



Análisis de riesgo para metales pesados en partículas PM₁₀ en dos sitios de Campeche

M. G. Vargas-Canto^{1,*}, A. A. Espinosa-Guzmán², J. G. Cerón-Bretón³,
A. Zavala de la Rosa³, E. O. Amaro-Amaro³

¹Tecnológico Nacional de México, Campeche, Departamento de Química y Bioquímica,
Carretera Campeche- Escárcega, Km 9 C.P. 24500, Lerma, Campeche, México

²CONACyT-Universidad Autónoma de Campeche, Centro de Investigación en Corrosión, Laboratorio
de Monitoreo Ambiental. Av. Héroe de Nacozari #480. C.P.24070., Campeche, Campeche, México

³Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Química, Calle 56 núm. 4, Esquina Avenida
Concordia, Col. Benito Juárez, C.P. 24180, Ciudad del Carmen, Campeche, México

*maria.vc@campeche.tecnm.mx

Resumen

Se determinaron concentraciones de metales pesados en partículas PM₁₀ en dos sitios Campeche, durante la temporada de lluvias 2022. El material fue recolectado durante 24 horas en muestreadores tipo minivol (Airmetrics®) conforme a la NOM-035-SEMARNAT-1993. Las concentraciones de Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn y Zn se determinaron empleando un espectrofotómetro de absorción atómica, Thermo Scientific™ iCE 3000™. La abundancia relativa de metales en PM₁₀ en el sitio 1 fue de: Fe (1.273 mg/m³) > Zn (0.374 mg/m³) > Mn (0.256mg/m³) >Co (0.181 mg/m³) > Cu (0.148 mg/m³) > Cd (0.033 mg/m³). En el sitio 2: Fe (2.214 mg/m³) > Mn (0.413 mg/m³) > Zn (0.218 mg/m³) > Cu (0.128 mg/m³) > Co (0.116 mg/m³) > Cd (0.024mg/m³). La presencia de Cd, Co y Cu, sugiere origen emisiones vehiculares y procesos de combustión. El análisis de riesgo reveló que Co puede constituir riesgo de desarrollar cáncer.

Palabras claves: PM₁₀, Metales pesados, calidad del aire, contaminación atmosférica, Campeche.

Abstract

The levels of heavy metals in PM₁₀ particles were determined at two Campeche sites during the 2022 rainy season. The material was collected during 24 hours in minivol samplers (Airmetrics®) according to NOM-035-SEMARNAT-1993. The concentrations of Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn were determined using an atomic absorption spectrophotometer, Thermo Scientific™ iCE 3000™. The relative abundance of metals in PM₁₀ at site 1 was: Fe (1.273 mg/m³) > Zn (0.374 mg/m³) > Mn (0.256mg/m³) >Co (0.181 mg/m³) > Cu (0.148 mg/m³) > Cd (0.033 mg/m³). At site 2: Fe (2.214 mg/m³) > Mn (0.413 mg/m³) > Zn (0.218 mg/m³) > Cu (0.128 mg/m³) > Co (0.116 mg/m³) > Cd (0.024mg/m³). The presence of Cd, Co and Cu suggests the origin of vehicular emissions and combustion processes. The risk analysis revealed that Co may constitute a risk of developing cancer.

Keywords: PM₁₀, Heavy Metals, Air Quality, Air pollution, Campeche.



1. Introducción

El crecimiento urbano y el desarrollo industrial han dado como consecuencia la degradación de la calidad del aire con los subsecuentes efectos en la salud de la población y daños a ecosistemas y materiales, así como el calentamiento global. A pesar de la relevancia de este tema, en el sureste de México existe poca información sobre niveles de partículas suspendidas (PM_{10}) y su composición química en particular de metales pesados. En las principales ciudades de la península de Yucatán, no se registra de manera continua información sobre la calidad del aire (partículas atmosféricas). Así mismo, la ciudad de San Francisco de Campeche (SFC) se ve afectada por un fenómeno ambiental a escala regional: la quema tradicional de terrenos para la preparación de cultivos y numerosos incendios forestales que se presentan de manera característica durante los periodos de estiaje [1], además en la última década la ciudad ha incrementado su población en un 17.3%, lo cual ha derivado en una mayor demanda de servicios y un incremento en el parque vehicular [2]. Por otro lado, en el poblado de Lerma se encuentra una Termoeléctrica de la CFE y a un costado el campus del Instituto Tecnológico de Campeche.

La calidad del aire en áreas urbanas depende de las emisiones de contaminantes, condiciones meteorológicas y geográficas, la radiación solar y parámetros de deposición y dispersión [3]. Como resultado de actividades antropogénicas tales como industrias, tráfico vehicular, quema de biomasa, fuentes de área, etc., la calidad del aire se ve degradada a partir de la emisión de contaminantes gaseosos, dentro de los cuales se encuentran los denominados Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y las partículas atmosféricas.

Entre los contaminantes atmosféricos que cada vez se presta más atención son las partículas atmosféricas. En los últimos años, las partículas atmosféricas (PM_{10} y $PM_{2.5}$) han llamado la atención debido a los efectos adversos que genera en la salud humana y han sido asociadas a un incremento de problemas respiratorios en zonas urbanas altamente contaminadas y que se asocