y posteriormente depositarse en suelos (Monico *et al.*, 2016; Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

Por tanto, al quedar las partículas de pigmentos minerales suspendidas en el ambiente, estas pueden ser inhaladas. Una vez que una partícula entra al tracto respiratorio, dependiendo de su tamaño, puede llegar a diferentes zonas del sistema respiratorio como se muestra en la Figura 1 (Newman, 2001).

Según distintos investigadores, cuanto más pequeño es el tamaño de partícula más profundo viaja hacia los pulmones. En consecuencia, se cree que las partículas nanométricas pueden depositarse en los alvéolos terminales, mientras que las partículas más grandes se depositan predominantemente en el árbol traqueobronquial (Morman y Plumlee, 2013; Mukhtar y Limbeck, 2013). Después de la deposición, las partículas que entran al tracto respiratorio interactúan con los surfactantes pulmonares (Geiser y Kreyling, 2010).

Los estudios de estimación del riesgo intentan medir el potencial de daño en un individuo. Es un proceso que involucra la obtención de muestras y la medición de contaminantes, así como de pruebas in-vitro para medir la bioaccesibilidad del contaminante en sólidos. El

proceso de estimación del riesgo se basa en (i) la identificación/caracterización de la fuente de contaminación, (ii) las rutas de exposición (inhalación, ingestión o dérmica) y (iii) los receptores (niños, adultos, riesgo cancerígeno o no cancerígeno). Las ecuaciones de estimación de riesgo involucran un valor de bioaccesibilidad que se obtiene de pruebas *in-vitro*. Esta bioaccesibilidad se relaciona con la solubilidad del mineral en un fluido biológico. Por ejemplo, para estimar el riesgo por exposición a un metal por la vía de ingestión, se debe obtener la bioaccesibilidad oral del compuesto. Esto se hace mediante la exposición del soluto (mineral) a fluidos sintéticos (solvente) que mimetizan al fluido gástrico y al intestinal. En el caso de la estimación del riesgo por exposición al contaminante por la vía de inhalación, las pruebas de bioaccesibilidad deben utilizar fluidos que mimeticen las condiciones del tracto respiratorio.

Existen compuestos que pueden emular los fluidos pulmonares con el fin de conocer las condiciones que se dan en estos y determinar la solubilidad de los materiales a estudiar. Dichas condiciones pulmonares emuladas sirven para demostrar si las partículas que se ponen en contacto se disuelven en los surfactantes pulmonares. A estas pruebas se les denominan pruebas de bioaccesibilidad pulmonar *in-vitro*.

Los métodos de bioaccesibilidad se basan en la lixiviación de la muestra en un SLF (Simulated Lung Fluid o fluidos pulmonares simulados) por un periodo de tiempo definido (ya sea con o sin agitación), separación del material no disuelto (centrifugación y / o filtración a través de membrana) y la determinación de la cantidad de metal lixiviado utilizando técnicas de detección, por ejemplo (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Mukhtar y Limbeck, 2013b). Las pruebas de bioaccesibilidad por inhalación de metales *in-vitro* (es decir, la solubilidad de los metales en el ambiente pulmonar) sirven como una alternativa potencial y complementan los datos para la evaluación de la exposición (Wragg y Cave, 2003).

Se utilizan por lo general dos tipos de solución de líquido pulmonar sintético con leves variaciones en pruebas *in-vitro*: la solución de Gamble (GS) es representativa del entorno extracelular del pulmón profundo (alvéolos), que tiene un pH neutro; y el fluido lisosomal

artificial (ALF) corresponde al entorno intracelular del macrófago, que es ácido (Zoitos *et al.*, 1997).

Es a través de estas pruebas que se ha demostrado que las partículas de hasta 100 μm de diámetro pueden depositarse en el sistema respiratorio y se les denominan fracción “inhalable”. Esta fracción se divide en “extratorácicas” que son las que no llegan más allá de la laringe (tamaño de partícula de 7 a 10 μm) y las “torácicas” que llegan más allá de la laringe (tamaño de partícula 5 a 7 μm). Por último, la fracción respirable se conforma por las partículas que alcanzan una deposición más profunda en el tracto respiratorio (tamaño de partícula menor a 5 μm) (Brown *et al.*, 2013).

Por otro lado, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) optó por un conjunto diferentes de definiciones, donde APM (airborne particle matter) con tamaño de partícula de 10 μm se denominó PM10 (también conocida como "fracción gruesa") y APM de 2.5 μm se denominó PM2.5 (también conocida como "fracción fina"). Esta definición tiene en cuenta que solo un APM menor de 10 μm tiene el potencial de depositarse en la región traquea-bronquial. PM2.5 se subclasifica como partículas finas (0.1–2.5 μm) y ultrafinas (≤ 0.1 μm) y tienen más probabilidad de depositarse en la zona alveolar, por lo tanto, presenta mayor riesgo por inhalación (Oberdörster *et al.*, 2004; Zereini *et al.*, 2012; Nemmar *et al.*, 2013; Wiseman and Zereini, 2014).

En la Figura 1 se muestra un diagrama del sistema respiratorio y su deposición dependiendo del tamaño al ser inhalada (Newman, 2001).

Deposición aproximada del tamaño de partícula en el tracto respiratorio (μm)

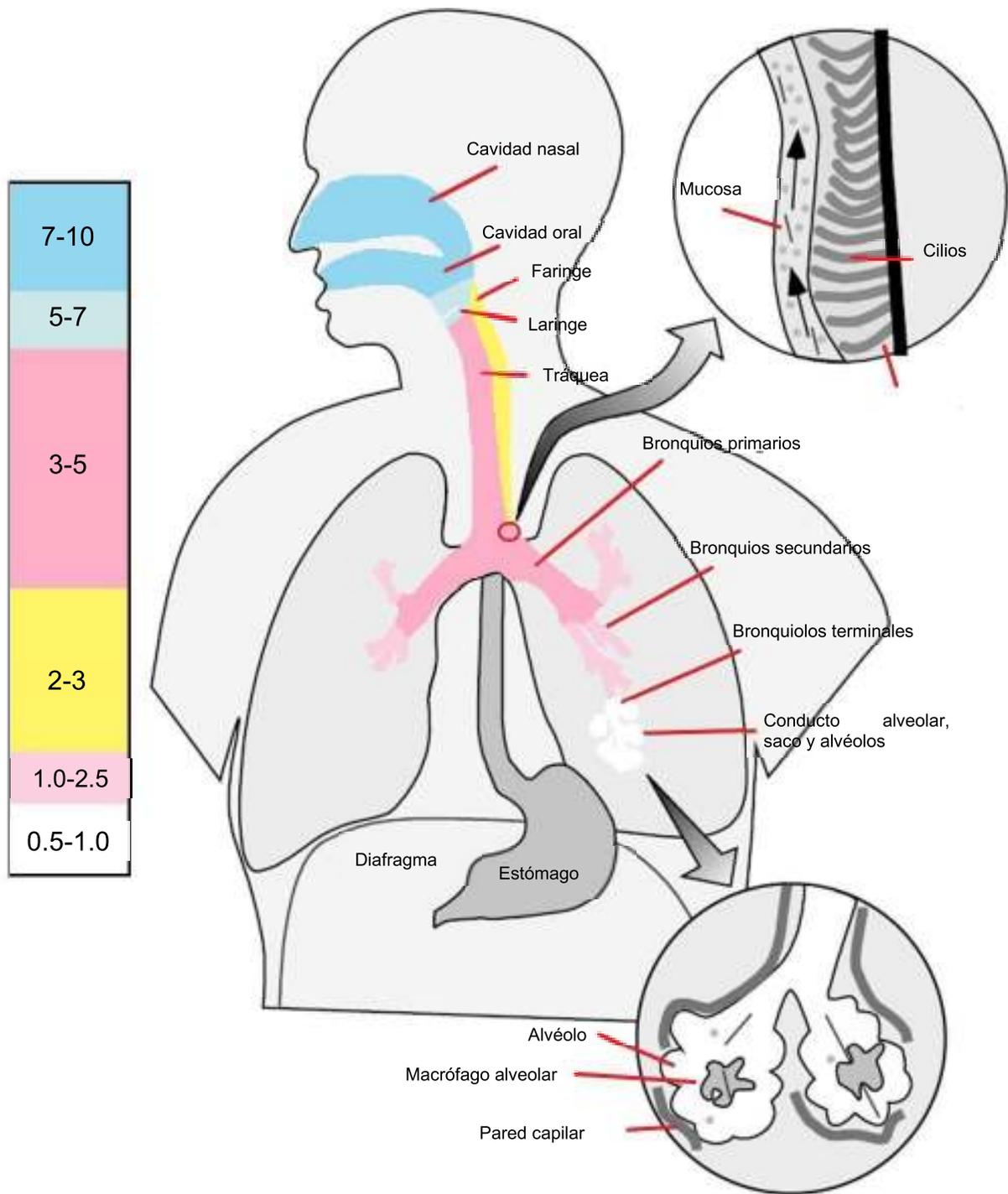


Figura 1. Diagrama de sistema respiratorio y tamaño de partícula que puede ser inhalada, modificada de Newman, (2001).

Capítulo 3. Área de Estudio y Metodología.

3.1. Área de Estudio

Hermosillo es una ciudad en constante desarrollo localizada al noroeste de México y ubicada dentro del desierto de Sonora el cual abarca parte de Arizona y California en Estados Unidos, representando una de las zonas áridas más importantes en el mundo (Figura 2). La altitud de esta ciudad es de 210 metros sobre el nivel del mar (García-Rico *et al.*, 2016; Meza-Figueroa *et al.*, 2007)

El clima se caracteriza por altas temperaturas de 35 a 49 ° C durante el verano, y temperaturas bajas que varían de 8 a 5 ° C durante el invierno. El clima es seco durante la mayor parte del año, y la región se ve afectada un período corto de intentas lluvias durante el monzón de verano. El potencial erosivo del monzón de Norte América en Hermosillo intensifica las emisiones del polvo dentro del área urbana, principalmente debido a la fuerte escorrentía superficial, la erosión de caminos pavimentados y no pavimentados, y los subsiguientes procesos de suspensión debido al tráfico (Meza-Figueroa *et al.*, 2016; Moreno-Rodríguez *et al.*, 2015).

En las últimas dos décadas, la ciudad ha experimentado rápido crecimiento de 406.417 habitantes en 1990 a 715.061 en 2010 (Del Rio-Salas *et al.*, 2012), con una tasa de aumento de población de 3%, mayor que la tasa de aumento de la población del estado (1,4%). Esto sugiere la migración de la población del estado en la ciudad de Hermosillo y un aumento en el volumen de tráfico. Debido a la fuerte erosión de las superficies de las calles durante la temporada de lluvias, las señales de tráfico en la superficie pavimentada deben constantemente pintado durante el año.

La ciudad de Hermosillo forma parte del desierto de Sonora y se ubica dentro del cinturón de las principales regiones desérticas emisoras de polvo a nivel mundial. La región de Sonora integra el golfo de California al oeste, donde la fuente emisora de polvo es natural, y en la parte este, la fuente de polvo es antrópica. Las regiones desérticas más grandes del planeta están dentro de este cinturón de polvo, colocando una gran cantidad de material particulado, contaminantes y alérgenos potenciales en suspensión que son transportados por el viento y otros medios a través de kilómetros desde su fuente emisora. (Prospero, 2002; Goudie, 2014).

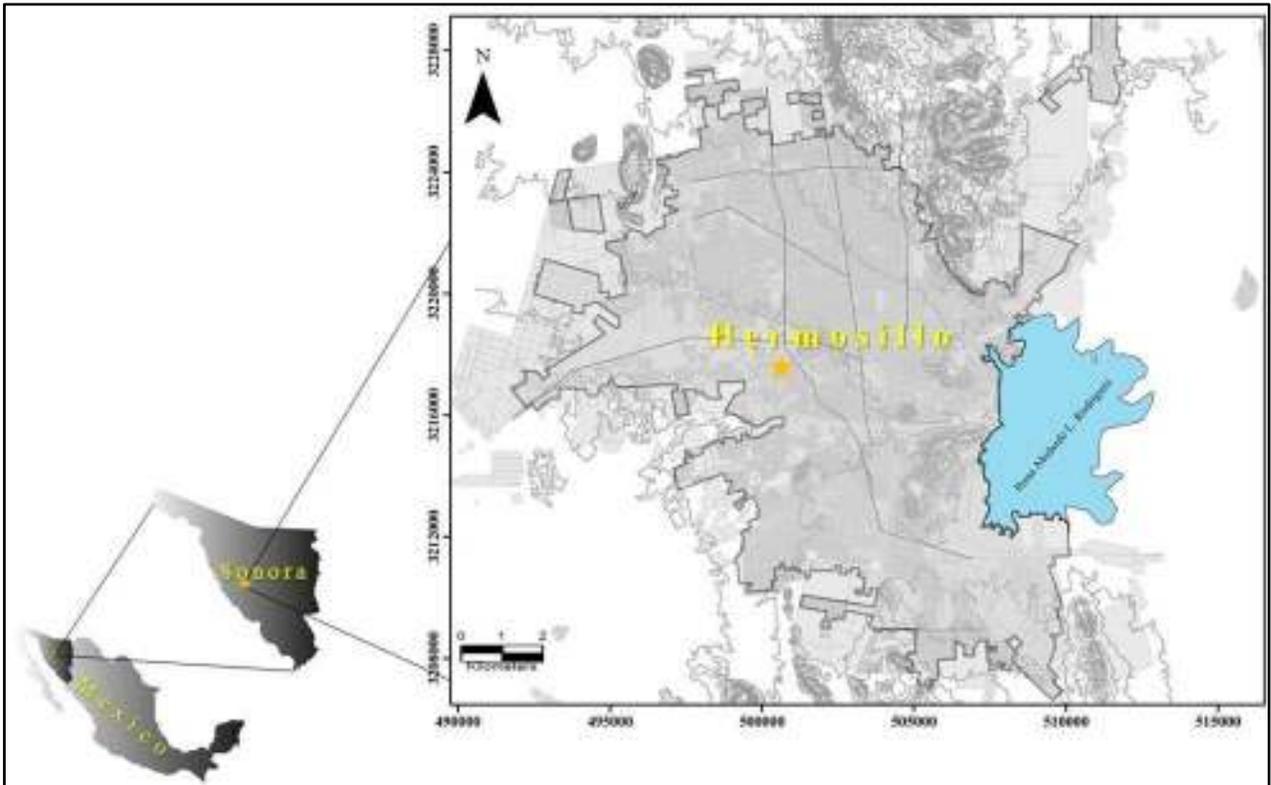


Figura 2. Mapa de localización de la zona de estudio, generado a partir de datos de INEGI.

3.1.2. Geología

En una descripción general de la geología de Hermosillo encontramos rocas de diversas edades y orígenes. Al este de Hermosillo se extiende en la Sierra Espinazo Prieto un cinturón de rocas graníticas con una orientación NW-SE. Esta característica topográfica orientada al NW-SE actúa como una barrera natural al polvo transportado por el aire (Del Río-Salas *et al.*, 2012).

Afloran rocas carbonatadas paleozoicas en el cerro la Campana, la Cementera, Tecoripa, Agualurca, y Lomas el Rayo (Rodríguez-Castañeda, 1981), en algunos lugares afectadas por

metamorfismo de contacto formando hornfels y mármoles los cuales presentan fenocristales de vesuvianita y ocasionalmente cristales de wollastonita.

De edad mesozoica se encuentran limolitas, calizas, calizas arcillosas, calcarenitas y microconglomerados (Triásico-medio), afloran en la Sierra La Flojera.

El Cretácico aflora un intrusivo que varía de composición de granito a granodiorita principalmente en la Sierra Bachoco, además también aflora en otras áreas como en los cerros el Mariachi, el Coloso, el Ranchito, cerro Piedra Bola y al Sur del cerro la Cementera (González-Sandoval, 2005).

Diques de diversas composiciones (riolíticos, de andesita-diorita, pegmatita-aplita y lamprófidos) afloran asociados al intrusivo de la Sierra el Bachoco, en el cerro la Cementera y cerro el Ranchito aflora granito-granodiorita. Por relaciones cortantes estos diques son más jóvenes que el intrusivo (Terciario o más joven) (Rodríguez-Castañeda, 1981; González-Sandoval, 2005).

En los cerros las Cuevitas y Cerro Colorado afloran riolitas, ignimbritas, y una variedad de rocas félsicas de edad cenozoica.

Al NE de Hermosillo aflora una unidad conglomerática (polimíctico).

De edad cenozoica (Terciario) hay una variedad de rocas volcánicas representadas por derrames piroclásticos-riolíticos, tobas, brechas volcánicas, andesitas y dacitas afloran al sur de Hermosillo (Rodríguez-Castañeda, 1981; González-Sandoval, 2005).

En el cerro las Víboras aflora un conglomerado del cuaternario, además también hay gravas, arenas y limos, producto de erosión. El aluvión (arcillas, arenas y otros sedimentos no consolidados) constituyen la unidad más joven (Figura 3) (Rodríguez-Castañeda, 1981; González-Sandoval, 2005).

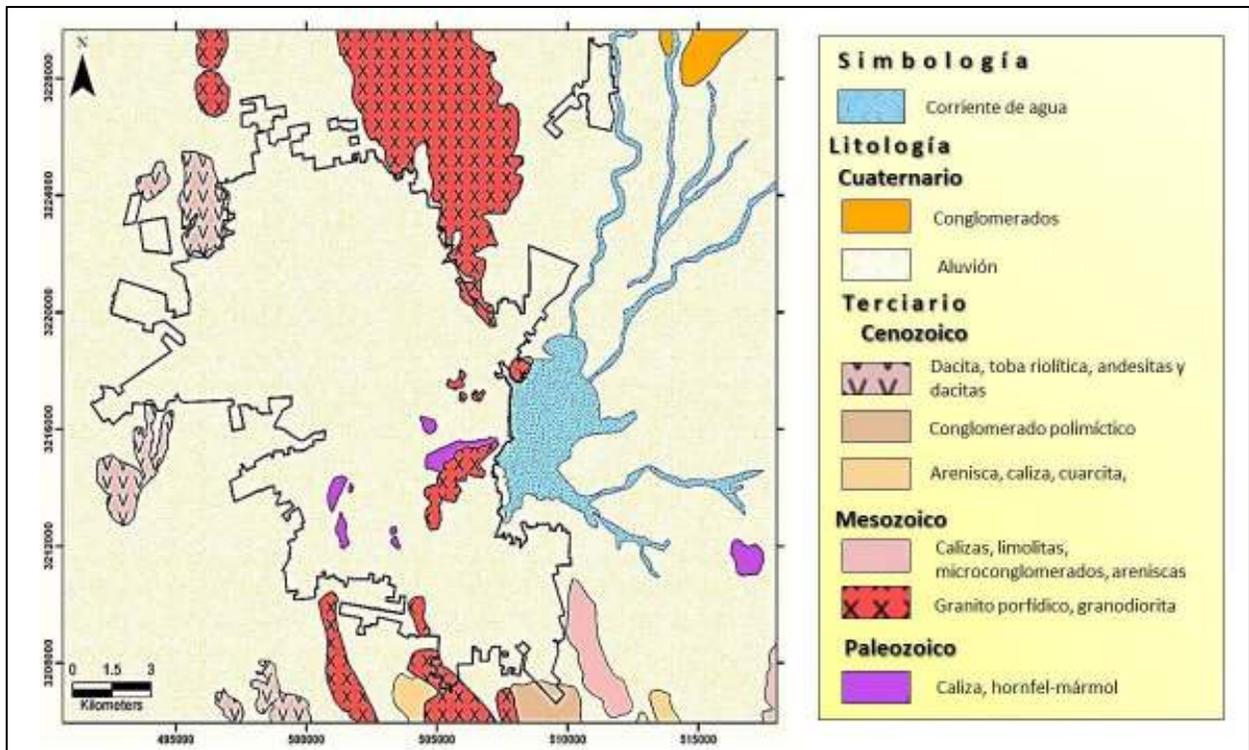


Figura 3. Litología general del área de estudio, edición propia con información de Rodríguez-Castañeda (1981) y González Sandoval (2005).

La importancia de la geología en este estudio es para identificar si existe algún valor anormal en los elementos de suelo superficial de parques.

3.1.3. Suelos

En el área de estudio se toman en cuenta los suelos Calcisol, Regosol, Cambisol, Phaeozem y Vertisol, en referencia a los principales grupos de suelos del World Reference Base of Soil Resources (WRB) el cual es el estándar internacional de Sistema de Clasificación de Suelos respaldado por la International Union of Soil Sciences.

Los suelos con más abundancia en el área son los Calcisoles, los cuales tienen ocurrencia en zonas áridas y semiáridas, donde la falta de humedad provoca la acumulación de material calcáreo secundario (WRB, 2014).

Los Regosoles son suelos que se dan en todo tipo clima, pero son más comunes en zonas áridas-semiáridas, es un suelo relativamente joven y pedregoso, son pobres en materia orgánica y son parecidos a las rocas que les da origen (WRB 2014; INEGI, guía para la interpretación de cartografía edafológica (2018)).

Los suelos Phaozem se caracterizan por ser suelos bien desarrollados con horizonte superficial oscuro, con potencial agrícola por su alto contenido en materia orgánica. Están más intensamente lixiviados a comparación de otros suelos de desarrollo similar (Chernozems y Kastanozems) (SEMARNAT, 2012).

Los Vertisoles, son suelos influenciados por presencia de agua y se dan en ambientes fluviales, lacustres y marinos. Presentan un alto contenido de arcillas que tienen la propiedad de expandirse con la humedad y contraerse en temporada de sequía. Su ocurrencia es en climas templados y cálidos.

Los Cambisoles es otro de los grupos de suelos que se encuentran en el área de estudio y son caracterizados por una capa con terrones que presentan vestigios del tipo de roca subyacente y que además puede contener pequeñas acumulaciones de arcilla, carbonato de calcio, fierro o manganeso (INEGI, guía para la interpretación de cartografía edafológica (2018)) (Figura 4).

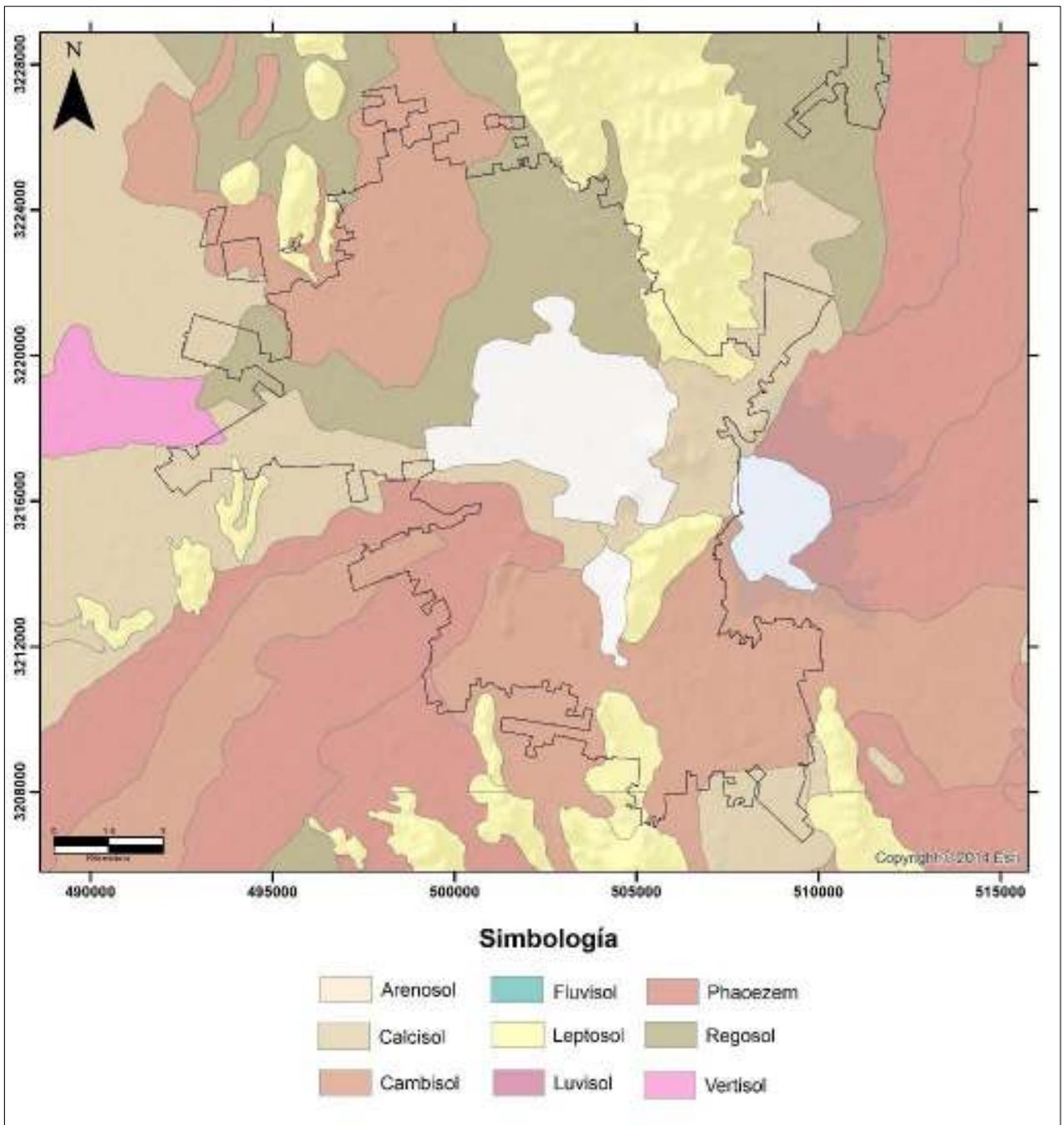


Figura 4. Edafología del área de Hermosillo, Sonora generada a partir de datos de INEGI, 2018.

3.2. Búsqueda Bibliográfica

La búsqueda de la bibliografía se realizó mediante el buscador de artículos indexados, Web of Science y Science direct de donde se extrajeron publicaciones de diferentes autores que sirvieron para ampliar las expectativas del presente trabajo.

3.3. Muestreo en Parques

Se tomaron muestras de pintura y de suelos. Las muestras de pintura que se utilizaron en el presente trabajo fueron recolectadas en diferentes equipamientos (juegos y aparatos de ejercicio) de la ciudad de Hermosillo (Hernández-Valdez, 2017). Para obtener estas muestras, se desprendieron fragmentos de pintura de la superficie de los equipos recubiertos con pintura amarilla y se obtuvo una laminilla de este material Figura 5; cada ejemplar se guardó en contenedores de plástico de polietileno para su posterior análisis.



Figura 5. Muestreo de pintura.

Por otro lado, la recolección de muestras de suelo superficial se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006: Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y manejo de la muestra.

Los sitios de muestreo fueron distribuidos uniformemente en la mancha urbana para abarcar toda la ciudad. Para la toma de muestra se utilizó cinta métrica, pala y espátula de acero inoxidable y contenedores de plástico de polietileno.

La NMX-AA-132-SCFI-2006, sugiere el método de tresbolillo para la recolección del suelo superficial, el cual se basa en una muestra compuesta de 5 puntos individuales de masa o volumen similar, en una rejilla de 1 m² y una profundidad no mayor de 5 cm, una vez recolectada la muestra y guardada en bolsas de polietileno se homogeniza haciendo girar el contenido en todas direcciones (Figura 6).

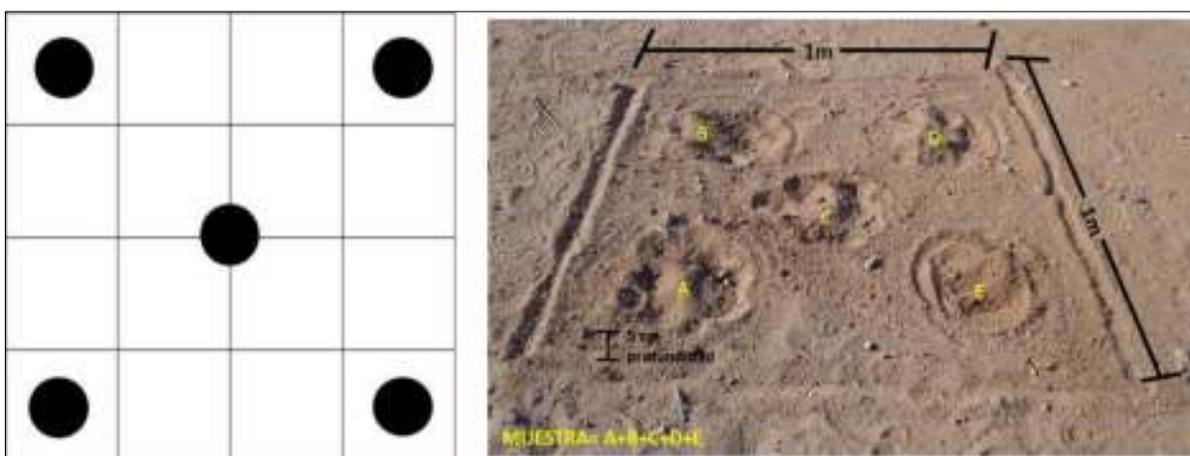


Figura 6. Muestreo de suelos tomado según el método de tresbolillo especificado en la NMX-AA-132-SCFI-2006.

La distribución de las muestras a lo largo de la mancha urbana se puede observar en la figura 7 y la localización en la Tabla 2.

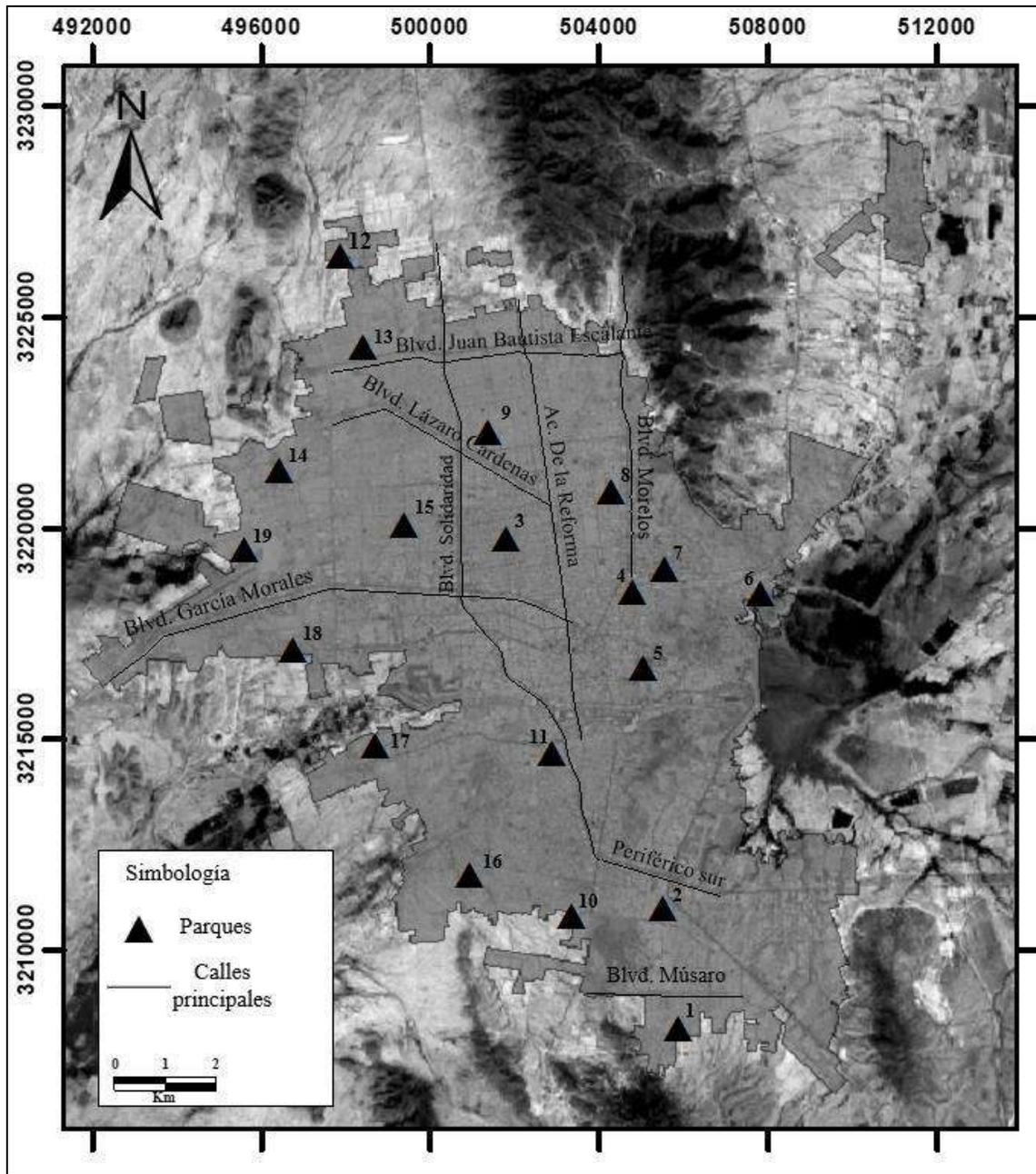


Figura 7. Distribución de las muestras analizadas en este estudio.

Tabla 2. Localización de parques muestreados.

Muestra	Ubicación		Dirección
	X	Y	
1	505890.00	3208161.00	Cancha Polivalente
2	505518.80	3211029.40	Club Oasis del Sur
3	501788.20	3219771.60	Parque Copacabana
4	504793.00	3218497.00	Parque Morelos
5	505050.00	3216708.00	Parque Madero
6	507838.90	3218462.20	Parque Amapolas
7	505552.80	3219060.80	Parque Pitic
8	504303.50	3220885.80	Parque Bugambilias
9	501379.20	3222281.90	Parque Lucas Alamán
10	503348.80	3210846.00	Parque Casa Linda
11	502886.00	3214694.60	Parque las Praderas
12	497864.10	3226466.50	Parque San Vicente
13	4984280.00	32241338.90	Villa Mágica
14	496439.00	3221387.10	Parque Puerta Real
15	499373.10	3220098.10	Deportivo
16	500959.20	3211806.8	Parque Arcoiris
17	498716.80	3214888.15	Parque Reynoso D
18	496770.30	3217158.87	Parque villas del Mediterráneo
19	495581.20	3219515.34	Parque Los Arroyos

3.3.1. Muestreo de suelos periurbanos

Un total de 5 suelos superficiales de referencia fueron recolectados fuera del área urbana, para hacer una comparación con los suelos de parque muestreados en el presente estudio. Estos suelos de referencia se denominan como: “aparentemente no impactados por actividad antrópica”.

La recolección de suelos de fondo geoquímico se generó a partir del método especificado en la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 (Ibañez-Del Rivero, 2017).

3.3.2 Preparación de Muestra

Las muestras de pintura no tuvieron ningún tipo de preparación para su posterior análisis en PXRF (Portable x-ray fluorescence), ya que es una de las pocas técnicas capaces de analizar muestras sin ser destruidas, con poco o ningún tratamiento. Para el SEM (scanning electron microscope) solo se tomó una laminilla de pintura para poder llevar a cabo su análisis; por otro lado, para el análisis DRX (difracción de rayos X) las muestras fueron pulverizadas con ayuda de un mortero de ágata y acetona 99.9% hasta un tamaño de partícula $\leq 149\mu\text{m}$.

Las muestras de suelo y sedimentos se secaron a horno a una temperatura de 35°C por 24 horas para liberarlas de cualquier rastro de humedad. Posteriormente, las muestras se tamizaron para tener como resultado la obtención de la fracción <635 (<20 μm).

La preparación de muestras se llevó a cabo en el laboratorio de Geoquímica y Mineralogía del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora utilizando un horno VWR 1600 HAFO Series a 36°C y una serie de tamices de acero inoxidable con mallas de 18 a 635 (Tabla 3), utilizando un Ro-Tap 8 inch Tyler Ro-Tap Model RX-86 con el fin de homogeneizar el tamaño de partícula.

Los tamices se limpiaron mediante baño ultrasónico, se enjuagaron con agua, rociadas con alcohol, y posteriormente secadas al sol entre cada una de las muestras para evitar la contaminación entre estas (Figura 8).

Tabla 3. Diferentes tamaños de partícula según la malla analizada.

Tamiz N°	Tamaño de partícula (µm)
18	1000
35	500
60	250
120	106
230	63
325	45
635	20



Figura 8. Instrumentos utilizados en la preparación de las muestras.

3.4. Análisis de Fluorescencia de rayos X (PXRF)

El análisis de todas las muestras se llevó a cabo utilizando un equipo Portátil de Fluorescencia de Rayos X (PXRF), Thermo Scientific modelo NITON FXL del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) que se encuentra en el Laboratorio de Geoquímica y Mineralogía de geología en la Universidad de Sonora.

La técnica de Fluorescencia de rayos X es una de las pocas técnicas capaces de analizar muestras sin ser destruidas, con poco o ningún tratamiento y que incluso se puede realizar in-situ. Esta técnica ofrece oportunidad en aplicaciones que no pueden hacer otras técnicas convencionales, lo que, la hace de gran ayuda en análisis de muestras ambientales incluyendo suelos, polvo, plásticos y en el uso de plomo en pinturas, entre otros materiales sólidos capaz de obtener resultados inmediatos (Potts *et al.*, 1997). Los principios de la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) está basada en el fenómeno de emisión de rayos X cuando los átomos que constituyen la muestra son excitados por una radiación externa. Cuando se imprime una fuente energética de rayos X suficientemente fuerte, el material o muestra expulsara un electrón de las capas energéticas más internas del átomo (Figura 9). La vacante de ese electrón desplazado es usurpada por uno de los electrones de las capas más externas. La diferencia de energía entre las dos capas energéticas envueltas en el proceso es liberada en forma de radiación de rayos X. La energía de rayos X liberada es específica y única para cada elemento (átomo) y su intensidad característica resulta en una interpretación cuantitativa y cualitativa por parte de los equipos de XRF (Piorek, 2005).

En el equipo empleado en este trabajo se utilizó el método de lectura Test All para pinturas y Test All Geo para muestras geológicas de suelo y sedimento. Los análisis pueden darnos un espectro multi-elemental en una sola ejecución (análisis simultaneo), ya que operan sin necesidad de destruir la muestra y recuperando la energía característica de cada elemento siguiendo el principio de detección de espectrometría por medio de tubos miniaturizados de rayos X (USEPA, 2007).

Los procedimientos de calibración y control de calidad se realizaron de acuerdo a los procedimientos estandarizados en el Método 6200 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 2007).

Este método se ha evaluado para matrices para su desempeño en suelos, pinturas entre otros materiales presentándose resultados favorables (Rouillon y Taylor., 2016; Tykot, 2016).

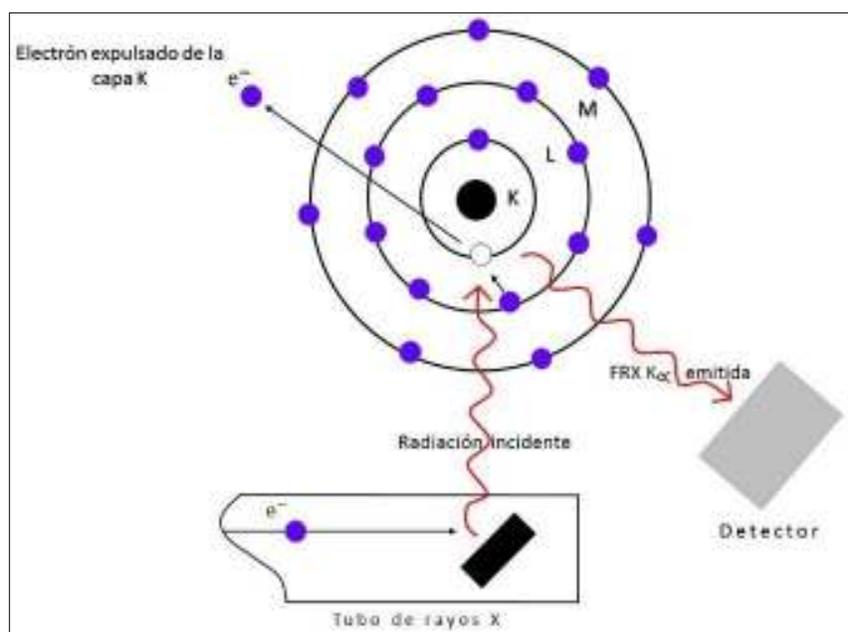


Figura 9. Principio de la técnica de fluorescencia de rayos x.

3.4.1. Control de calidad

El control de calidad con los datos analizados en el equipo PXRF Niton FXL se realizó con tres muestras estandarizadas certificadas por el Instituto nacional de estándares y tecnología (NIST). Dichas muestras estandarizadas fueron SRM 2709^a San Joaquin Soil, SRM 2710^a Montana I Soil, SRM 2711^a Montana II Soil según el Método 6200 field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and

sediment de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). El método consiste en analizar 7 veces cada muestra por un tiempo de 60 segundos por lectura.

La USEPA establece en el método 6200 para evaluar la precisión de este, es necesario obtener la desviación estándar relativa o RSD, esto consiste en obtener la media de las siete lecturas en cada muestra de interés, además de la desviación estándar de cada muestra.

Una vez obtenidos los datos de desviación estándar y la media de las 7 lecturas de las muestras dados por el equipo PXRF Niton FXL se utiliza la Ecuación 1 para calcular el RSD

$$\mathbf{RSD} = (\mathbf{SD/Concentración\ media}) * 100$$

donde:

RSD = desviación estándar para la medida de precisión del análisis por elemento

SD = desviación estándar de la concentración del análisis

Concentración media = concentración media de las lecturas efectuadas por el equipo

Los resultados del RSD se consideran precisos cuando no son mayor al 20% en cada elemento, a excepción del valor del cromo los cuales no deben ser mayor a 30%.

Por otro lado, para poder determinar la exactitud de la lectura del equipo de PXRF se necesita obtener el %D el cual se obtiene con la media de las lecturas y el valor que establece el estándar de NIST, como lo ejemplifica la Ecuación 2.

$$\mathbf{\%D} = ((\mathbf{Cs} - \mathbf{Ck}) / \mathbf{Ck}) * 100$$

Donde:

%D = Diferencia de porcentaje

Ck = Concentración de la muestra estandarizada certificada

Cs = Concentración medida de la muestra estandarizada

La exactitud del %D es aceptable cuando el valor medido para cada estándar no es mayor a $\pm 20\%$ de los valores certificados de cada elemento, haciendo una excepción en los valores de Cr el cual puede ser $\pm 30\%$ (Tabla 4).

Para la lectura de muestras de este trabajo se utilizó el método Test All ya que este presenta una mejor precisión y exactitud en los parámetros mencionados.

Los metales de interés en este trabajo son Pb y Cr, de los cuales se puede decir que en la recuperación de las lecturas de cada uno se cuenta con buena RSD (precisión) y %D (exactitud).

Tabla 4. Control de calidad, de precisión y exactitud según el método 6200 de USEPA.

Metales	Muestra	Valor certificado (NIST)	Stdev	Media	RSD	%D
Pb	2709 ^a San Joaquin Soil	17.30	1.61	15.37	10.48	-11.16
Cr		130.00	2.85	93.88	3.04	-27.78
As		10.50	1.10	9.34	11.79	-11.09
Ca		19100.00	110.49	20329.52	0.54	6.44
Fe		33600.00	95.92	29349.22	0.33	-12.65
Ti		3360.00	35.94	3572.79	1.01	6.33
Pb	2710 ^a Montana I Soil	5 520	33.03	5819.58	0.57	5.43
Cr		23.00	3.55	34.47	10.31	49.88
As		1540.00	16.22	1695.16	0.96	10.08
Ca		9640.00	123.50	8330.49	1.48	-13.58
Fe		43200.00	145.03	46766.52	0.31	8.26
Ti		3110.00	22.26	3029.32	0.73	-2.59
Pb	2711 ^a Montana I Soil	1 400	9.31	1436.19	0.65	2.59
Cr		52.30	3.08	39.29	7.83	-24.88
As		107.00	7.21	126.11	5.72	17.86
Ca		24200.00	123.35	21789.24	0.57	-9.96
Fe		28200.00	58.39	24200.42	0.24	-14.18
Ti		3170.00	21.27	2651.02	0.80	-16.37

3.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para obtener el tamaño y composición semi-cuantitativa de los pigmentos minerales, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope o SEM) con dos equipos sobremesa (i) Hitachi modelo TM3030plus y (ii) SEM PhenomProX.

El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto utilizando un *haz de electrones* de alta energía, el cual es disparado de una pistola de electrones con *filamento de tungsteno*. El sistema de barrido dentro de un microscopio electrónico se regula con la corriente que pasa por bobinas y un tubo de rayos catódicos los cuales controlan el campo de visión. Posteriormente se barre sobre la superficie a analizar. El resultado, es una imagen con propiedades de composición (químicas y morfológicas), tales como forma de cristal, tamaño de partícula y relación espacial de los cristales y otros sólidos incluyendo microbios y material amorfo (Bates *et al.*, 2006). La interacción electrón-muestra genera señales simultáneamente y se detectan por diferentes dispositivos en el SEM de los cuales los más importantes son el detector de electrones secundarios (SE) el cual ofrece una imagen en blanco y negro de topografía de la superficie examinada, el detector de electrones retrodispersados (BSE) que ofrece una imagen sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie con diferentes tonos de gris en función de que existan distintos elementos y el detector de rayos X (EDS “Energy Dispersive Spectroscopy”) a partir del cual se obtienen mapas composicionales de la imagen analizada.

3.6. Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva usada para la identificación de minerales y materiales cristalinos. Los equipos de DRX constan de un tubo sellado a alto vacío, por el cual una corriente de alto voltaje fluye por un filamento (por lo general de cobre y cobalto) dentro del tubo, este voltaje acelera los electrones que al incidir en el objetivo producen los rayos X. Los fundamentos de esta técnica provienen de la repetición regular de planos de átomos que forman un cristal. Cuando un haz enfocado de rayos X interactúa con

estos planos, las partes de energía pueden ser transmitidas, absorbidas, refractadas, dispersada o difractadas. Los rayos X se difractan de manera diferente para cada mineral, dependiendo de cómo los átomos están ordenados en la red cristalina. El conjunto característico de distancias entre planos de átomos generado en un escaneo de rayos X proporciona un patrón de difracción único o “huella dactilar” para cada mineral (Flhor, 1997).

Los picos interpretados en un difractograma (patrón obtenido a partir del análisis de una muestra cristalina por DRX), pueden ser variados dependiendo de la complejidad de fases cristalinas o minerales presentes en la muestra.

La espectroscopía Raman se considera una técnica de análisis no destructiva debido a que se realiza directamente sobre el material sin necesidad de ningún tratamiento previo además de que el uso de luz normalmente no causa daños en la muestra a menos que ésta sea fotosensible o se irradie con demasiada intensidad por periodos prolongados de tiempo.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener en pocos segundos información química y estructural de diversas sustancias. El análisis por espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semi cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar.

El análisis mediante espectroscopía Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar (Smith and Dent, 2005).

3.7. Análisis de Componentes principales (PCA) y Clúster

Las aplicaciones del PCA son numerosas y entre ellas podemos citar la clasificación de individuos, la comparación de poblaciones, la estratificación multivariada, etc. (Delgado, 2006).

El Análisis de Componentes Principales (PCA) es una técnica cuyo objetivo principal es hallar combinaciones lineales de variables representativas de ciertos fenómenos multidimensional, con la propiedad de que exhiban varianza mínima y que a la vez no estén correlacionadas entre sí. Para obtener tales combinaciones es necesario construir la matriz de varianzas y covarianzas de esas variables.

Este análisis permite reducir la dimensionalidad de los datos, transformando el conjunto de p variables originales en otro conjunto de q variables no correlacionadas ($q \leq p$) llamadas componentes principales. Las p variables son medidas sobre cada uno de los n individuos, obteniéndose una tabla de datos o matriz de datos de orden np ($p < n$).

Mientras mayor sea la varianza de la primera componente, mayor será también la cantidad de información en ésta. Por tal motivo, las sucesivas combinaciones o variantes de las componentes se ordenan de forma descendente y de manera proporcional a la varianza total.

El primer componente es, por lo tanto, la combinación de máxima varianza; la segunda es otra combinación de variables originarias que obedece a la restricción de ser ortogonal a la primera y de máxima varianza, el tercer componente es aún otra combinación de máxima varianza, con la propiedad de ser ortogonal a las dos primeras; y así sucesivamente.

Por sus propiedades de ortogonalidad, las sucesivas componentes después de la primera se pueden interpretar como las combinaciones lineales de las variables originarias que mayor varianza residual explican, después que el efecto de las precedentes ha sido ya removido y así sucesivamente hasta que el total de varianza ha sido explicado.

Cuando las variables están correlacionadas en mayor grado, las primeras componentes explican una alta proporción de la varianza total, por eso las componentes principales pueden sustituir a las múltiples variables originarias. Esto permitiría resumir en unas pocas variantes o componentes no correlacionadas gran parte de la información.

La gran aplicación del PCA en el campo de la geoquímica es la búsqueda de asociaciones de variables. La asociación de variables (elementos químicos, puntos de recogida de muestras, parámetros fisicoquímicos, etc.) nos puede proporcionar una información muy valiosa de los distintos procesos geoquímicos que se están produciendo (definición de elementos guía, yacimientos minerales, contaminantes, procedencia de aguas, etc.).

El análisis Clúster considera la correlación de los datos en términos de “distancia”, entendida esa distancia como la medida de similaridad entre las observaciones en el espacio multivariado.

3.8. Factor de Enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (EF por las siglas en inglés, Enrichment Factor) es un parámetro ampliamente usado para la evaluación de contaminación en suelos y muestras urbanas, la cual nos puede determinar el aporte de una fuente geogénica o antropogénica de las muestras analizadas. El método consiste en estimar la contribución antrópica o contaminación en base a la normalización de los datos con respecto a un metal de referencia. El metal de referencia debe de ser uno que presente baja fluctuación en cuanto a su concentración pudiendo ser un valor de fondo de los datos o un valor de referencia de la corteza continental. Por lo tanto, el metal de referencia debe de ser aquel que presente valores estables y que no se vea alterado de forma abrupta con el entorno. Los elementos comúnmente aceptados en la literatura como elementos de referencia son Al, Fe, Mn, Zr, Sc, Ti y Rb (Barbieri, 2016; Jaffar *et al.*, 2017).

En este trabajo el elemento de referencia fue el Ti ya que es el elemento que se encontró de forma más estable y menos alterado en los suelos de fondo geoquímico.

Por lo tanto, este método sirve para determinar la *presencia y procedencia* del aporte de metales para las diferentes matrices de muestra según su valor de EF (Tabla 5).

Tabla 5. Valores de EF y su fuente según Chen *et al.*, 2001.

Intervalos de EF	Fuente de origen
0 a 0.5	Fuente natural
0.5 a 1.5	Fuente mixta (natural o antrópica)
1.5 o mayor	Fuente antrópica

3.9. Índice de geoacumulación (Igeo)

El índice de geoacumulación (Igeo) evalúa el grado de contaminación de metales en suelos. Fue inicialmente descrito por Müller (1969) y ampliamente utilizado para evaluar los niveles de contaminación del metal en los suelos y el polvo de la calle con algunos estudios centrados en el techo polvo.

El Igeo determina la intensidad de contaminación en las muestras y para describir la contaminación se clásica según los parámetros de Müller (Tabla 4).

Tabla 6. Clasificación de Müller, (1969) para contaminación usando Igeo.

Valor de Igeo	Nivel de contaminación en el suelo
0	Aparentemente no contaminado
0-1	Bajo a moderadamente contaminado
1-2	Moderadamente contaminado
2-3	Moderado a fuertemente contaminado
3-4	Fuertemente contaminado
4-5	Seramente contaminado
5-10	Extremadamente contaminado

3.10. Test de bioaccesibilidad pulmonar

Se utilizó una muestra de pintura pulverizada y dos de suelo con tamaño de partícula <635 µm, las cuales se fortificaron con la pintura. Estas muestras se vierten en las soluciones simuladas; gamble y fluido artificial lisosomal (ALF). Debido a la pequeña cantidad de pintura no se tamizó, sin embargo, al ser pulverizada representa un tamaño similar al de la muestra de suelo.

Estas soluciones son simulantes de fluidos pulmonares y se emplean para evaluar la exposición humana a partículas producto de las emisiones ambientales. ALF es un medio artificial de composición complejo de bajo pH (4.5), que simula al fluido con el que las partículas inhaladas entrarían en contacto después de la fagocitosis por macrófagos alveolares e intersticiales en el pulmón, mientras que la solución de Gamble representa a los fluidos intersticiales dentro del pulmón (Marques *et al.*, 2011; Midander *et al.*, 2007)

El procedimiento descrito a continuación se basa en Colombo *et al.*, (2008); Guney *et al.*, (2017):

1. Se preparan las soluciones Gamble y ALF. Se sigue el orden señalado en la tabla 7 para evitar la formación de precipitado.
2. Se pesa cada reactivo (ver Tabla 7) y se agrega a un vaso de precipitado que contiene agua destilada, mientras este se encuentra en una base magnética con un agitador magnético que mezcla mientras se agregan todos los reactivos.
3. En un tubo para centrifuga cónico de 15 ml, se agrega 0.01 g de muestra y se agrega 10 ml de la solución.
4. Una vez listas todas las muestras, estas deben permanecer en la oscuridad y en incubación a 37° C por 24 horas. Durante este período, las muestras se deben agitar manualmente para evitar el asentamiento total de la muestra.

5. Una vez que se cumple el período de incubación, cada muestra se debe filtrar. Para este procedimiento se utiliza una bomba de vacío, un kit de filtración y filtros de 47 mm.
6. Cada experimento se realizó por duplicado, incluyó blancos (conteniendo solo el fluido pulmonar)
7. Se determinó la concentración de metales en cada alícuota por medio de ICP-MS en el Laboratorio de Geología Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM.

Ver Figura 10, donde se observa el procedimiento en imágenes.

Tabla 7. Simulantes de fluido pulmonar.

Solución	Fórmula	Gamble (g/L)	ALF (g/L)
Cloruro de magnesio	MgCl ₂	0.1	0.05
Cloruro de Sodio	NaCl	6.02	3.21
Cloruro de Potasio	KCL	0.3	-
Disodium hydrogen phosphate	Na ₂ HPO ₄	0.13	0.07
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	0.06	0.04
Cloruro de calcio dihidratado	Ca. Cl ₂ .2H ₂ O	0.37	0.13
Acetato de sodio	C ₂ H ₃ O ₂ Na	0.57	-
Sodyum hydrogen carbonate	NaHCO ₃	2.6	-
Citrato de sodio dihidratado	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	0.1	0.08
Hidróxido de sodio	NaOH	-	6
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	-	20.8
Glicina	H ₂ NCH ₂ COOH	-	0.06
Tartrato de sodio dihidratado	C ₄ H ₄ O ₆ Na ₂ .2H ₂ O	-	0.09
Lactato de sodio	C ₃ H ₅ Na O ₃	-	0.09
Piruvato de sodio	C ₃ H ₃ O ₃ Na	-	0.09
pH		7.4	4.5

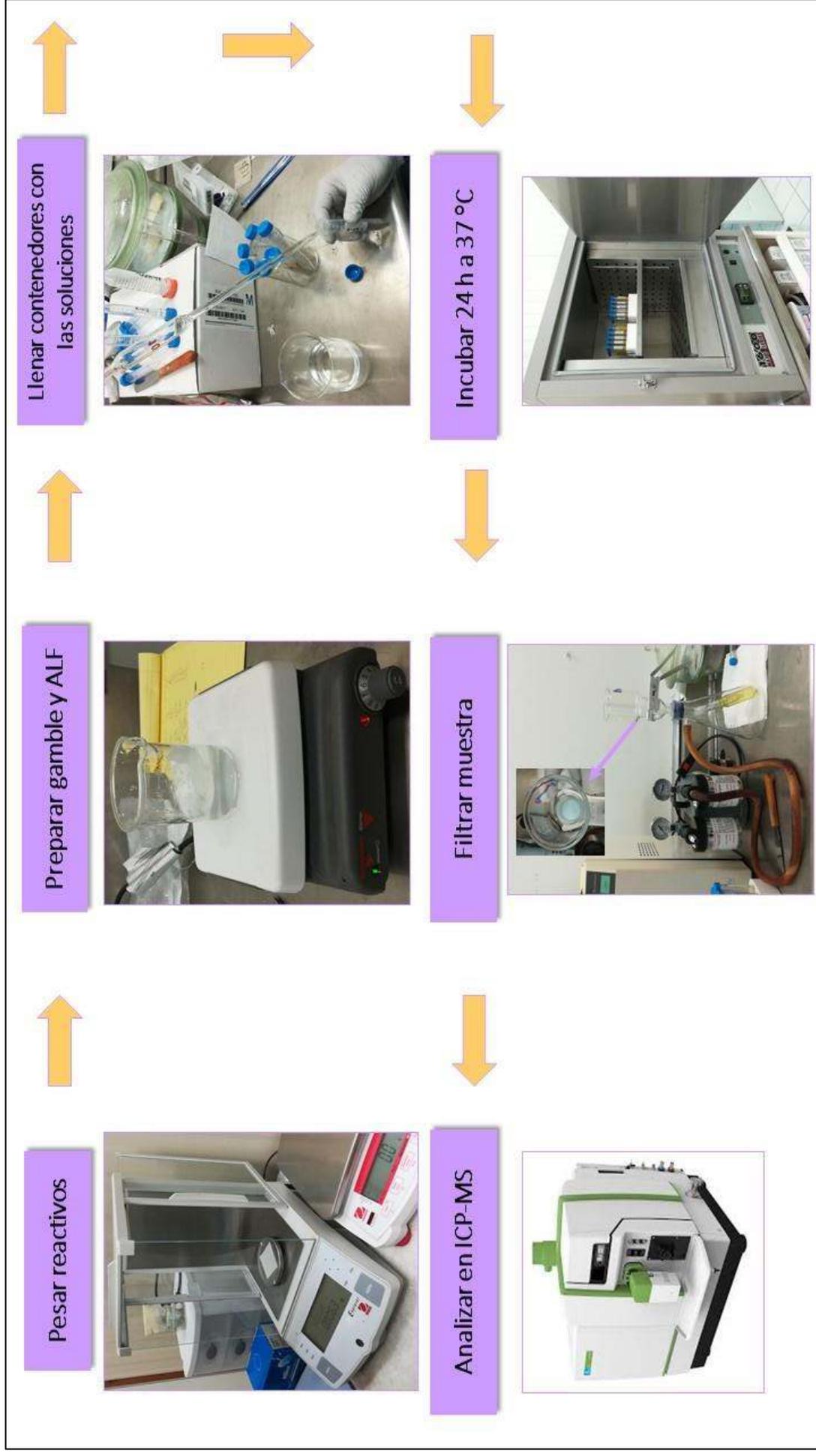


Figura 10. Proceso de la prueba de bioaccesibilidad pulmonar.

3.10.1. Cálculo de la bioaccesibilidad

El porcentaje de bioaccesibilidad se calculó con la siguiente ecuación (Guney *et al.*, 2017):

$$\%B = \frac{C_{bio} * V}{C_{total} * m} * 100$$

Donde C_{bio} concentración de un elemento en el fluido pulmonar (mg. L^{-1}), V volumen del fluido pulmonar (L), C_{total} concentración de un elemento (mg.kg^{-1}) y m masa de la muestra (Kg).

3.11. ICP-MS

Los espectrofotómetros de masa ICP (ICP-MS) fueron introducidos por primera vez por R.S. Houk, A.L. Gray *et al.*, en 1980, y ahora es ampliamente utilizado en varios campos. El método se puede aplicar al análisis de trazas de metales peligrosos. ICP-MS ofrece las siguientes características:

- Análisis de alta sensibilidad: los límites de detección más bajos de la mayoría de los elementos están en orden de ppt a ppb.
- Análisis simultáneo de elementos múltiples.
- Puede determinar calidad y cantidad rápidamente.
- Comparación de isótopos es posible

Como se muestra en la Figura 11, ICP-MS consiste en una fuente de iones (ICP), una interfaz de muestreo, una lente de iones, un espectrofotómetro de masas y un detector.

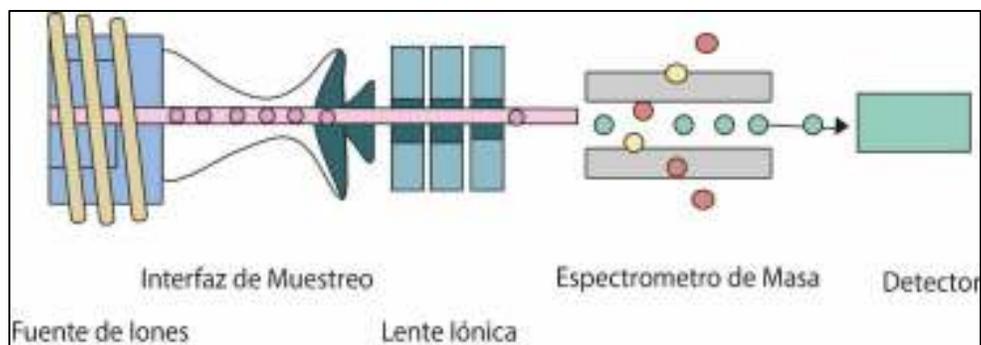


Figura 11. Principio de la técnica ICP-MS.

La fuente de iones, ICP, es una fuente de ionización ideal para la espectrometría de masas y puede ionizar más del 90% de muchos elementos. Los iones producidos en el ICP se llevan a través de la interfaz de muestreo a la unidad de análisis de masas. La unidad de interfaz de muestreo consta de dos conos metálicos, el cono de muestreo (radio del orificio de aproximadamente 0,5 a 1 mm) y el cono del skimmer (radio del orificio de aproximadamente 0,5 a 1 mm), y una bomba de engranajes rotativos ventila entre los dos en varias condiciones de cientos de Pa. La trayectoria de los iones que atraviesa el cono de muestreo y el cono del skimmer convergen en el espectrofotómetro de masas a través de la lente iónica. La lente iónica y la unidad del espectrofotómetro de masas se ventilan a 10^{-3} y 10^{-4} Pa respectivamente, mediante la bomba turbo molecular. Los iones clasificados por masa con el espectrofotómetro de masas son detectados por el detector de iones.

3.12. Modelo biocinético de exposición integral al plomo (IEUBK)

El IEUBK permite estimar una posible distribución de plomo en sangre para un niño o una población de niños, de 0 a 84 meses de edad. El modelo requiere información sobre la exposición al plomo e información sobre el niño o la población de niños que desea estudiarse. Para ello, el IEUBK utiliza valores y ecuaciones que consideran la exposición, la absorción y la biocinética del plomo en población infantil (USEPA, 1994).

El término "biocinético" se utiliza para describir el movimiento del plomo a través de las diferentes regiones del cuerpo humano, mediante un proceso cinético. Es importante recordar que el plomo "presente" en sangre depende de la exposición actual al plomo, pero también influye la exposición pasada. Bajo una exposición constante, la concentración sanguínea de plomo alcanza un estado estacionario casi en equilibrio, donde el plomo que sale (de la sangre hacia los tejidos y a las rutas de excreción) es casi igual al plomo que llega (a la sangre por la absorción del plomo desde el ambiente o por una redistribución del plomo almacenado en hueso). Un hecho relevante es que el modelo es una referencia de exposición crónica. El IEUBK no puede incorporar datos que cambian día a día. Tomar en cuenta que, al ir creciendo el niño, los parámetros asociados a la absorción, distribución y excreción del plomo van cambiando.

El modelo IEUBK puede aplicarse en escenarios simples y complejos. Escenarios simples:

- Una locación. (i) Una vivienda, un niño (ii) Una vivienda, más de un niño. (iii) Más de una vivienda, más de un niño, concentración ambiental homogénea.
- Múltiples locaciones, un barrio o vecindario, concentración ambiental homogénea.

Los escenarios complejos representan múltiples escenarios y concentraciones ambientales heterogéneas. Para ellos se requiere dividir a las vecindades en secciones con mayor homogeneidad de plomo en el ambiente. Para los sitios donde exista más de un niño con distintas edades, se tendrá que realizar diferentes corridas del modelo a fin de obtener la información específica para cada edad (USEPA, 1994).

El riesgo se estima entonces, sumando el riesgo calculado para cada niño, tomando en cuenta el porcentaje de los niños de cada edad. Una errónea interpretación, es que el IEUBK predice medias geométricas comunitarias de plomo sanguíneo y la fracción de niños en riesgo, cuando éste se opera alimentado con las medias ambientales de una vecindad.

El modelo ha sido calibrado y validado utilizando información de un sitio vecino a una fundición en los Estados Unidos. Sin embargo, se recomienda que el modelo se calibre antes de su uso en otro tipo de sitio, especialmente si este sitio se localiza fuera de los Estados Unidos. El modelo puede ser calibrado en un sitio contra valores "reales" de plomo en sangre obtenidos a partir de niños que habiten dicho sitio. Se requiere, además, la concentración ambiental de plomo y el conocimiento de los hábitos de los niños. El modelo mejorará en cuanto a predicción, al emplearse los niveles de plomo de los lugares más frecuentados por el niño. La calibración por supuesto que puede ajustarse cambiando los valores "default"; sin embargo, el usuario deberá tener suficiente información para justificar dicho cambio.

La interpretación de resultados es la estimación de la concentración sanguínea de plomo para un niño hipotético bajo un escenario específico. El rango superior de la distribución probabilística es un estimado del riesgo por exceder algún nivel crítico de plomo sanguíneo. Es la media geométrica predictiva para el nivel de plomo en sangre de un grupo de niños que están expuestos al mismo escenario de exposición. El rango superior de la distribución probabilística puede ser considerado como la fracción de niños que excederían el nivel de plomo sanguíneo previamente seleccionado como nivel crítico (USEPA, 1994).

El modelo IEUBK funciona con valores "default". El usuario debe tener en cuenta que estos valores pueden no ser los apropiados para cada sitio. El valor "default" para la concentración de plomo en aire es de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En algunos ejercicios se utiliza el valor de 9.3 mg de plomo al día por ingesta de alimento. En cuanto a la ingesta de agua el modelo trae como valores "default" los de 0.20 a 0.59 L/día. Algunos autores utilizan 1.0 L/día asumiendo que los países de América Latina tienen una temperatura promedio anual mayor a la de los Estados Unidos (ello permitiría un incremento en la ingesta de agua). Un tercer factor utilizado por el IEUBK es el porcentaje suelo: polvo, el modelo asume una ingesta de 85 a 135 mg/día, la ATSDR asume una ingesta de 200 mg/día, en México se ha utilizado hasta 350 mg/día. La

diferencia entre los 350 mg/día y los 135 mg/día la da el tipo de sitio, uno sin cubierta vegetal y otro con cubierta vegetal (USEPA, 1994).

El IEUBK es útil como modelo predictivo solamente: en sitios para los cuales se cuenta con información precisa de los niveles ambientales de plomo, y en niños para los cuales se cuenta con datos adecuados sobre hábitos y esquemas de exposición a los medios contaminados.

El modelo, cuyo manejo en cualquier computadora personal es simple, predice los niveles de plomo en sangre a partir de parámetros toxicocinéticos de plomo en población infantil. Para ello, se le alimenta con los valores de los índices infantiles de inhalación de aire e ingesta de suelo/polvo, agua y alimentos. Además, se incluye la información ambiental del sitio (concentración de plomo en suelo, polvo, agua, aire, dieta y otras fuentes).

Por lo anterior, en este trabajo, el objetivo principal fue adaptar el modelo IEUBK a las condiciones de Hermosillo, Sonora, México, utilizando los valores predeterminados e introduciendo algunas modificaciones a los índices que vienen incluidos en el programa original del IEUBK y tomando en cuenta solo la ruta de exposición mediante la inhalación.

Capítulo 4.

Resultados y discusión.

4.1. Análisis geoquímicos

En esta sección se presentan los resultados de geoquímica total por PXRF en (i) suelos periurbanos; (ii) suelos de parque; (iii) pintura. Estos datos sirven para obtener el índice de geoacumulación (Igeo) y factor de enriquecimiento (EF) en el caso de los suelos, y el análisis estadístico para las pinturas.

4.1.1. Suelos periurbanos

Se tomaron cinco muestras de suelo fuera del área urbanizada, para establecer el fondo geoquímico de suelo periurbano, con el fin de utilizar la geoquímica como una primera guía general para revisar el posible aporte antrópico en suelos de parques con respecto al fondo geoquímico de suelos periurbanos.

Los elementos se muestran en la Tabla 8, donde se observa la concentración de cada uno en mg.kg^{-1} . Dichos datos son necesarios para estimar el índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento.

El promedio de estos suelos representa el fondo geoquímico de Hermosillo, Sonora. En la Tabla 8 se observa un comparativo con los suelos de fondo de Hermosillo con respecto a los valores de suelos de la corteza continental de Bowen (1979) y Taylor and McLennan (1985, 1995).

Los suelos periurbanos en comparación a los valores de la corteza continental según Bowen (1979) y Taylor and McLennan (1985, 1995) indican que el Cr, As, Zn, Ti, Cu, Fe, Mn y Ca, se encuentran dentro de concentraciones “normales”. Por otro lado, el Pb, Sr y Th exceden las concentraciones “normales” con respecto a la corteza continental.

Las muestras que se tomaron para este estudio de suelos periurbanos se indican en la figura 12.

Tabla 8. Concentraciones de los metales los suelos periurbanos para un tamaño de partícula <20 μm (los valores se expresan en mg.kg^{-1}) en comparación a las concentraciones de la corteza.

Suelos periurbanos	Pb	Cr	As	Zn	Ti	Cu	Fe	Mn	Ca	Rb	Sr	Th
1PH Phaeozem	34.30	72.30	18.03	99.68	3777.34	42.40	36181.71	560.77	27930.99	111.52	407.14	20.71
2VR Vertisol	42.77	108.19	14.02	151.87	3857.71	45.26	62200.92	1365.09	7665.03	120.51	288.78	19.62
3CL Calcisol	43.07	115.61	18.25	137.91	4118.46	43.28	51215.84	1119.13	7564.08	160.06	302.38	27.61
4CM Cambisol	42.90	105.84	14.81	107.58	5060.23	50.14	51754.28	1040.55	5545.52	176.98	350.63	34.53
5RG Regosol	52.94	149.74	15.07	215.88	3451.36	79.98	77462.16	2203.57	99562.66	86.04	730.85	22.78
Earth Crust (Bowen, 1979)	14.00	100.00	1.50	75.00	5600.00	50.00	41000.00	950.00	41000.00	90.00	370.00	12.00
Taylor and McLennan (1985, 1995)	8.00	85.00	1.50	71.00	9000.00	25.00	91000.00	1800.00	74000.00	112.00	350.00	4.20

4.1.2. Suelos de parques

Mediante los análisis de precisión (%RSD) y exactitud (%D) por la técnica PXRF se seleccionaron los elementos que cumplieron con los parámetros de control de calidad indicados en el método 6200 USEPA (2007). En total se recolectaron 19 suelos de parques a lo largo de la mancha urbana de la ciudad.

En base a esto, los elementos seleccionados son: Pb, Cr, As, Zn, Cu, Fe, Ti, Mn, Ca, Rb, Sr y Th. Las concentraciones de dichos elementos se observan en la Tabla 9. La intención de estos datos es comprender el contexto geoquímico de los suelos y entender si juegan algún papel importante en la bioaccesibilidad pulmonar.

De los elementos seleccionados, solo Pb, As y V se encuentran en la nom-147-semarnat-ssa1-2004, y solamente el V con una concentración mínima de 98.47 mg.kg^{-1} y máxima de $159.20 \text{ mg.kg}^{-1}$ excede lo establecido en la norma para suelos residenciales que es de 77 mg.kg^{-1} .

Los suelos muestreados a lo largo de la mancha urbana caen en los distintos tipos de suelos de Hermosillo como se puede observar en la Figura 12. Las muestras 1, 2, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, pertenecen al tipo de suelo cambisol. El 11 al phaeozem y los suelos 16 y 18 al tipo de suelo calcisol. Por ultimo las muestras 8, 9 y 19 se tomaron dentro del tipo de suelo regosol. Las muestras 3, 4, 5 y 7, se tomaron dentro de suelo no registrado.

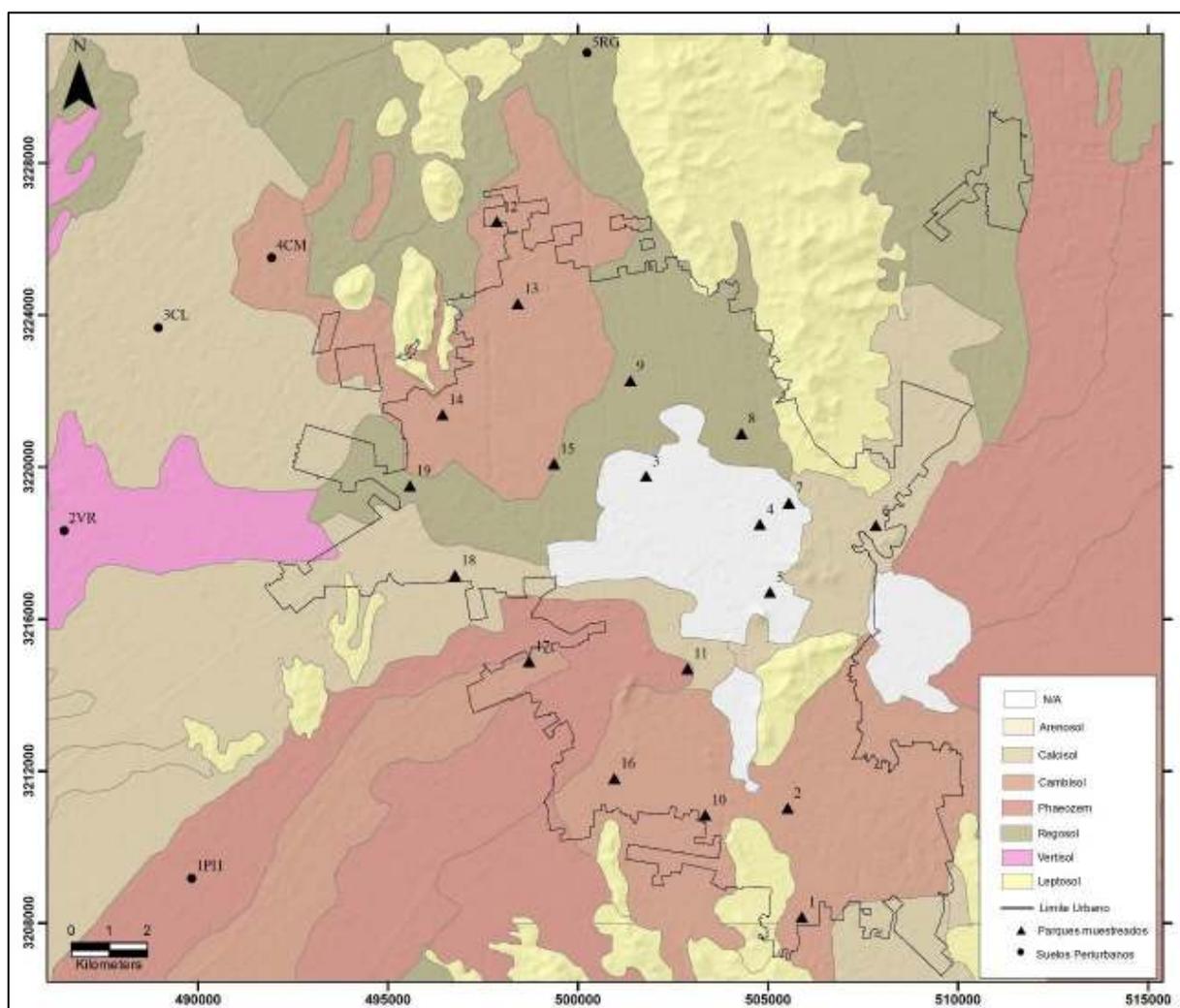


Figura 12. Mapa de tipos de suelo en Hermosillo donde se observan las muestras de suelo periurbano y muestras de suelos de parque.

Tabla 9. Contenido en mg.kg⁻¹ de elementos de interés en suelo de parques en tamaño de partícula <20 µm

Muestra	Pb	Cr	As	Zn	Cu	Fe	V	Ti	Mn	Zn	Ca	Rb	Sr	Th
1	28.04	106.82	10.23	180.96	40.89	37067.92	116.88	5273.64	530.31	180.96	34988.80	106.21	376.17	21.83
2	28.04	106.82	10.23	180.96	40.89	37067.92	116.88	5273.64	530.31	180.96	34988.80	106.21	376.17	21.83
3	39.73	69.04	20.20	125.76	41.80	38428.73	125.56	4617.19	736.71	125.76	41266.07	113.20	532.79	19.39
4	66.80	102.72	13.91	162.81	54.44	40982.06	126.41	5163.52	721.54	162.81	27211.52	108.32	377.49	17.70
5	51.27	86.69	16.94	149.15	34.77	56989.27	122.21	4763.00	1603.28	149.15	30511.43	79.88	473.79	13.52
6	73.57	79.83	14.97	194.80	66.87	35645.03	98.47	4211.09	563.37	194.80	58686.58	106.51	430.83	18.85
7	29.99	92.80	8.49	123.48	49.74	36207.74	114.98	4461.05	640.49	123.48	58748.92	79.33	486.44	14.66
8	37.82	105.52	11.68	158.46	41.91	35541.65	113.75	5005.36	552.33	158.46	38749.08	91.09	505.16	22.06
9	57.32	107.27	12.30	225.41	66.64	51722.96	141.19	5897.35	625.96	225.41	40464.52	102.74	450.65	36.87
10	52.67	150.59	19.39	233.40	73.70	81355.63	154.11	6366.47	2009.03	233.40	26191.72	83.57	464.10	9.95
11	49.32	71.69	15.30	179.56	44.12	36872.35	110.99	4224.98	553.65	179.56	37648.67	117.15	429.08	14.89
12	26.23	120.56	8.95	89.26	33.54	44715.30	143.08	6488.22	479.64	89.26	8597.24	122.22	291.60	37.56
13	39.37	98.39	12.25	126.85	39.90	39355.56	121.89	5373.17	718.50	126.85	21757.96	115.89	342.70	24.49
14	36.83	127.67	12.26	119.26	43.15	45736.49	141.04	5227.76	745.32	119.26	9144.85	137.26	303.63	26.74
15	59.84	98.73	8.75	162.55	47.49	45151.92	123.55	5286.37	722.02	162.55	35490.48	102.66	463.75	21.42
16	-	149.36	7.06	116.03	42.93	48159.58	159.20	6837.11	484.04	116.03	16975.25	53.76	367.00	29.96
17	45.51	75.11	18.83	128.68	44.27	40562.49	126.94	4650.40	735.98	128.68	29027.70	67.13	433.63	19.20
18	45.09	115.86	19.54	187.46	44.67	59692.44	124.14	4479.01	1759.34	187.46	15393.43	80.79	393.92	14.59
19	51.09	117.07	8.43	160.01	44.39	41118.90	129.32	5613.81	658.43	160.01	22435.38	63.52	365.67	22.80
Min	26.23	69.04	7.06	89.26	33.54	35541.65	98.47	4211.09	479.64	89.26	8597.24	53.76	291.60	9.95
Max	73.57	150.59	20.20	233.40	73.70	81355.63	159.20	6837.11	2009.03	233.40	58748.92	137.26	532.79	37.56
Media	45.47	104.34	13.14	158.15	47.16	44861.79	126.87	5221.75	808.96	158.15	30962.02	96.71	413.92	21.49
Nom-147	400	N.R.	22	N.R.	N.R.	N.R.	78	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.

4.1.3. Pintura de parques

Un total de 19 muestras de diferentes estructuras metálicas cubiertas con pintura amarilla, fueron analizadas.

Todas las estructuras muestreadas representan superficies en las cuales los niños tienen contacto, de los 19 parques, 5 muestras se tomaron de equipos para hacer ejercicio, 4 fueron de resbaladilla, 1 pasamanos y 6 de las barandillas de multijuegos a excepción de 1 parque donde las cadenas de los columpios y juegos estaban recubiertas por un material plástico (Figura 13).



Figura 13. Fotografías ilustrando sitios de muestreo tanto de suelos como de equipos de parque.

Los elementos con mayores concentraciones que se encontraron en las pinturas analizadas son el Pb, Cr, As, Ba, Ca, Fe, Ti y S en la Tabla 10 se encuentran las concentraciones de dichos elementos. Los elementos en los cuales se enfoca este estudio es Pb y Cr.

En las pinturas el Pb y Cr se asocian al uso de cromatos de plomo que se utilizan como pigmentos en pinturas de agua y aceite estos compuestos se añaden para mejorar el color, que también protegen la pintura y la superficie que cubre de la degradación bajo la luz del sol. Los compuestos de plomo también pueden estar presentes en los revestimientos, incluyendo barnices, lacas, tintes, esmaltes, esmaltes, o cebadores. Incluso si el plomo no se añade específicamente a las pinturas durante el proceso de fabricación, que se puede encontrar como un contaminante en las materias primas que se utilizan para hacer productos de pintura (Turner et. al, 2016).

El As es un compuesto que al estar junto al Pb ayuda en la luminosidad y brillo de la pintura (Keune et. al, 2015).

El Ba es un elemento que compone al sulfato de bario (BaSO_4) posee una alta dureza y resistencia química y se utiliza como aditivo reforzante para reducir el brillo (aumento de opacidad) en pinturas.

Se utiliza Ca en su forma carbonato de calcio (CaCO_3), ya que agrega valor a la pintura incrementando la opacidad y poder de recubrimiento, reduce el costo de la formulación para distribuir mejor el óxido de titanio, una baja absorción de aceite que ahorra la demanda en resina.

El Ti es un elemento que se usa comúnmente en las pinturas ya sea en su forma de rutilo o titanio. Tanto el rutilo como la anatasa se utilizan en pinturas exteriores por ser químicamente inerte, por su gran poder de recubrimiento, su opacidad al daño por la luz ultravioleta.

El Pb se encuentra en 14 de los 19 casos, la concentración más alta es de $477379.76 \text{ mg.kg}^{-1}$. El cromo se detectó en los 19 casos con una concentración máxima de $23782.29 \text{ mg.kg}^{-1}$.

El As se detectó 18 veces con una concentración máxima de $55349.44 \text{ mg.kg}^{-1}$, el Ba está en 13 de los análisis con una concentración $26922.52 \text{ mg.kg}^{-1}$, el calcio tiene una concentración máxima de $29655.91 \text{ mg.kg}^{-1}$, la concentración del Fe $66224.07 \text{ mg.kg}^{-1}$, para el Ti $90472.21 \text{ mg.kg}^{-1}$ y el S se detectó en las 19 muestras con una concentración máxima de 53765.84

mg.kg⁻¹. Los mínimos, máximos y medias para cada elemento, se puede observar en la Figura 14.

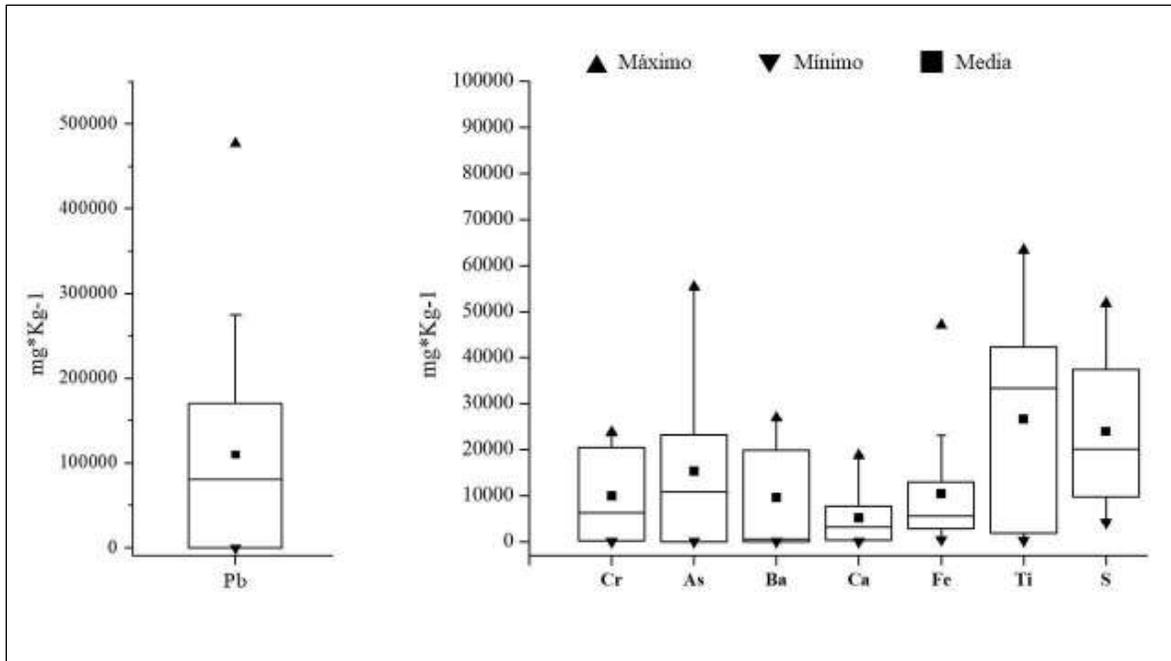


Figura 14. Gráfico donde se representa las concentraciones de pintura en mínimo, máximo y media.

Tabla 10. Concentraciones de pinturas amarillas en mg.kg⁻¹.

Muestra	Pb	Cr	As	Ba	Ca	Fe	Ti	S
1	33276.82	6286.67	2563.42	738.08	19787.24	107.75	<LOD	7522.73
2	72863.64	4443.13	10735.43	<LOD	29655.91	2044.17	90472.21	1851.17
3	21589.21	4415.90	2653.05	195.96	19687.24	410.27	<LOD	4392.15
4	234295.37	22721.81	30517.89	2887.32	7207.21	18137.72	418.93	40828.04
5	477379.76	18194.93	44709.42	1229.02	1302.94	66224.07	14330.72	53765.84
6	<LOD	186.04	7.98	19879.35	662.67	5514.53	41390.50	9755.76
7	<LOD	69.60	<LOD	<LOD	18801.74	1324.37	1082.39	4203.68
8	170799.09	21766.88	35979.29	<LOD	3144.12	488.81	587.40	37506.30
9	<LOD	192.61	4.86	24940.09	100.04	13042.83	38373.85	8341.94
10	80221.84	4538.23	8085.30	26922.52	354.99	665.69	33356.04	18280.20
11	<LOD	151.97	<LOD	19934.43	<LOD	10432.27	47517.58	9687.89
12	<LOD	171.76	4.34	22195.63	<LOD	3650.40	42332.39	9485.14
13	108999.36	18573.62	20188.16	<LOD	9450.44	6082.34	14704.33	35342.28
14	274452.55	22792.54	55349.44	829.22	3876.20	2781.04	297.46	51763.27
15	118000.10	20453.58	22285.36	<LOD	3191.54	17175.97	1863.09	37687.55
16	111543.00	9541.98	12874.17	577.48	13514.86	47041.57	63352.34	22365.56
17	95696.88	10152.17	23199.96	<LOD	4755.10	23169.79	46779.81	26944.55
18	217914.53	23782.29	25807.09	438.70	7776.51	11142.61	3722.10	43856.48
19	72129.43	6311.02	10857.74	17549.76	6056.39	3643.19	37623.78	20186.2
Min	21589.21	69.60	4.34	195.96	100.04	107.75	297.46	1851.17
Max	477379.76	23782.29	55349.44	26922.52	29655.91	66224.07	90472.21	53765.84
Media	149225.83	10249.83	17989.58	10639.81	8783.83	12267.34	28129.70	23356.14

4.2. Índice de geoacumulación

En el cálculo del Igeo se tomaron en cuenta los 19 parques, donde los rangos de cada elemento nos indica el nivel de contaminación de cada suelo de parque.

Los valores para Ti van de -0.33 a 4.33, para Pb el rango de valores es de -1.30 a 0.18, en Cr va de -1.26 a -0.14, el rango de As es de -1.77 a -0.25, en el Zn va de -1.26 a 0.13, para Cu es de -1.22 a -0.09, los valores para Fe son de -1.71 a -0.51, el V arroja un de -0.63 a 8.75, para Mn los valores son de -2.78 a 5.43, para Ca de -4.12 a 0.25, los de rangos para Rb van de -1.26 a 10.69, en el caso de Sr va de -1.91 a -1.04 y para Th de -1.78 a 0.14.

Una vez obtenidos los rangos de los niveles de contaminación para cada elemento, para cada suelo se puede inferir lo siguiente:

- Para el suelo 4, el Pb se encuentra bajo o moderadamente contaminado.
- En el suelo 6, el Ti se encuentra seriamente contaminado, el Pb de bajo a moderadamente contaminado, el V extremadamente contaminado, el Mn extremadamente contaminado, el Ca bajo a moderadamente contaminado, el Rb se encuentra extremadamente contaminado.
- Para el suelo 9, el Ti, Zn y Th tienen un nivel de bajo a moderadamente contaminado.
- En el suelo 10, se encuentra al Ti y Zn con baja a moderada contaminación.
- Los suelos 12, 13, 16 y 19, se encuentran con baja o moderada contaminación.

Los valores de los resultados se pueden observar en la Tabla 11.

Tabla 11. Índice de geoacumulación.

Muestra	Elementos												
	Ti	Pb	Cr	As	Zn	Cu	Fe	V	Mn	Ca	Rb	Sr	Th
1	-0.01	-1.2	-0.63	-1.2	-0.2	-0.9	-1.7	-0.5	-2.64	-2.09	-0.28	-1.5	-0.65
2	-0.26	-0.3	-1.11	-0.9	-0.4	-0.7	-1.7	-0.6	-2.58	-1.72	-0.23	-1.3	-0.64
3	-0.2	-0.7	-1.26	-0.3	-0.8	-0.9	-1.6	-0.4	-2.17	-1.86	-0.19	-1	-0.82
4	-0.04	0.04	-0.69	-0.8	-0.4	-0.5	-1.5	-0.4	-2.2	-2.46	-0.25	-1.5	-0.95
5	-0.15	-0.3	-0.93	-0.5	-0.5	-1.2	-1	-0.4	-1.04	-2.29	-0.69	-1.2	-1.34
6	4.33	0.18	-1.05	-0.7	-0.1	-0.2	-1.7	8.75	5.43	0.25	10.69	-1.4	-0.86
7	-0.25	-1.1	-0.83	-1.5	-0.8	-0.7	-1.7	-0.5	-2.37	-1.35	-0.7	-1.2	-1.22
8	-0.08	-0.8	-0.65	-1	-0.4	-0.9	-1.7	-0.6	-2.58	-1.95	-0.5	-1.1	-0.63
9	0.15	-0.2	-0.63	-1	0.08	-0.2	-1.2	-0.2	-2.4	-1.88	-0.33	-1.3	0.11
10	0.27	-0.3	-0.14	-0.3	0.13	-0.1	-0.5	-0.1	-0.72	-2.51	-0.63	-1.2	-1.78
11	-0.33	-0.4	-1.21	-0.7	-0.3	-0.8	-1.7	-0.6	-2.58	-1.99	-0.14	-1.4	-1.2
12	0.29	-1.3	-0.46	-1.4	-1.3	-1.2	-1.4	-0.2	-2.78	-4.12	-0.08	-1.9	0.14
13	0.02	-0.7	-0.75	-1	-0.8	-1	-1.6	-0.5	-2.2	-2.78	-0.16	-1.7	-0.48
14	-0.02	-0.8	-0.37	-1	-0.8	-0.9	-1.4	-0.2	-2.15	-4.03	0.09	-1.9	-0.35
15	0	-0.1	-0.75	-1.5	-0.4	-0.7	-1.4	-0.4	-2.19	-2.07	-0.33	-1.2	-0.67
16	0.37	-	-0.15	-1.8	-0.9	-0.9	-1.3	-0.1	-2.77	-3.14	-1.26	-1.6	-0.19
17	-0.19	-0.5	-1.14	-0.4	-0.7	-0.8	-1.5	-0.4	-2.17	-2.36	-0.94	-1.3	-0.83
18	-0.24	-0.5	-0.51	-0.3	-0.2	-0.8	-1	-0.4	-0.91	-3.28	-0.68	-1.5	-1.23
19	0.08	-0.3	-0.5	-1.5	-0.4	-0.8	-1.5	-0.4	-2.33	-2.73	-1.02	-1.6	-0.58

4.3. Factor de enriquecimiento

Para examinar el comportamiento de los metales en los suelos de parques y para determinar si la fuente de estos es antropogénica o geogénica, se realiza la estimación del EF utilizando el Ti para normalizar los resultados.

Los valores arrojados para el cálculo del EF se pueden observar en la Tabla 12, donde se observan variaciones en los valores de cada elemento, en el suelo 1 el Pb, As, Fe, Mn, Ca, Sr provienen de fuente natural, por otro lado, Cr, Zn, Cu, V, Rb, Th, son de fuente mixta.

Para el suelo 2 el Cr, Fe, Mn, Ca, Sr, origen natural y Pb, As, Zn, Cu, V, Rb, Th fuente mixta.

En el suelo 3, los elementos Cr, Fe, Mn, Ca, Sr, provienen de origen natural, mientras que el Pb, As, Zn, Cu, V, Rb, Th, arroja valores que indican una fuente mixta.

Para el suelo 4 el Fe, Mn, Ca, Sr corresponden a una fuente natural, en cambio, Pb, Cr, As, Zn, Cu, V, Rb, Th a una fuente mixta.

Suelo 5, el Cu, Fe, Mn, Ca, Sr, proviene de fuente naturales y los elementos Pb, Cr, As, Zn, V, Rb, fuente mixta.

Las fuentes de origen para el suelo 6 en los elementos Cr, Fe, Mn, Sr pertenece a una fuente natural, para el Pb, As, Zn, Cu, Ca, Th, el origen es fuente mixta y para V y Rb el origen es antrópico.

En el suelo 7, los valores indican que Pb, As, Fe, Mn, Ca, Sr, Th son de fuente natural, por otro lado, el Cr, Zn, Cu, V, Rb, fuente mixta.

Para el suelo 8 el origen de As, Fe, Mn, Ca y Sr es natural, en cambio, el origen del Pb, Cr, Zn, Cu, V, Rb y Th es mixto.

El origen del suelo 9 para el Fe, Mn, Ca y Sr es natural, pero el Pb, Cr, As, Zn, Cu, V, Rb y Th, proviene de origen mixto.

El suelo 10 el origen de Ca, Sr, Th, es natural, en cambio, para el Pb, Cr, As, Zn, Cu, Fe, V, Mn, Rb la fuente es mixta

Para el suelo 11 se encontró para Cr, Fe, Mn, Ca, Sr y Th una fuente natural, por otro lado, el Pb, As, Zn, Cu, V, Rb provienen de fuente mixta.

En el suelo 12 el origen de Pb, As, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, Sr es natural, para Cr, V, Rb, Th, es mixta.

El suelo 13 muestra que el Fe, Mn, Ca, Sr proviene de una fuente natural, en cambio, el Pb, Cr, As, Zn, Cu, V, Rb, Th, proviene de una fuente mixta.

El origen del Fe, Mn, Ca, Sr, en el suelo 14 es natural y de origen mixto son los elementos como el Pb, Cr, As, Zn, Cu, V, Rb y Th.

Para el suelo 15, el As, Fe, Mn, Ca y Sr es de origen natural, pero el Pb, Cr, Zn, Cu, V, Rb y Th es de origen mixto.

Las fuentes de origen para el suelo 16 en los elementos As, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, Rb, Sr, es natural y para el Cr, V y Th es mixta.

En el suelo 17 el Fe, Mn, Ca y Sr es de origen natural, en cambio, el Pb, Cr, As, Zn, Cu, V, Rb y Th es de origen mixto.

En el suelo 18 se encontró que, para el Ca, Sr la fuente es natural, por otro lado, para el Pb, Cr, As, Zn, Cu, Fe, V, Mn, Rb y Th, provienen de fuente mixta.

Por último, para el suelo 19 la fuente de origen para el As, Fe, Mn, Ca, Rb y Sr, es natural y para el Pb, Cr, Zn, Cu, V y Th la fuente de origen es mixta.

Tabla 12. Factor de enriquecimiento.

Muestra	Elementos											
	Pb	Cr	As	Zn	Cu	Fe	V	Mn	Ca	Rb	Sr	Th
1	0.43	0.65	0.43	0.85	0.52	0.32	0.71	0.16	0.24	0.83	0.34	0.64
2	0.79	0.46	0.53	0.75	0.62	0.31	0.65	0.17	0.3	0.86	0.4	0.64
3	0.62	0.42	0.84	0.59	0.54	0.33	0.76	0.22	0.28	0.88	0.49	0.57
4	1.04	0.62	0.58	0.76	0.7	0.35	0.76	0.22	0.18	0.84	0.35	0.52
5	0.79	0.53	0.71	0.7	0.45	0.49	0.74	0.49	0.21	0.62	0.43	0.4
6	1.14	0.48	0.62	0.91	0.86	0.31	431	43.27	1.2	1661.87	0.39	0.55
7	0.46	0.56	0.35	0.58	0.64	0.31	0.7	0.19	0.4	0.62	0.45	0.43
8	0.59	0.64	0.49	0.74	0.54	0.31	0.69	0.17	0.26	0.71	0.46	0.65
9	0.89	0.65	0.51	1.06	0.85	0.45	0.85	0.19	0.27	0.8	0.41	1.08
10	0.82	0.91	0.81	1.1	0.95	0.7	0.93	0.61	0.18	0.65	0.43	0.29
11	0.76	0.44	0.64	0.84	0.57	0.32	0.67	0.17	0.25	0.91	0.39	0.44
12	0.41	0.73	0.37	0.42	0.43	0.39	0.87	0.15	0.06	0.95	0.27	1.1
13	0.61	0.6	0.51	0.6	0.51	0.34	0.74	0.22	0.15	0.9	0.31	0.72
14	0.57	0.77	0.51	0.56	0.55	0.4	0.85	0.23	0.06	1.07	0.28	0.79
15	0.93	0.6	0.37	0.76	0.61	0.39	0.75	0.22	0.24	0.8	0.42	0.63
16	-	0.7	0.23	0.42	0.42	0.32	0.74	0.11	0.09	0.32	0.26	0.68
17	0.8	0.52	0.89	0.69	0.64	0.4	0.87	0.25	0.22	0.59	0.45	0.64
18	0.82	0.83	0.96	1.04	0.67	0.61	0.88	0.63	0.12	0.74	0.42	0.5
19	0.74	0.67	0.33	0.71	0.53	0.33	0.74	0.19	0.14	0.46	0.31	0.63

4.4. Análisis estadístico de pinturas

Se realizó un análisis de componentes principales (PCA) para identificar las asociaciones de los elementos en las pinturas.

El PCA es una técnica de análisis multivariante de reducción de datos. El método de componentes principales tiene como objetivo transformar un conjunto de variables originales, en un nuevo conjunto de variables (sin perder información), combinación lineal de las originales, denominadas componentes principales, componentes o factores. El PCA trata de hallar estos componentes o factores, los cuales se caracterizan por estar relacionadas para explicar el mayor porcentaje de la varianza total.

De la Tabla 13, muestra la varianza total, de la cual se indica que de los 8 componentes solo 3 serán los más importantes.

Existen reglas para saber el número más adecuado a conservar, por ejemplo, la que se conoce como el Criterio de Kaiser, que indica que hay que conservar los componentes principales cuyos valores propios son mayores que la unidad. Aunque el criterio más utilizado es el de observar el porcentaje de varianza total explicada por cada componente o factor, y cuando éste llega a un porcentaje acumulado considerado alto, normalmente cerca del 80%, significa que el número de factores es suficiente.

En la Tabla 13 se comprueba, que a partir de la componente número tres el autovalor comienza a ser inferior a la unidad. Aunque en esta componente todavía mantiene un valor alto, y además el porcentaje de la varianza explicada acumulada asciende al 75.75%, podemos considerar que éste puede ser un valor lo suficientemente alto para estimar que tres es un número de factores suficiente.

La Tabla 14 presenta los resultados del análisis en componentes principales entre las variables, en el PCA, el primer factor o componente es el componente que explica la mayor

parte de la varianza total; el segundo factor es el factor que explica la segunda mayor parte de la varianza total; y así sucesivamente.

Del análisis factorial (Matriz de componentes rotados) podemos observar que las variables se agrupan en tres grupos:

- a) La primera es de Pb-Cr-As-Fe, se encuentra en el componente uno.
- b) Para el componente dos se puede observar la asociación del Ba-S.
- c) En el componente tres tenemos al Ti.

Para una mejor ilustración de los componentes principales se puede observar la Figura 15. Estas tres agrupaciones de datos indican diferentes grupos de pinturas amarillas.

El análisis de clúster se representa mediante un dendograma, donde se observa la aglomeración de tres grupos (Figura 16). El primer grupo muestra una asociación de Pb, As, Fe y Cr. Para el segundo grupo se observa la asociación de S y Ba. Por último, el tercer grupo lo representa el Ti.

Tabla 13. Varianza total explicada.

Componente	Autovalores iniciales			Suma de las saturaciones al cuadrado de la extracción			Suma de las saturaciones al cuadrado de la rotación		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	3.04	38.02	38.02	3.04	38.02	38.02	2.69	33.56	33.56
2	1.82	22.76	60.78	1.82	22.76	60.78	1.83	22.86	56.42
3	1.20	14.97	75.75	1.20	14.97	75.75	1.55	19.33	75.75
4	0.83	10.40	86.15						
5	0.68	8.49	94.64						
6	0.34	4.30	98.94						
7	0.07	0.86	99.80						
8	0.02	0.20	100.00						

Tabla 14. Matriz de componentes Rotados.

	Componente		
	1	2	3
Pb	0.848	0.195	-0.342
Cr	0.613	-0.062	-0.02
As	0.787	0.147	-0.483
Ba	-0.541	0.692	0.435
Ca	-0.135	-0.872	-0.045
Fe	0.803	0.099	0.338
Ti	-0.045	-0.057	0.908
S	0.118	0.716	-0.56

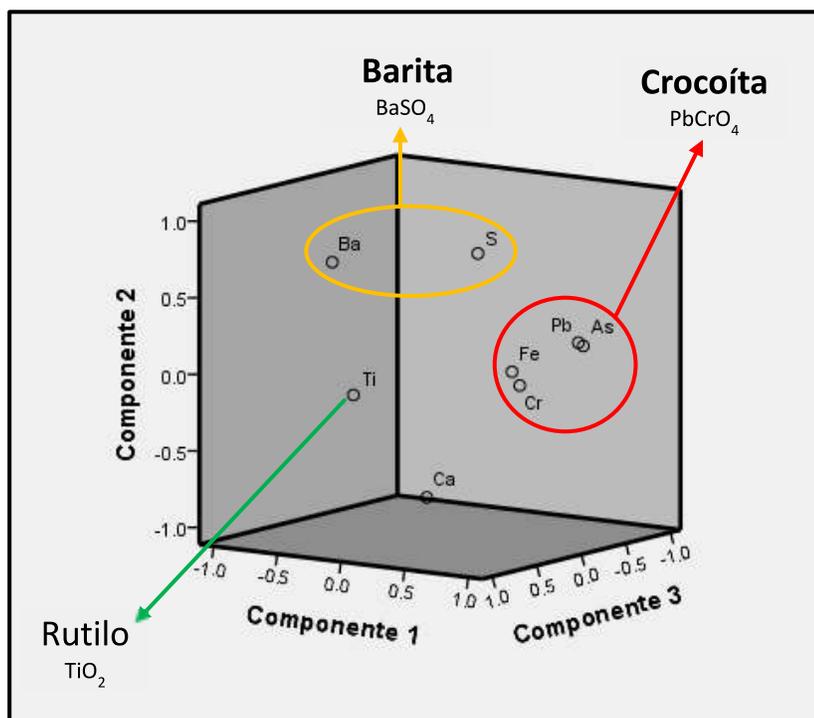


Figura 15. Diagrama de componentes principales con rotación Varimax

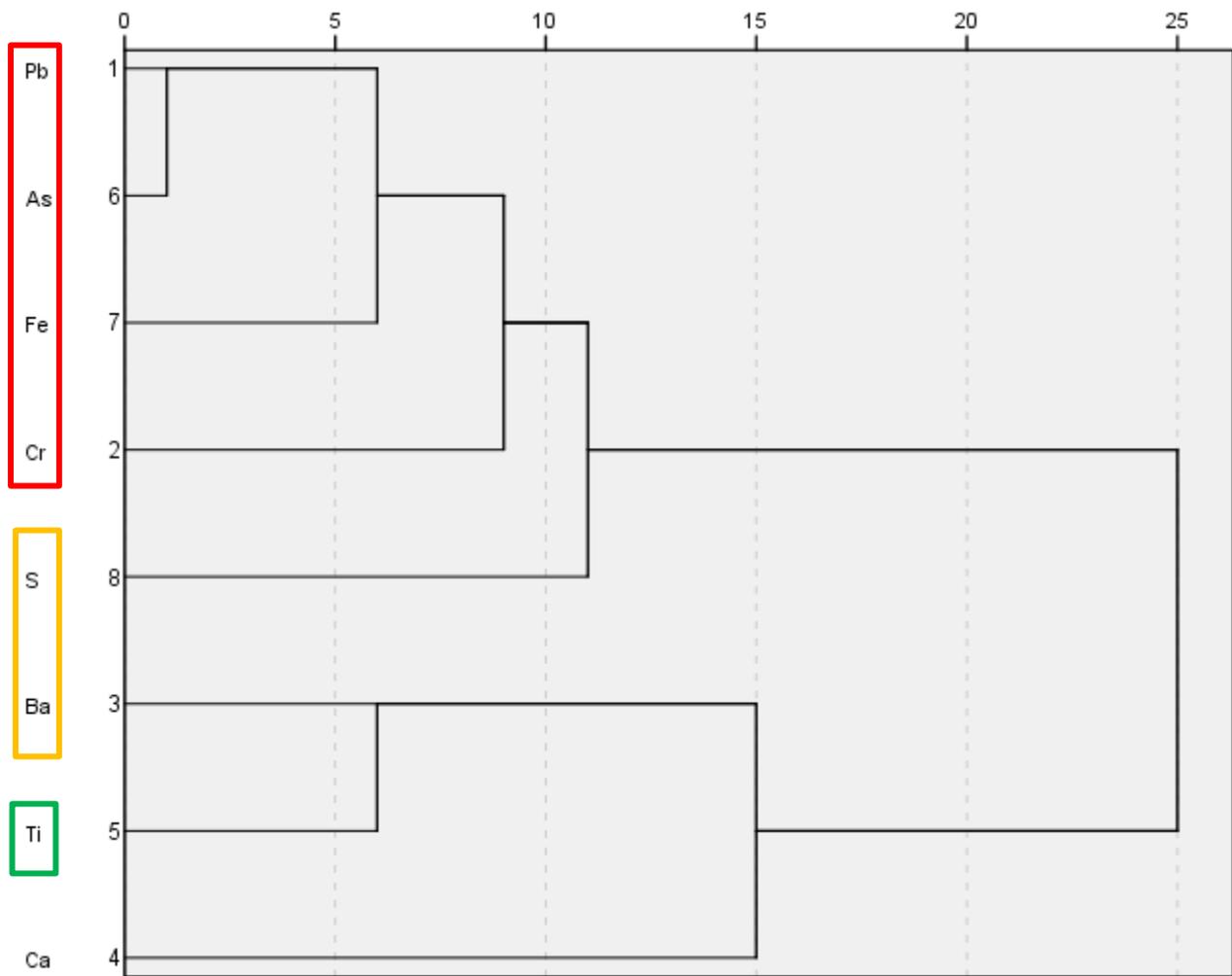


Figura 16. Dendrograma para elementos contenidos en pinturas amarillas.

4.5. Análisis mineralógico de pinturas (DRX-Raman)

Es importante mencionar que el mineral crocoíta ha sido identificado previamente en material particulado o polvo y pinturas de tráfico de Hermosillo por la técnica de difracción de rayos X y Raman (Meza-Figueroa *et al.*, 2018). Además, se ha demostrado que la pintura amarilla de tráfico con esta mineral llega a integrarse al material particulado (Meza-Figueroa *et al.*, 2018).

En este estudio el análisis de muestras se realizó en un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus. En el caso de XRD, la medición se realizó en un intervalo angular de 5° a 55° con un escaneo mínimo de 100 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto. La identificación se llevó a cabo con ayuda del software X Powder Ver. 2010.01.35 PRO con una base de datos PDF2.

Las pinturas amarillas de parques fueron analizadas por la técnica de DRX y Raman para determinar el contenido mineral asociado a estas. Para el análisis DRX se analizaron 3 muestras y se detectaron 6 fases minerales (Tabla 15). Por otro lado, en el análisis Raman se introdujeron 3 muestras para su análisis.

Para el análisis por difracción la muestra 2 se dividió en dos análisis por las tonalidades diferentes. En la muestra 2 se identificaron tres fases minerales: crocoíta (PbCrO_4), anatasa (TiO_2) y sulfato de calcio (CaSO_4). Cabe destacar que el calcio es soluble y puede contribuir a una degradación de la pintura acelerada comparado con aquellas pinturas con menor concentración en este o en donde se encuentra ausente (White *et al.*, 2014). Por otro lado, en la submuestra 2.1 se encontró crocoíta y rutilo. Por otro lado, para la muestra 5 el mineral identificado fue completamente crocoíta, a diferencia del resto de muestras esta solo resalta la presencia de este mineral. Por último, en la muestra 6, las fases minerales encontradas son rutilo (TiO_2) y barita (BaSO_4). Cabe mencionar que el rutilo es un mineral común agregado a las pinturas (White *et al.*, 2014), a su vez la barita (BaSO_4) es comúnmente utilizada en las pinturas ya que posee una alta dureza y resistencia química.

Tabla 15. Mineralogía del análisis semicuantitativo realizado a las muestras de pintura.

Clave de muestra	Fases minerales identificadas	Fórmula	%Relativo en fase cristalina
2	Crocoíta	PbCrO ₄	37.3
	Anatasa	TiO ₂	6.9
	Sulfato de calcio	CaSO ₄	55.8
2.1	Crocoíta	PbCrO ₄	42.5
	Rutilo	TiO ₂	57.5
5	Crocoíta	PbCrO ₄	100
6	Rutilo	TiO ₂	22.4
	Barita	BaSO ₄	59.9

El espectro Raman de 3 muestras de pinturas de parque analizadas en este estudio, se pueden observar en la Figura 17. Las muestras analizadas fueron la 14, 5 y 4, las cuales presentan alto contenido de Pb y Cr. Dichos espectros muestran longitudes de onda de $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ y 800 cm^{-1} con longitudes de onda de muy baja intensidad similar a aquellos reportados por Meza-Figueroa *et al.*, 2018, y que se asocian al mineral crocoíta contenido en pinturas amarillas. La microscopía Raman tiene la ventaja de identificación rápida de minerales en una misma matriz.

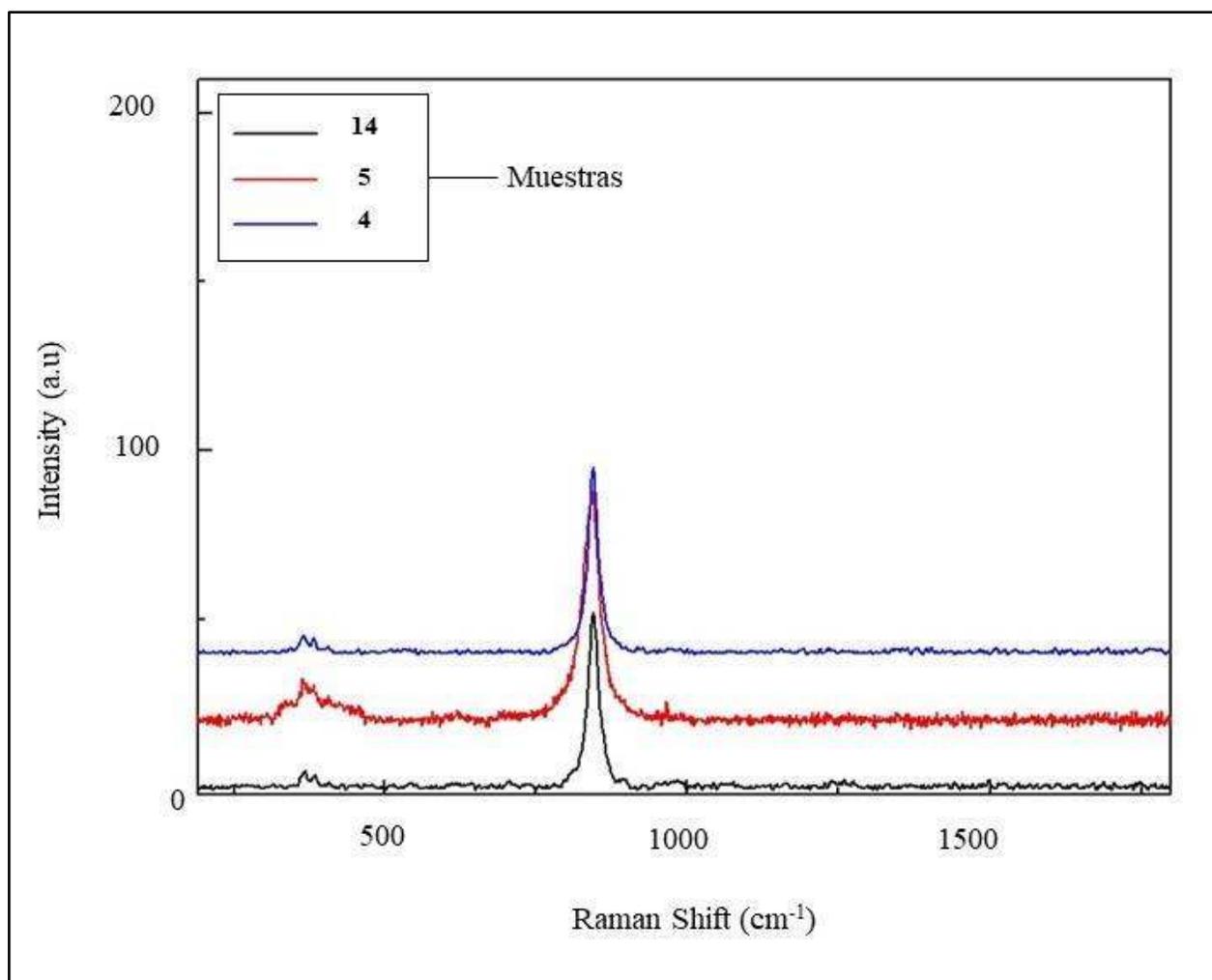


Figura 17. Espectro raman de muestras de pinturas.

4.6. Análisis morfológico de pigmentos minerales en pinturas (SEM)

Se llevó a cabo el análisis de los pigmentos de tres muestras en SEM para determinar tamaño y forma de las partículas que integran la pintura recolectada de parques, así como la composición semicuantitativa elemental mediante el espectro EDS acoplado al SEM. Las muestras analizadas fueron seleccionadas según la identificación mineralógica en DRX, y

Raman debido a los minerales encontrados mediante estas técnicas. A continuación, se describen los resultados de los análisis.

En la muestra 2 (Figura 18), se pueden observar cristales de crocoíta en hábitos prismáticos. Dichos cristales varían en tamaños que van de $<0.5 \mu\text{m}$ hasta $1 \mu\text{m}$. En esta muestra no hay abundancia de cristales de crocoíta debido a que la pintura recolectada está degradada, lo que es un indicativo de que al perder lustre se puede deber a perder estos cristales, a diferencia de otras muestras, más abundantes en estos materiales. A su vez, de la muestra 2 se obtuvo la submuestra 2.1., en la cual se observa mayor abundancia de cristales prismáticos con tamaños menores a $1 \mu\text{m}$ (Figura 19) y formas elongadas como agujas. Los dos análisis que se realizaron a esta submuestra indican que el Pb es el elemento dominante en su composición semicuantitativa.

A diferencia, de las observaciones a las muestras 2 y submuestra 2.1., para la muestra 5 (Figura 20) es notoria una matriz muy abundante de cristales y de tamaños menores a $1 \mu\text{m}$. En cuanto a la composición semicuantitativa la concentración de estos cristales va de la siguiente manera: $\text{Pb} > \text{O} > \text{Ti} > \text{Cr}$. Los cristales posiblemente corresponden con anatasa o rutilo.

La Figura 21 pertenece a la muestra 6, los cristales son más redondeados y con tamaños menores a $3 \mu\text{m}$, el espectro EDS los elementos que se destacan son S, Ba y Ti. En esta muestra también se observa una matriz degradada y menor concentración de cristales. Posiblemente corresponde con barita.

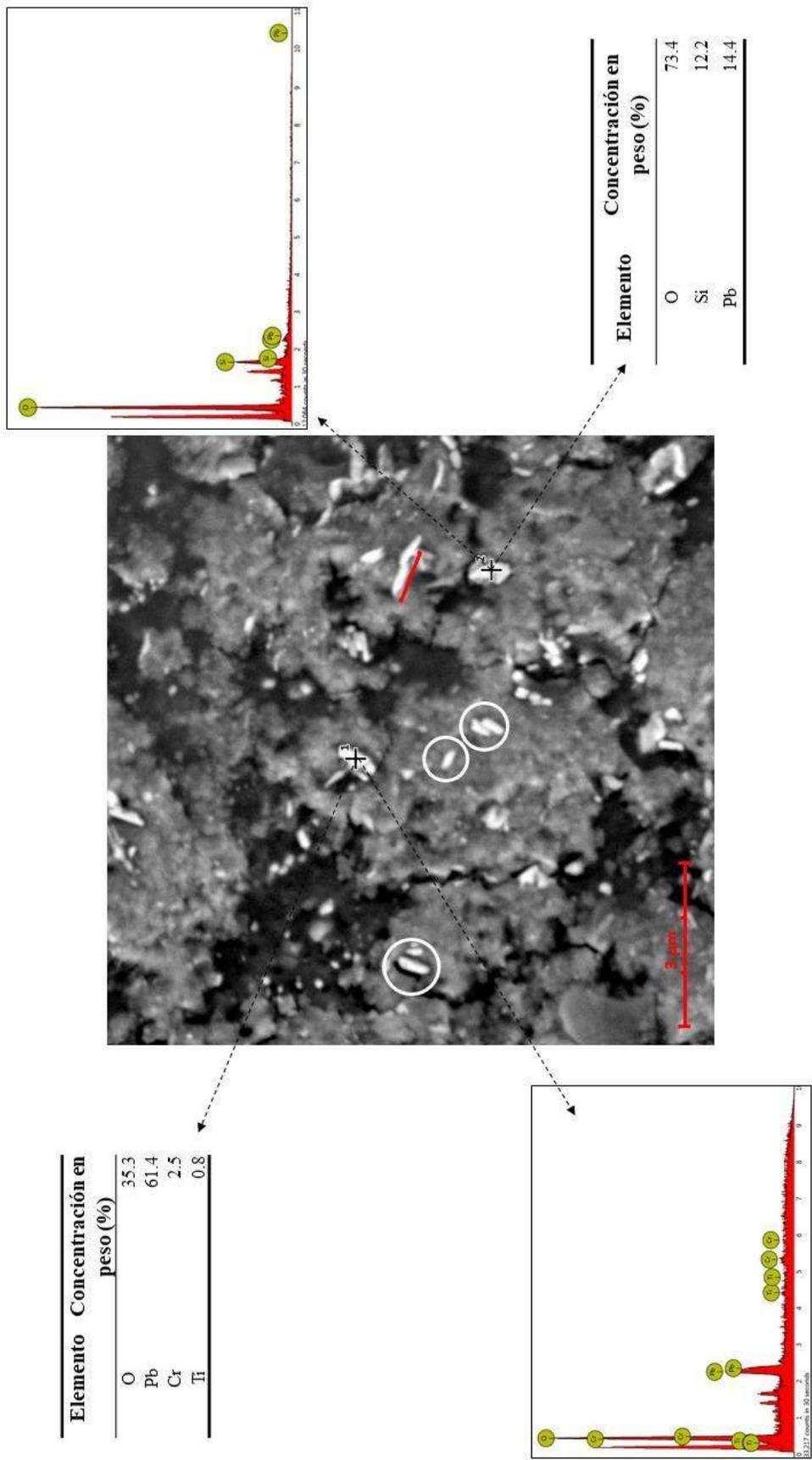


Figura 18. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 2.

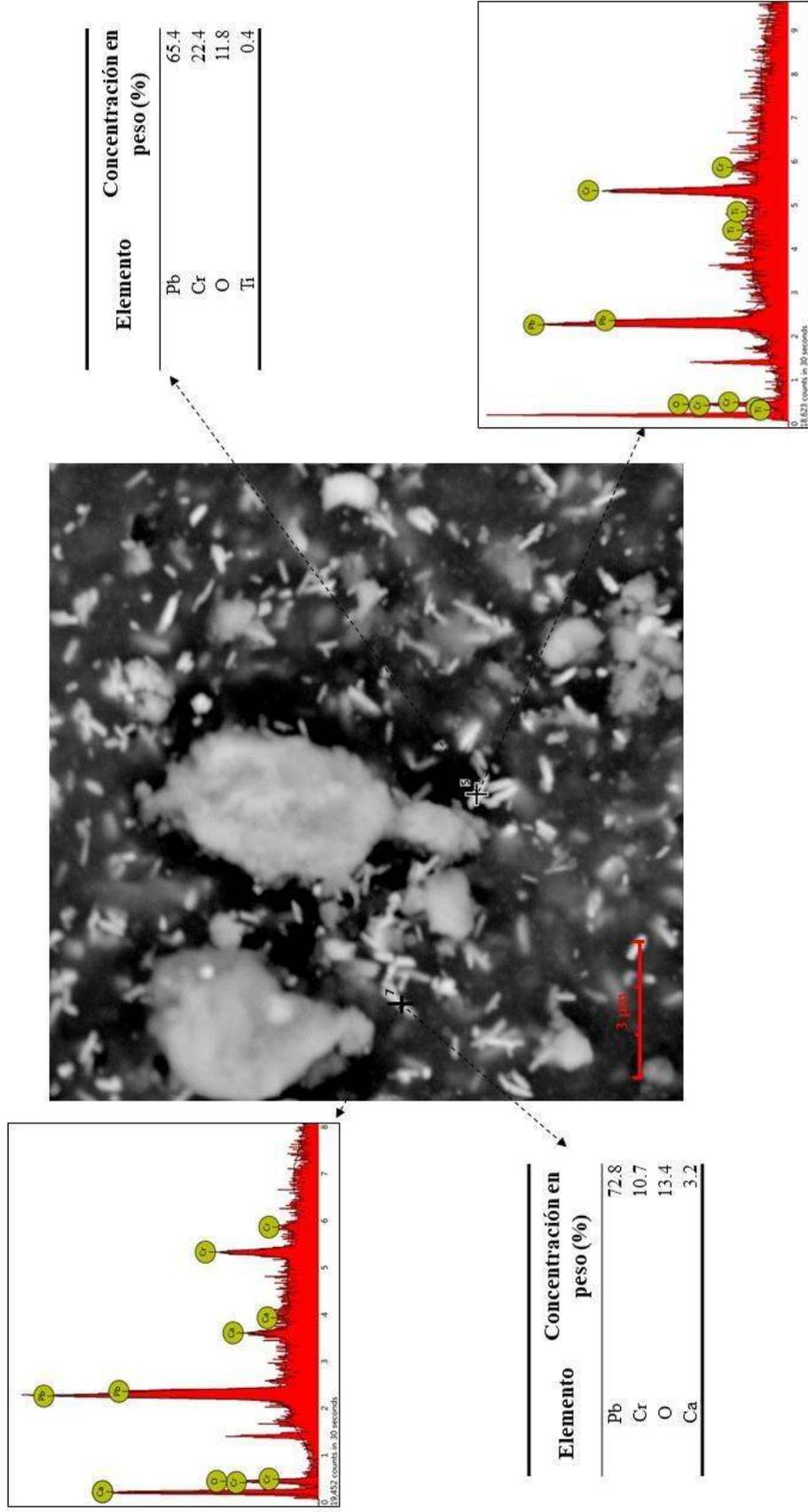
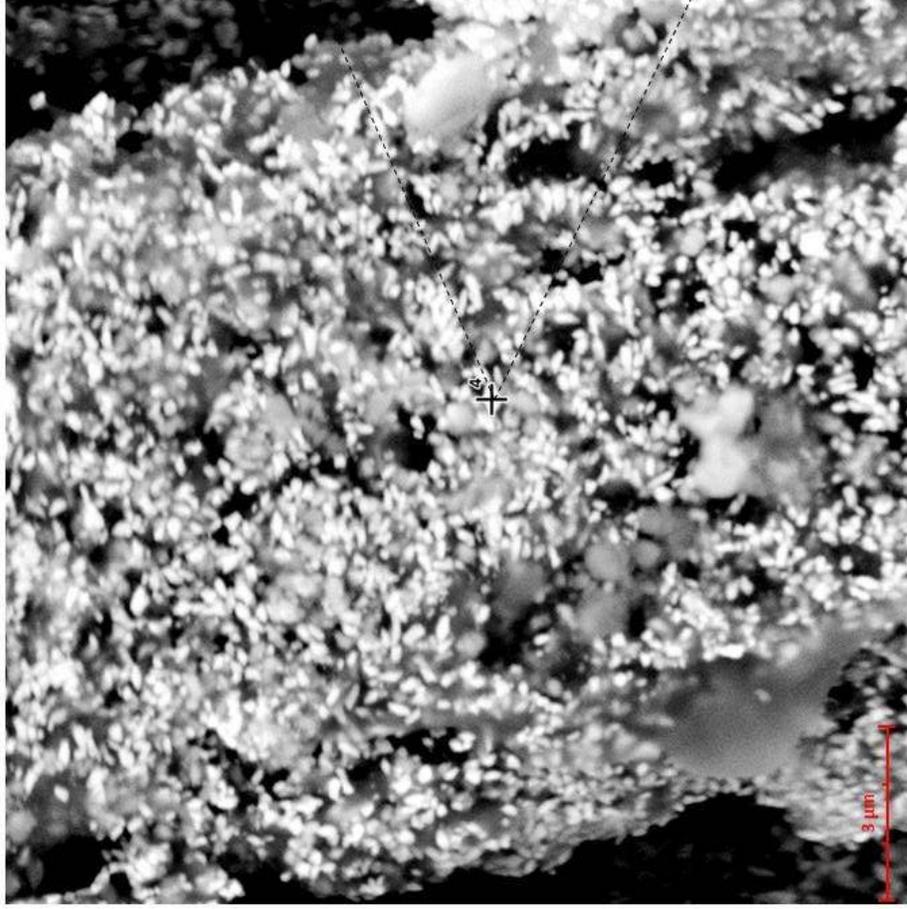


Figura 19. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 2.1.



Elemento	Concentración en peso (%)
O	41.9
Ti	13.2
Pb	43.5
Cr	1.3

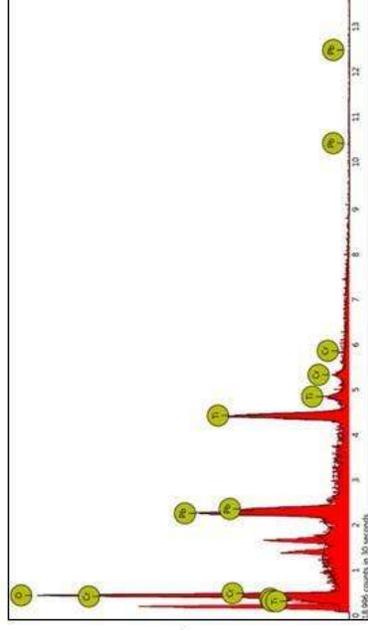
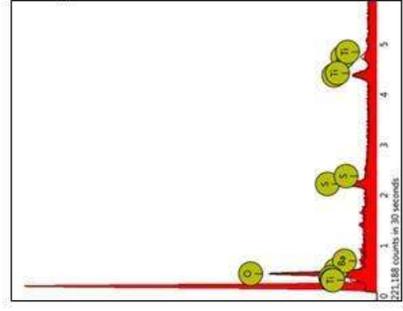
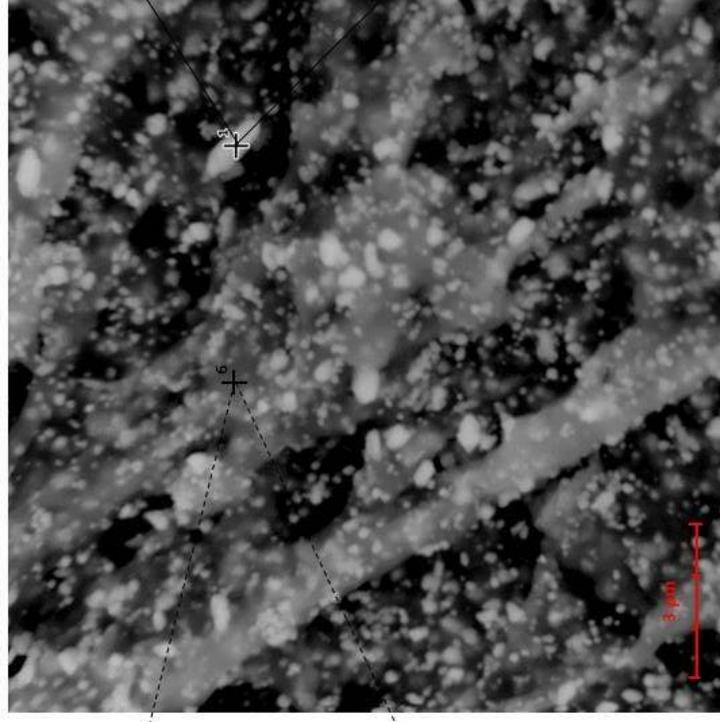


Figura 20. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 5.

Elemento	Concentración en peso (%)
O	53.4
S	7.6
Ba	34.2
Ti	4.9



Elemento	Concentración en peso (%)
O	30.2
Ba	60.8
S	9

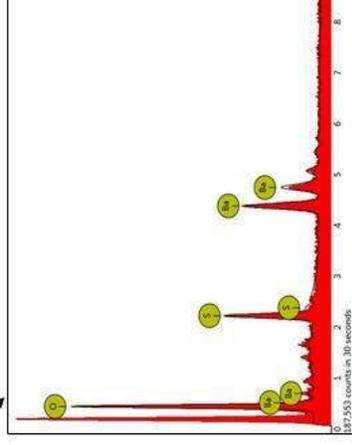


Figura 21. Imagen SEM con espectro EDS de pinturas, muestra 6.

4.7. Bioaccesibilidad

Uno de los objetivos de este estudio era realizar la prueba de bioaccesibilidad pulmonar y simular dos soluciones: Gamble (GB) y ALF. Para la realización de este experimento se utilizó muestra de pintura y muestra de 2 suelos fortificados con la misma muestra de pintura. Para llevar un control de calidad se utilizó material del NIST 2710a.

A manera de comparación con el experimento de bioaccesibilidad del presente trabajo se tienen los resultados de una prueba efectuado por Pelfrene *et al.*, (2017). El trabajo de dicho autor maneja una relación soluto-solvente de 1:1000 tanto de fluido ALF como Gamble en un periodo de ensayo de 24 horas (Tabla 16). Todo lo anterior lleva a asumir que las condiciones del experimento del presente trabajo son factibles tomando en cuenta el trabajo de Pelfrene *et al.*, (2017).

Tabla 16. Comparación de resultados de Pelfrene *et al.*, (2017) con el mismo estándar y resultados. nr: no reportado, ld: límite de detección.

Elemento	Recuperación (%)		Recuperación (%)	
	Este estudio		Pelfrene <i>et al.</i> , (2017)	
	ALF	G	ALF	G
As	85	6.70	nr	nr
Fe	11.10	0.50	nr	nr
Cu	72.30	39	62	49.40
Mn	48.60	22.60	43.40	31.80
Ni	<ld	<ld	<ld	<ld
Pb	51.50	0.10	51.40	2.20
Zn	31.20	0.60	36.70	13.20

Los resultados obtenidos a partir de las muestras expuestas indican que la mayor liberación de elementos se da en la solución ALF, en comparación a la solución gamble, esto se debe

probablemente a la acidez de la primera en comparación con la neutralidad de la última (ALF pH= 4.5 y gamble= 7.4).

En este estudio los elementos de interés son Pb y Cr, pero al obtener las concentraciones bioaccesibles se encontraron Ba y As como elementos que también son de interés ya que la concentración bioaccesible del Ba es alta y la del As es muy baja sin embargo está presente en la concentración bioaccesible. Las concentraciones bioaccesibles obtenidas mediante el ICP-MS se pueden observar en la Tabla 17 van en el orden Ba>Cr>Pb>As para ambas soluciones en las muestras de pintura, en el suelo 1 y dos va en el orden Pb>Cr>Ba>As en ambas soluciones.

Una vez obtenidas las concentraciones bioaccesibles se realizó el cálculo para obtener el porcentaje bioaccesible, de donde haciendo una comparación de las soluciones GB y ALF en la muestra pintura para el Pb y Cr se observa que en la solución ALF hay un mayor porcentaje bioaccesible, pero en ambas soluciones el Cr tiene una mayor liberación de su matriz (Figura 23).

Por otro lado, para la misma muestra de pintura se puede observar la comparación de los elementos Pb, Cr, As y Ba, la gráfica muestra a grandes rasgos que la mayor liberación de los metales es en ALF. En gamble el Ba tiene mayor porcentaje bioaccesible, después el Cr y en mejor porcentaje se encuentra el Pb y en ambas soluciones el As tiene muy poco porcentaje de bioaccesibilidad (Figura 24).

En la Figura 25, se observa el porcentaje de bioaccesibilidad de los suelos fortificados con pintura. Para ambos suelos se muestra que en la solución ALF se da la mayor bioaccesibilidad y va en el orden Ba>Cr>Pb>As. En cambio, en la solución gamble los porcentajes de los metales es menor y van en el orden Ba>Cr>Pb>As.

El Ba tiene una bioaccesibilidad muy elevada en comparación al Cr, Pb y As. El Ba está asociado a la barita, debido a que este elemento proviene del mineral barita, no es soluble en el rango de los pH que se manejan en la solución Gamble y ALF, la alta bioaccesibilidad que da este elemento se debe a que los tamaños de partículas son menores a 0.5 y 0.2 μm , como se puede observar en la Figura 22, esto quiere decir que las partículas se están pasando por

la membrana del filtro utilizado en el experimento y al momento de ser analizado mediante ICP-MS estas partículas se ionizan y el resultado es una alta concentración bioaccesible cuando el Ba no es soluble en las condiciones de los pH utilizados en las soluciones Gamble y ALF. Algunos estudios en seres humanos y en animales de laboratorio expuestos a inhalación de bario han descrito daño de los pulmones. (ATSDR, 2019).

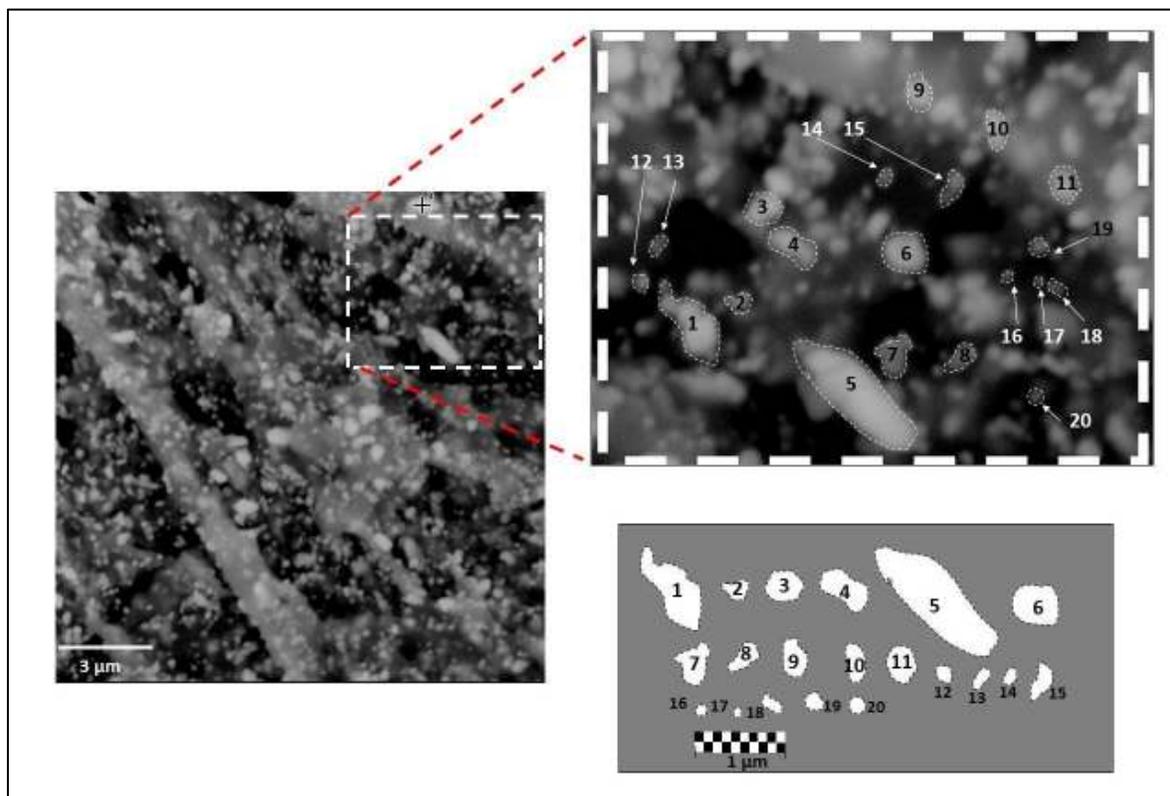


Figura 22. Muestra de tamaños de partículas de Ba.

Cuando se respira Cr, cierta cantidad de cromo entrará al cuerpo a través de los pulmones. Algunas formas de cromo pueden permanecer en los pulmones durante años. Las tres formas principales del cromo son: cromo (0), cromo (III) y cromo (VI). Pequeñas cantidades de cromo (III) son necesarias para mantener buena salud. El problema de salud más común que ocurre al estar expuesto al cromo involucra a las vías respiratorias. Estos efectos incluyen irritación del revestimiento del interior de la nariz, secreción nasal, y problemas para respirar (asma, tos, falta de aliento, respiración jadeante). Además de desarrollo de alergias a

compuestos de cromo, lo que puede producir dificultad para respirar y salpullido en la piel (ATSDR, 2019).

La pintura con Pb sigue constituyendo una importante fuente de exposición en numerosos países. La inhalación de partículas de plomo es una de las vías de exposición. Los niños de corta edad son particularmente vulnerables porque, según la fuente de contaminación de que se trate, llegan a absorber una cantidad de plomo entre 4 y 5 veces mayor que los adultos. Los efectos del plomo son los mismos, independientemente de cómo entra al cuerpo. Una vez dentro del cuerpo, el plomo se distribuye hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos, y se deposita en dientes y huesos, donde se va acumulando con el paso del tiempo. El plomo almacenado en los huesos puede volver a circular por la sangre durante el embarazo, con el consiguiente riesgo para el feto. Los niños con desnutrición son más vulnerables al plomo porque sus organismos tienden a absorber mayores cantidades de este metal en caso de carencia de otros nutrientes, como el calcio. Los grupos expuestos a mayor riesgo son los niños de corta edad (incluidos los fetos en desarrollo) y los pobres. El plomo afecta principalmente al sistema nervioso, tanto en niños como en adultos. La exposición ocupacional prolongada de adultos al plomo ha causado alteraciones en algunas funciones del sistema nervioso. La exposición al plomo también puede producir debilidad en los dedos, las muñecas o los tobillos. La exposición al plomo también puede producir anemia. Los niveles de exposición altos pueden dañar seriamente el cerebro y los riñones en adultos o en niños y pueden causar la muerte. En mujeres embarazadas, los niveles de exposición altos pueden producir abortos. En hombres, la exposición a altos niveles de plomo puede alterar la producción de espermatozoides. No existe un nivel de concentración de plomo en sangre que pueda considerarse exento de riesgo (ATSDR, 2019; WHO, 2019)

El arsénico existe tanto en forma orgánica como inorgánica. Los compuestos de arsénico inorgánico (como los que se encuentran en el agua) son extremadamente tóxicos. Los síntomas inmediatos de intoxicación aguda por arsénico incluyen vómitos, dolor abdominal y diarrea. Seguidamente, aparecen otros efectos, como entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares y, en casos extremos, la muerte. La exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado el arsénico y los

compuestos de arsénico como cancerígenos para los seres humanos. Entre los demás efectos perjudiciales para la salud que se pueden asociar a la ingesta prolongada de arsénico destacan los que siguen: problemas relacionados con el desarrollo, neurotoxicidad, diabetes y enfermedades pulmonares y cardiovasculares (WHO, 2019).

Tabla 17. Concentración bioaccesible (mg.L⁻¹) y porcentaje (%) de bioaccesibilidad.

Muestra	Concentración total mg.kg ⁻¹	Bioaccesibilidad	
		Gamble mg.L ⁻¹	ALF mg.L ⁻¹
		%	%
Pinturas			
	Pb 274452.55	0.43	21.4477282
	Cr 22792.54	0.17	3.60663
14	As 55349.44	0.01	0.00125319
	Ba 829.22	0.02	0.73719
			6.44
			13.10
			0.00
			73.25
Suelo fortificado			
	Pb 73.57 + 274452.55	0.35	27.99
	Cr 79.83 + 22792.54	0.12	5.46
S6+14	As 14.97 + 55349.44	0.00	0.01
	Ba 829.22 + <LOD	0.05	0.69
			59.83
			8.59
			20.34
			0.01
			59.83
S10+14			
	Pb 52.67 + 274452.55	0.38	59.90
	Cr 150.59 + 22792.54	0.16	10.06
	As 19.39 + 55349.44	0.00	0.01
	Ba 829.22 + <LOD	0.04	0.69
			8.04
			15.59
			0.01
			70.55

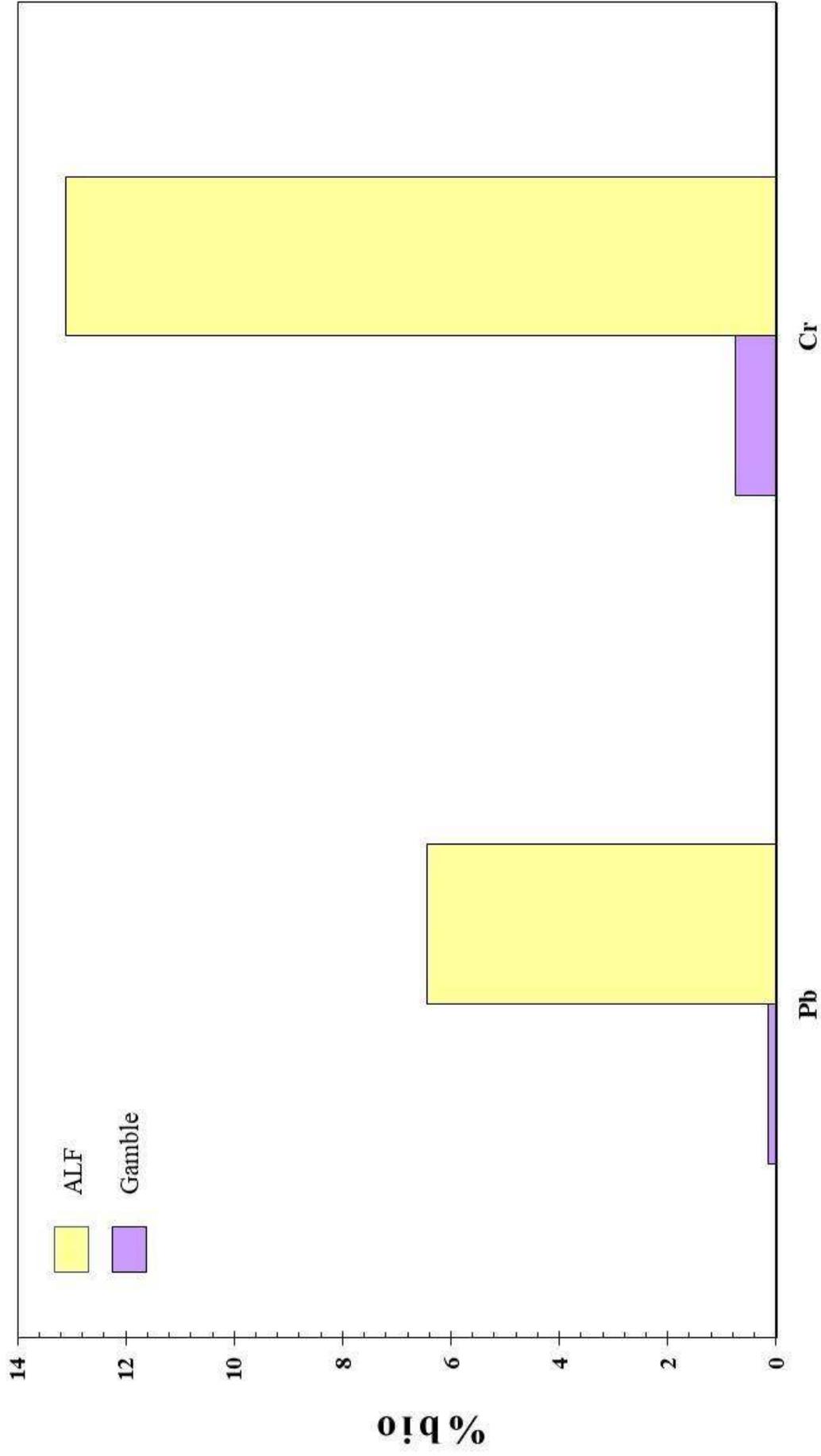


Figura 23. Comparación %Bio de gamble y ALF para Pb y Cr en pinturas.

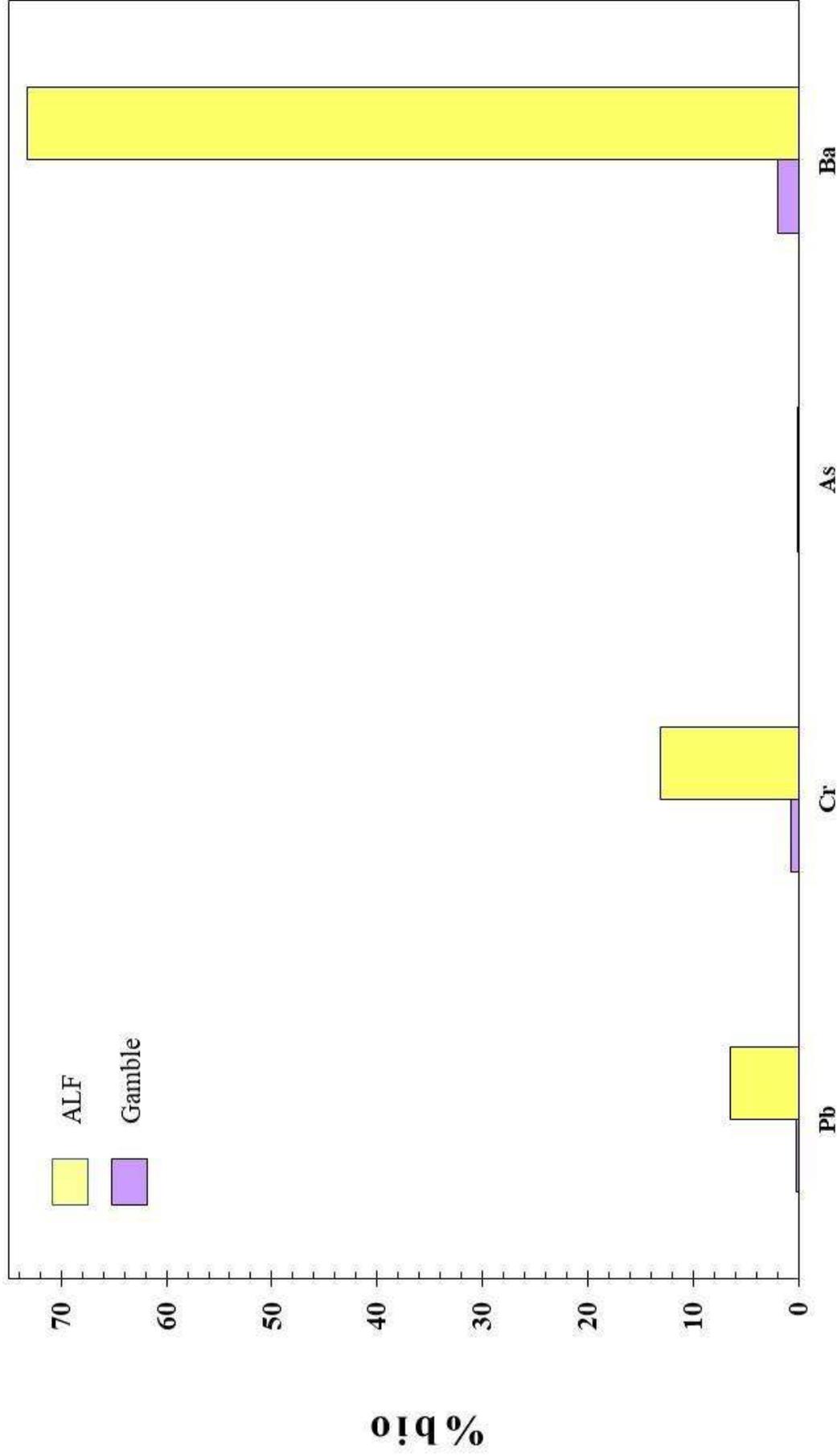


Figura 24. Comparación %Bio de gambler y ALF para Pb, Cr, As y Ba en pinturas.

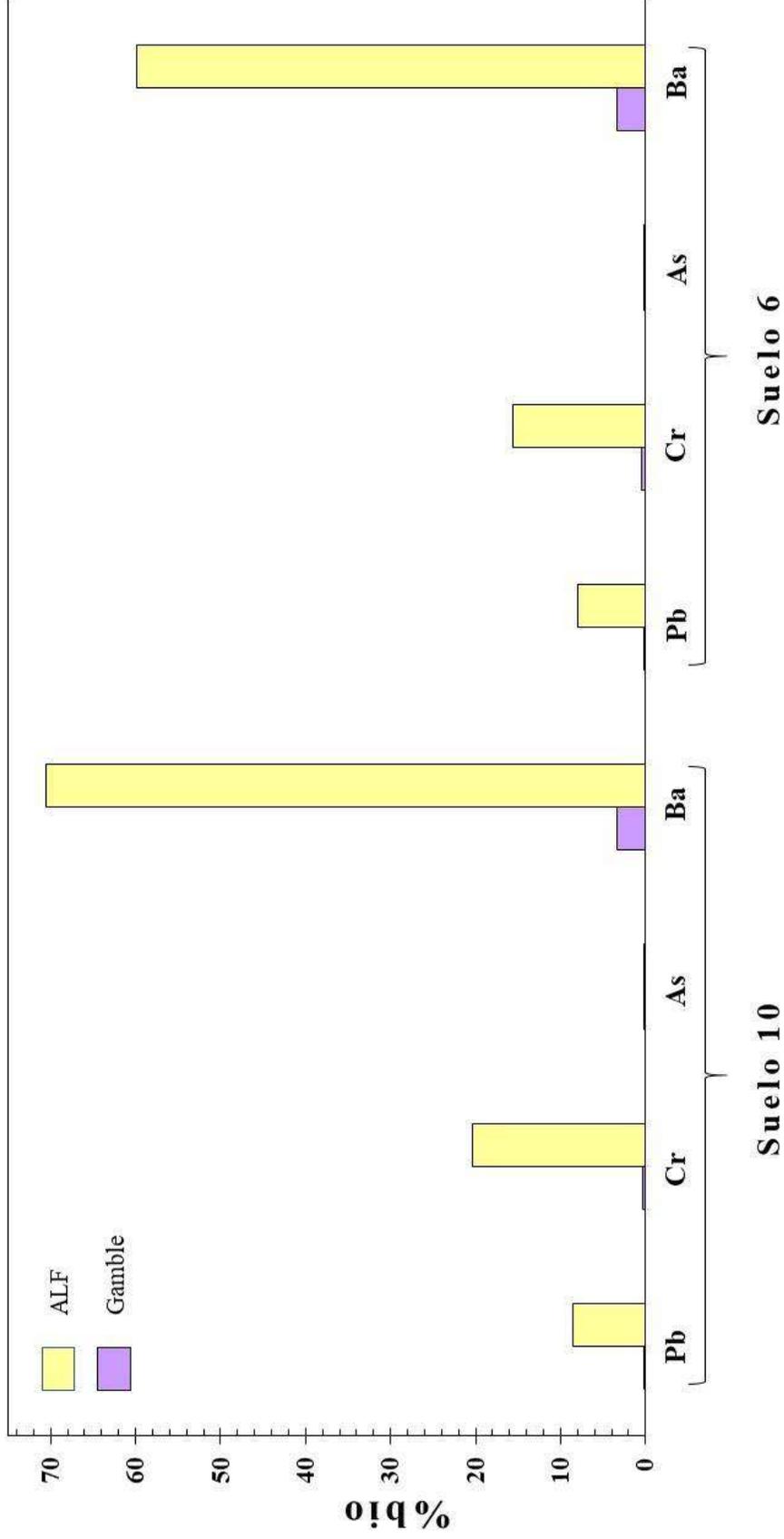


Figura 25. Comparación %Bio de gamble y ALF para Pb, Cr, As y Ba en suelos fortificados.

4.8. Estimación de Pb en sangre

Para la predicción de los niveles de Pb en sangre en un grupo potencial de niños expuestos a fuentes ambientales de plomo se utilizó el modelo biocinético de exposición integral al Pb (IEUBK) desarrollado por la USEPA. La versión utilizada en este estudio fue IEUBKwin1.1 Build 11.

El modelo permite el cálculo del plomo en los niveles sanguíneos a partir de los niveles ambientales de plomo. La fuente de exposición utilizada para este estudio fue el aire, algunos parámetros ya están predeterminados en el modelo, y en el caso de este estudio se utilizó el porcentaje de bioaccesibilidad estimado en este trabajo y la concentración de la pintura de la muestra 14 que para poder ser utilizada en el software se convirtió a una concentración inhalable.

Para obtener la concentración de Pb en aire, se hace de acuerdo a Nriagu (1979), en donde utilizan el PEF (particulate emission factor) que calcula la fracción inhalable de diferentes metales provenientes de distintas matrices. Por defecto, el IEUBK utiliza $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como concentración de plomo en el aire exterior. Este valor predeterminado se reemplaza convirtiendo la concentración de la pintura a una fracción inhalable mediante la división de la concentración de la pintura entre el PEF que da la USEPA (2008), al resultado de este se le suma el valor por defecto del software.

Para este estudio se proponen 7 escenarios los cuales se describen a continuación.

- 1) El primer escenario se utilizaron los datos que propone por default el modelo y los resultados se pueden observar la Tabla 18, donde el %Bio= 32 y la concentración del Pb en el aire fue $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los resultados del nivel en sangre con estos parámetros indican que el rango de Pb para un grupo de niños de 0.5 a 7 años es $3 \mu\text{g}/\text{dL} - 1.90 \mu\text{g}/\text{dL}$, lo que quiere decir que un niño entre menos edad debajo de los 7 años es más susceptible a que los niveles de Pb sean más altos.

Tabla 18. Escenario 1 con datos predeterminados.

Escenario 1	
datos predeterminados	
%Bio 32	
Edad	Sangre ($\mu\text{g}/\text{dL}$)
0.5 a 1	3.00
1 a 2	3.50
2 a 3	3.20
3 a 4	3.00
4 a 5	2.50
5 a 6	2.10
6 a 7	1.90

- 2) Para este caso solo se utilizó el % bio predeterminado, y la concentración del Pb en el aire fue $0.503 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En la Tabla 19 se observan los niveles de sangre que se obtuvieron con los parámetros utilizados y muestra como con el cambio de concentración de Pb en el aire ayuda a que el nivel de Pb aumente.

Tabla 19. Escenario con dato de %bio predeterminado

Escenario 2	
datos predeterminados	
%Bio 32	
Edad	Sangre ($\mu\text{g}/\text{dL}$)
0.5 a 1	3.30
1 a 2	3.80
2 a 3	3.60
3 a 4	3.40
4 a 5	2.80
5 a 6	2.40
6 a 7	2.20

- 3) En el escenario tres se utilizó el porcentaje de bioaccesibilidad del Pb en pinturas de la solución gamble igual a 0.15% y la concentración del Pb en el aire igual a 0.503 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en este caso se utilizaron los parámetros obtenidos en este estudio. Se puede observar en la Tabla 20 que para un grupo de niños de 0.5 a 4 años los niveles de Pb en sangre son un poco más altos que para los niños de 4 a 7 años de edad.

Tabla 20. Escenario 3 utilizando el porcentaje de bioaccesibilidad para la solución gamble.

Escenario 3	
pintura Gamble	
%Bio 0.15	
Edad	Sangre ($\mu\text{g}/\text{dL}$)
0.5 a 1	3.30
1 a 2	3.80
2 a 3	3.50
3 a 4	3.30
4 a 5	2.70
5 a 6	2.30
6 a 7	2.00

- 4) Para el escenario cuatro el dato que se utilizó en el porcentaje de bioaccesibilidad fue el de la solución ALF. En la Tabla 21, se muestra de para el grupo de niños que se ha manejado previamente el total de Pb en sangre, de cual se indica que el Pb en sangre en niños de 0.5 a 4 y de 4 a 6 años no tiene cambio con este parámetro de bioaccesibilidad, por otro lado, el grupo de 6 a 7 años de edad tiene un ligero aumento en la concentración de Pb en sangre.

Tabla 21. Escenario 4 utilizando porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF.

Escenario 4	
pintura	
ALF	
%Bio 6.44	
Edad	Sangre ($\mu\text{g/dL}$)
0.5 a 1	3.30
1 a 2	3.80
2 a 3	3.50
3 a 4	3.30
4 a 5	2.70
5 a 6	2.30
6 a 7	2.10

- 5) En este escenario, se utiliza el %Bio= 8.04 que es el resultado de la fortificación del suelo con la pintura de la muestra 14. No se observa cambio de en la concentración de sangre, tal como se muestra en la Tabla 22.

Tabla 22. Escenario 5 utilizando porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF en muestra S10.

Escenario 5	
S10 ALF	
%Bio 8.04	
Edad	Sangre ($\mu\text{g/dL}$)
0.5 a 1	3.30
1 a 2	3.80
2 a 3	3.50
3 a 4	3.30
4 a 5	2.70
5 a 6	2.30
6 a 7	2.10

- 6) En el escenario 6 se calcula con el porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF + gamble en muestra S6, en este caso, se observa en la Tabla 23 que el Pb en sangre no tiene cambio.

Tabla 23. Escenario 6 utilizando porcentaje de bioaccesibilidad para la solución ALF + gamble en muestra S6.

Escenario 6	
S6 ALF + Gamble	
%Bio 8.67	
Edad	Sangre (µg/dL)
0.5 a 1	3.30
1 a 2	3.80
2 a 3	3.50
3 a 4	3.30
4 a 5	2.70
5 a 6	2.30
6 a 7	2.10

- 7) Como no se observaron cambios utilizando el porcentaje de bioaccesibilidad obtenido de las diferentes muestras en este estudio, se supone uno igual a %Bio= 62, para ver si con una bioaccesibilidad más alta los niveles Pb tenían algún cambio. Como se observa en la Tabla 24, si el porcentaje de bioaccesibilidad fuese más alto, los niveles de Pb cambian.

Tabla 24. Escenario 7 suponiendo un porcentaje de bioaccesibilidad más alto.

Escenario 7	
suposición	
%Bio 62	
Edad	Sangre ($\mu\text{g}/\text{dL}$)
0.5 a 1	3.40
1 a 2	3.90
2 a 3	3.70
3 a 4	3.50
4 a 5	2.90
5 a 6	2.50
6 a 7	2.30

Una vez obtenidos los resultados de los diferentes escenarios con distintos parámetros de porcentaje bioaccesible, se observa que no hay un cambio importante en la predicción de plomo en sangre. Esto se puede deber a que únicamente se está considerando una vía de exposición. Además, el modelo habla del problema por Pb de manera sistémica, es decir, el Pb que llega a suero sanguíneo, no considera el efecto puntual que tiene el elemento en pulmones.

La toxicidad del plomo es un peligro particularmente insidioso con el potencial de causar efectos irreversibles para la salud. Se sabe que interfiere con una serie de funciones corporales y afecta principalmente al sistema nervioso central, hematopoyético, hepático y renal que produce trastornos graves (Kalia and Flora 2005). En comparación con otros sistemas, el sistema nervioso parece ser el objetivo más sensible y principal para la toxicidad inducida por el plomo y los niños son particularmente sensibles a los efectos del plomo y se ha reportado problemas de aprendizaje, de comportamiento y cognitivos (Cory-Slechta 1996). Las acciones neurotóxicas directas del plomo incluyen la apoptosis, influencias en el almacenamiento de células neurotransmisoras, modificaciones endoteliales cerebrovasculares y astrogliya y oligodendroglia. Si bien todos los efectos tóxicos del plomo no están unidos por un solo mecanismo, la capacidad del plomo para sustituir el calcio y probablemente el zinc es un factor común a muchas de sus acciones tóxicas (Bressler y Goldstein 1991).

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

5. Conclusiones

- En el análisis de los suelos podemos concluir que un suelo se considera contaminado con elementos tóxicos cuando las concentraciones totales superan las concentraciones de fondo o las concentraciones de referencia reportados por las autoridades ambientales. En efecto, en el caso de este estudio los suelos se encuentran aparentemente no contaminados.
- De este modo, los elementos de interés para este estudio fueron Pb, Cr, As, Zn, Cu, Fe, Ti, Mn, Ca, Rb, Sr y Th. Estos elementos han sido clasificados en tres grupos: Urbanos (Pb, Cu) Naturales (Mn, Sr, Th) y Mixtos (As, Ca, Fe, Rb) (De Miguel *et al.*, 1997; K. Ljung *et al.*, 2006).
- Los datos de la geoquímica muestran una clara evidencia que en Hermosillo se usan pigmentos a base de Pb en parques, debido a que se encuentra en 15 parques de los 19 muestreados.
- El análisis estadístico indica que las variables se agrupan en tres grupos principales: (i) La primera es de Pb-Cr-As-Fe, (ii) la asociación del Ba-S, (iii) Ti, que presentan las variaciones en tres tipos de pintura generales. Una con mayor contenido de crocoíta (i), otra con importante cantidad de barita (ii) y otro grupo con gran cantidad de rutilo (iii).
- El análisis mineralógico por DRX muestra la presencia del mineral crocoíta y otras fases minerales como anatasa (TiO₂), rutilo (TiO₂), sulfato de calcio (CaSO₄) y barita (BaSO₄). Por otro lado, en el análisis raman nos indica que las muestras analizadas arrojan en el espectro el pico típico de la crocoíta.
- Las partículas observadas en el análisis SEM son de tamaños de cristales menores a 1 µm, lo que representa un riesgo a la salud por su capacidad de penetración a la parte más profunda del sistema respiratorio (alveolos).

- La hipótesis de este estudio fue que existen metales bioaccesibles en pulmón, derivados de la exposición a pigmentos minerales en parques de Hermosillo, Sonora. Y se observó al Ba, Cr, Pb y As como elementos que se liberan de su matriz proveniente de pinturas de parques. Por lo tanto, se concluye con la comprobación de la hipótesis de este estudio.
- En cuanto al experimento de bioaccesibilidad, debido a que ALF tiene un pH ácido y favorece a la solubilidad de los elementos, esto indica la mayor liberación de elementos se da en la solución ALF (parte profunda del pulmón), en comparación a la solución Gamble.
- El tamaño de las partículas y la mineralogía juegan un papel muy importante en este estudio ya que los elementos que se liberan son bioaccesibles y las partículas que se liberan son de tamaños menores a 0.2 μm .
- El modelo IEUBK, predice las concentraciones de Pb en sangre e indica que para los parámetros dados por este estudio son niveles bajos ya que la OMS indica que no hay un nivel seguro de Pb, sin embargo, solo se evaluó una vía de exposición lo que puede implicar que sea la razón por la cual la simulación del estudio arroje niveles muy bajos de Pb en sangre.
- Finalmente, este estudio cumplió con los objetivos planteados, tanto el general como los particulares.

5.1. Recomendaciones

- Se recomienda la sustitución de las pinturas a base de plomo.
- Mantener monitoreos ambientales para evitar una futura contaminación alarmante de Pb en el ambiente.
- Control de la exposición. Se deben medir las concentraciones ambientales constantemente y se sugiere realizar estudios biológicos de plomo en niños.
- Prevenir la inhalación de Pb. La forma más eficaz es sustituir los compuestos de plomo por sustancias menos tóxicas o no tóxicas.
- Realizar más pruebas de bioaccesibilidad con más duración de tiempo y ver sus efectos en periodos más largos de incubación.

6. Bibliografía

Abel, A.G., 2000. Pigments for paint. In: Lambourne, R., Strivens, T.A. (Eds.), *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 91–165.

Al-Khashman, O. A. (2004). Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. *Atmospheric environment*, 38(39), 6803-6812.

Al-Khashman, O. A. (2007). The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan. *Environmental geochemistry and health*, 29(3), 197-207.

Atsdr.cdc.gov. (2019). Resumen de Salud Pública: Bario (Barium) | PHS | ATSDR. [online] Available at: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs24.html [Accessed 20 Sep. 2019].

Atsdr.cdc.gov. (2019). Resumen de Salud Pública: Bario (Barium) | PHS | ATSDR. [online] Available at: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs24.html [Accessed 20 Sep. 2019].

Atsdr.cdc.gov. (2019). Resumen de Salud Pública: Bario (Barium) | PHS | ATSDR. [online] Available at: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs24.html [Accessed 20 Sep. 2019].

Banerjee, A. D. (2003). Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*, 123(1), 95-105.

Barbieri, M. (2016). The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J Geol Geophys*, 5(237), 2. doi:10.4172/2381-8719.1000237.

Bates S., Zografí G., Engers D., Morris K., Crowley K., Newman A., 2006, Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns, *Pharmaceutical Research*, 23, 2333-2349 (16 p).

Bergman, P., & Berman, S. J. (2018). *The criminal law handbook: Know your rights, survive the system*. Nolo.

Boisa, N., Elom, N., Dean, J. R., Deary, M. E., Bird, G., & Entwistle, J. A. (2014). Development and application of an inhalation bioaccessibility method (IBM) for lead in the PM 10 size fraction of soil. *Environment international*, 70, 132-142.

Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press.

Bressler, J. P., & Goldstein, G. W. (1991). Mechanisms of lead neurotoxicity. *Biochemical Pharmacology*, 41(4), 479–484. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(91\)90617-E](https://doi.org/10.1016/0006-2952(91)90617-E)

Broadway, A., Cave, M. R., Wragg, J., Fordyce, F. M., Bewley, R. J., Graham, M. C., ... & Farmer, J. G. (2010). Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 409(2), 267-277.

Brown, J. S., Gordon, T., Price, O., & Asgharian, B. (2013). Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Particle and fibre toxicology*, 10(1), 12.

Caboche, J., Denys, S., Feidt, C., Delalain, P., Tack, K., & Rychen, G. (2010). Modelling Pb bioaccessibility in soils contaminated by mining and smelting activities. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(10), 1264-1274.

Caboche J, Esperanza P, Bruno M, Alleman LY (2011) Development of an *in-vitro* method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. *J Environ Monitor* 13:621–630.

Chen, Y. W., Belzile, N. and Gunn, J. M. (2001). Antagonistic effects of selenium on mercury assimilation by fish population at Sunbery metal smelter. *Limnol Oceanology* 46; 1814-1818.

Colombo, C., Monhemius, A. J., Plant, J. A., 2008. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. *EcoToxicol. Environ. Safety* 71, 722–730.

Composition of paints [SubsTech]. (2018). Retrieved from http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=composition_of_paints

Consumer Product Safety Commission, 1996. Recommendations for Identifying and Controlling Lead Paint on Public Playground Equipment. US CPSC, Washington.

Cory-Slechta, D. A. (1996). Legacy of lead exposure: Consequences for the central nervous system. *Otolaryngology - Head and Neck Surgery*, 114(2), 224–226. [https://doi.org/10.1016/S0194-5998\(96\)70171-7](https://doi.org/10.1016/S0194-5998(96)70171-7)

Coufalík, P., Mikuška, P., Matoušek, T., & Večeřa, Z. (2016). Determination of the bioaccessible fraction of metals in urban aerosol using simulated lung fluids. *Atmospheric environment*, 140, 469-475.

Dean JR, Nwabueze IE, Entwistle JA. (2017) Use of simulated epithelial lung fluid in assessing the human health risk of Pb in urban street dust. *Science of the Total Environment* 579: 387-395. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.085>

De Miguel E., Llamas J.P., Chacon E. *et al.* (1997). Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust. Unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment* 31, 2733- 2740.

Del Rio-Salas, R., Ruiz, J., De la O-Villanueva, M., Valencia-Moreno, M., Moreno-Rodríguez, V., Gómez-Alvarez, A., ... & Meza-Figueroa, D. (2012). Tracing geogenic and anthropogenic sources in urban dusts: insights from lead isotopes. *Atmospheric environment*, 60, 202-210.

Delgado S., 2006, Una aplicación del análisis de componentes principales categóricas para determinar el posicionamiento de espol en el contexto de los estudiantes de 3er año de bachillerato, tesis de grado, Ingeniera En Estadística Informática del Instituto de Ciencias Matemáticas, Escuela Superior Politécnica Del Litoral, 311 p.

Dennis, N.A., Blauer, M.H., Kent, J.E., 1982. Dissolution fractions and half-times of single source yellowcake in simulated lung fluids. *Health Phys.* 42, 469–477.

Doerner, M., (1977), *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. 1st ed. Barcelona: Reverté.

Drysdale, M., Bjorklund, K. L., Jamieson, H. E., Weinstein, P., Cook, A., & Watkins, R. T. (2012). Evaluating the respiratory bioaccessibility of nickel in soil through the use of a simulated lung fluid. *Environmental geochemistry and health*, 34(2), 279-288.

Flhor J.K., (1997), X-Ray Powder Diffraction handout. U.S. Geological Survey (USGS),. Handout information. <<https://pubs.usgs.gov/info-handout/diffraction/html/>>, consulta: 20/02/18.

Gamble, J. L. (1947). *Chemical anatomy, physiology and pathology of extracellular fluid: a lecture syllabus*. Harvard University Press.

García-Rico, L., Meza-Figueroa, D., Gandolfi, A. J., Del Río-Salas, R., Romero, F. M., & Meza-Montenegro, M. M. (2016). Dust–Metal Sources in an Urbanized Arid Zone: Implications for Health-Risk Assessments. *Archives of Environmental Contamination and Tgeisoxicology*, 70(3), 522-533.

Geiser, M., Kreyling, W.G., (2010). Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles. Part. *Fibre Toxicol.* 7, 1–17.

Goudie, A. S. (2014). Desert dust and human health disorders. *Environment international*, 63, 101-113.

González-Sandoval, J., (2005), *Carta Geohidrológica de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México.*, Hermosillo, Sonora, Universidad de Sonora, División de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Geología, Tesis profesional de Maestría en Ciencias-Geología.

Gottesfeld, P., Pokhrel, D., & Pokhrel, A. K. (2014). Lead in new paints in Nepal. *Environmental research*, 132, 70-75.

Guía de evaluación ambiental del sitio (ESA) (2009).

Guney, M., Bourges, C. M. J., Chapuis, R. P., & Zagury, G. J. (2017). Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (< 20µm) from contaminated soils and mine tailings. *Science of The Total Environment*, 579, 378-386.

Guney, M., Chapuis, R. P., & Zagury, G. J. (2016). Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 24422-24434.

Heaton, N., (1940), *Outlines of paint technology*. London: Charles Griffin and Company, Limited.

Hernández-Valdez L. (2017). Diagnóstico de presencia del mineral Crocoita en pinturas amarillas de parques de la ciudad Hermosillo, Sonora, México. Tesis profesional del programa de Licenciatura en Geología, Universidad de Sonora, División de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Geología, 70 p.

Hernández-Pellón A, Nischkauer W, Limbeck A, Fernández-Olmo I. (2018) Metal(oid) bioaccessibility and inhalation risk assessment: A comparison between an urban and an industrial area. *Environmental Research* 165:140-149. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.04.014>

Ibañez-del Rivero C. (2017). Estudio geoquímico y morfológico del polvo urbano en la ciudad de Hermosillo, Sonora, México para identificar fuentes geogénicas y/o antropogénicas. Tesis de grado del Programa de Maestría en Ciencias Geología, Universidad de Sonora, División de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Geología, 121 p.

INEGI, I. (2018). Guía para la interpretación de cartografía edafológica. [online] inegi.org.mx. Available at: <https://www.inegi.org.mx/temas/edafologia/> [Accessed 7 Feb. 2018].

Jaffar, S. T. A., Luo, F., Ye, R., Younas, H., Hu, X. F., & Chen, L. Z. (2017). The Extent of Heavy Metal Pollution and Their Potential Health Risk in Topsoils of the Massively Urbanized District of Shanghai. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 73(3), 362-376.

Jeffs, R.A., Jones, W., 1999, Additives for paint. In: *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. Lambourne, R., Stiven, T.A. (Eds.), Woodhead Publishing, Cambridge, England.

Kalia, K., & Flora, S. J. S. (2005). Strategies for safe and effective therapeutic measures for chronic arsenic and lead poisoning. *Journal of Occupational Health*, 47(1), 1–21. <https://doi.org/10.1539/joh.47.1>

Keune, K., Mass, J., Meirer, F., Pottasch, C., van Loon, A., Hull, A., ... & Mehta, A. (2015). Tracking the transformation and transport of arsenic sulfide pigments in paints: synchrotron-based X-ray micro-analyses. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 30(3), 813-827.

Khairy, M. A., Barakat, A. O., Mostafa, A. R., & Wade, T. L. (2011). Multielement determination by flame atomic absorption of road dust samples in Delta Region, Egypt. *Microchemical Journal*, 97(2), 234-242.

Lin, G.Z., Peng, R.F., Chen, Q., Wu, Z.G., Du, L., 2009, Lead in housing paints: an exposure source still not taken seriously for children lead poisoning. *Environ. Res.* 109.

Ljung K. (2006). Metal in urban playground soils. Distribution and Bioaccessibility. Doctoral Thesis. Swedish University of Agricultural Science.

Lu, X., Li, L. Y., Wang, L., Lei, K., Huang, J., & Zhai, Y. (2009). Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji, China. *Atmospheric Environment*, 43(15), 2489-2496.

Lu, C. A., Zhang, J. F., Jiang, H. M., Yang, J. C., Zhang, J. T., Wang, J. Z., & Shan, H. X. (2010). Assessment of soil contamination with Cd, Pb and Zn and source identification in the area around the Huludao Zinc Plant. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1), 743-748.

Luo X, Zhao Z, Xie J, Luo J, Chen Y, Li H, Jin L. (2019) Pulmonary bioaccessibility of trace metals in PM2.5 from different megacities simulated by lung fluid extraction and DGT method. *Chemosphere* 218: 915-921. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.079>

Marques, M.R.C., Loebenberg, R., Almukainzi, M., (2011). Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing. *Dissolution Technol.* 18, 15–28.

Martinez, L., (2000), Unusually high lead and chrome contents of paints in Mexico. *Mater. Technol.*

Mass, J., Opila, R., Buckley, B., Cotte, M., Church, J. and Mehta, A., (2012), The photodegradation of cadmium yellow paints in Henri Matisse's *Le Bonheur de vivre* (1905–1906). *Applied Physics A*, 111(1), 59-68.

Mathee, A., Singh, E., Mogotsi, M., Timothy, G., Maduka, B., Olivier, J., Ing, D., 2009, Leadbased paint on playground equipment in public children's parks in Johannesburg, Tshwane and Ekurhuleni. *South African Medical Research Johannesburg* 99.

Mbengue, S., Alleman, L. Y., & Flament, P. (2015). Bioaccessibility of trace elements in fine and ultrafine atmospheric particles in an industrial environment. *Environmental geochemistry and health*, 37(5), 875-889.

Meza-Figueroa, D., González-Grijalva, B., Del Río-Salas, R., Coimbra, R., Ochoa-Landin, L., & Moreno-Rodríguez, V. (2016). Traffic signatures in suspended dust at pedestrian levels in semiarid zones: Implications for human exposure. *Atmospheric Environment*, 138, 4-14.

Meza-Figueroa, D., De la O-Villanueva, M., & De la Parra, M. L. (2007). Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México. *Atmospheric Environment*, 41(2), 276-288.

Meza-Figueroa, D., González-Grijalva, B., Romero, F., Ruiz, J., Pedroza-Montero, M., Rivero, C. I., ... & Navarro-Espinoza, S. (2018). Source apportionment and environmental fate of lead chromates in atmospheric dust in arid environments. *The Science of the total environment*, 630, 1596-1607.

Mielke, H.W., Gonzales, C., (2008), Mercury (Hg) and lead (Pb) in interior and exterior New Orleans house Paint films. *Chemosphere* 72.

Mielke, H.W. y Zahran S., (2012), The urban rise and fall of air lead (Pb) and the latent surge and retreat of societal violence. *Environment International* 43, p. 48-55.

Midander, K., Pan, J., Wallinder, I.O., Leygraf, C., 2007. Metal release from stainless Steel particles *in-vitro* -influence of particle size. J. Environ. Monit. 9, 74–81.

Monico, L., Janssens, K., Cotte, M., Sorace, L., Vanmeert, F., Brunetti, B.G., Miliani, C., 2016. Chromium speciation methods and infrared spectroscopy for studying the chemical reactivity of lead chromate-based pigments in oil medium. Microchem. J. 124: 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.028>.

Moreno-Rodríguez, V., Del Rio-Salas, R., Adams, D. K., Ochoa-Landin, L., Zepeda, J., Gómez-Alvarez, A., ... & Meza-Figueroa, D. (2015). Historical trends and sources of TSP in a Sonoran desert city: Can the North America Monsoon enhance dust emissions?. Atmospheric Environment, 110, 111-121.

Morman, S.A., Plumlee, G.S., (2013). The role of airborne mineral dusts in human disease. Aeolian Res. 9, 203–212.

Moss, O.R., (1979). Simulants of lung interstitial fluid. Health Phys. 36, 447–448.

Mukhtar, A., Limbeck, A., (2013). Comparison of the extraction efficiencies of different leaching agents for reliable assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter. Paper Read at E3S Web of Conferences.

Mukhtar, A., Limbeck, A., (2013). Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: a review. Anal. Chim. Acta 774, 11–25.

Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. Geojournal, 2, 108-118.

Newman L. S. (2001) Clinical pulmonary toxicology. In Clinical Environmental Health and Exposures, 2nd edn. (eds. J. B. Sullivan, Jr. and G. Krieger). Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia, pp. 206–223.

NMX-AA-132-SCFI-2006, Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra, 32p.

NOM-003-SSA1-2006, Salud ambiental. requisitos sanitarios que debe satisfacer el etiquetado de pinturas, tintas, barnices, lacas y esmaltes PREFACIO.

Nriagu, J. O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279(5712), 409.

Oller, A.R., Cappellini, D., Henderson, R.G., Bates, H.K., (2009). Comparison of nickel release in solutions used for the identification of water-soluble nickel exposures and in synthetic lung fluids. *J. Environ. Monit.* 11 (4), 823–829.

Pelfrêne, A., Cave, M., Wragg, J., & Douay, F. (2017). In vitro investigations of human bioaccessibility from reference materials using simulated lung fluids. *International journal of environmental research and public health*, 14(2), 112.

Pelfrene A, Douay F. (2018) Assessment of oral and lung bioaccessibility of Cd and Pb from smelter-impacted dust. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 3718-3730. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0760-1>

Piorek, S., (2005), Portable X-Ray Fluorescence Analyzer for the First Level Screening of Materials for Prohibited Substances, International Conference on Asian Green Electronics.

Plumlee, G., Ziegler, T., (2005). Soils, and other earth materials. *Environ. Geochem.* 9, 263.

Potts, PJ., Williams-Thorpe, O., Webb, PC., (1997), The bulk analysis of silicate rocks by portable X-ray fluorescence: effect of sample mineralogy in relation to the size of the excited volume. *Geostandards Newsletter* 21.

Prospero, J., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S., Gill, T., (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the nimbus 7 toms absorbing aerosol product, *Reviews of Geophysics*.

Rodríguez-Castañeda, J. L. (1981). Notas sobre la geología del área de Hermosillo. *Sonora. Rev. Instituto Geol*, 5, 30-36.

Rouillon, M., & Taylor, M. P. (2016). Canfield portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research. *Environmental Pollution*, 214, 255-264.

Smith E. and Dent G. 2005 “Modern Raman Spectroscopy – A practical approach” John Wiley & Sons England.

Steckel, L.M., West, C.M., 1966. Characterization of Y-12 Uranium Process Materials Correlated With In Vivo Experience. Union Carbide Corp., Oak Ridge, Tenn. Y-12 Plant.

Stefaniak, A.B., Guilmette, R.A., Day, G.A., Hoover, M.D., Breysse, P.N., Scripsick, R.C., (2005). Characterization of phagolysosomal simulant fluid for study of beryllium aerosol particle dissolution. *Toxicol. in Vitro* 19, 123–134.

Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D., & Brock, T. (2003). Bioaccessibility testing of cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(4), 675-680.

Takaoka, M., Yoshinaga, J. and Tanaka, A., (2006), Influence of paint chips on lead concentration in the soil of public playgrounds in Tokyo. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(3), p.393.

Tang ZJ, Hu X, Qiao JQ, Lian HZ. (2018) Size Distribution, Bioaccessibility and Health Risks of Indoor/Outdoor Airborne Toxic Elements Collected from School Office Room. *Atmosphere* 9 (340) doi:10.3390/atmos9090340

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution.

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265.

Thakur, M., Deb, M. K., Imai, S., Suzuki, Y., Ueki, K., & Hasegawa, A. (2004). Load of heavy metals in the airborne dust particulates of an urban city of central India. *Environmental monitoring and assessment*, 95(1-3), 257-268.

Turner, A., Kearl, E. R., & Solman, K. R. (2016). Lead and other toxic metals in playground paints from South West England. *Science of the Total Environment*, 544, 460-466.

Tykot, R. H. (2016). Using nondestructive portable X-ray fluorescence spectrometers on stone, ceramics, metals, and other materials in museums: advantages and limitations. *Applied spectroscopy*, 70(1), 42-56. DOI: 10.1177/0003702815616745.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). Reference dose (RfD): description and use in health risk assessments. Background Document 1A. Integrated risk information system (IRIS); 1993.

USEPA (1994) Guidance Manual for the Integrated Exposure Uptake Biokinetic Model for Lead in Children. Technical Review Workgroup for Lead. Office of Emergency and Remedial Response. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, N.C., 1994.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). Risk assessment guidance for superfund, Vol.1:Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1-89/002. Washington, D.C.: Office of Solid Waste and Emergency Response; 1989.

US EPA, 2001. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III – Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment. US Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA 540-R-02-002.

USEPA, 2007. Method 6200. Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. United States Environmental Protection Agency.

Valido IH, Padoan E, Moreno T, Querol X, Font O, Amato F. (2018) Physico-chemical characterization of playground sand dust, inhalable and bioaccessible fractions. *Chemosphere* 190: 454-462. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.101>

Walraven, N., Bakker, M., van Os, B.J.H., Klaver, G.T., Middelburg, J.J., Davies, G.R., (2015). Factors controlling the oral bioaccessibility of anthropogenic Pb in polluted soils. *Sci. Total Environ.* 506–507, 149–163.

White, K., Detherage, T., Verellen, M., Tully, J., Krekeler, M.P., (2014). An investigation of lead chromate (crocoite-PbCrO₄) and other inorganic pigments in aged traffic paint samples from Hamilton, Ohio: implications for lead in the environment. *Environ. Earth Sci.* 71:3517–3528. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2741-0>.

Who.int. (2019). Arsénico. [online] Available at: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> [Accessed 20 Sep. 2019].

Who.int. (2019). Intoxicación por plomo y salud. [online] Available at: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> [Accessed 20 Sep. 2019].

Wiseman, C.L.S., Zereini, F., (2014). Characterizing metal (loid) solubility in airborne PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids. *Atmos. Environ.* 89, 282–289.

Isric.org. (2014). World Reference Base for Soil Resources (WRB) | ISRIC. [online] Available at: <https://www.isric.org/explore/wrb> [Accessed 21 Sep. 2014].

Wragg, J., Cave, M.R., (2003). *In-vitro* Methods for the Measurement of the Oral Bioaccessibility of Selected Metals and Metalloids in Soils: A Critical Review. Environ Agency.

Zereini, F., Wiseman, C.L.S., Püttmann, W., (2012). In vitro investigations of platinum, palladium, and rhodium mobility in urban airborne particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁) using simulated lung fluids. *Environ. Sci. Technol.* 46, 10326–10333.

Zoitos, B. K., De Meringo, A., Rouyer, E., Bauer, S. T. J., Law, B., Boymel, P. M., & Perander, M. (1997). In vitro measurement of fiber dissolution rate relevant to biopersistence at neutral pH: An interlaboratory round robin. *Inhalation toxicology*, 9(6), 525-540.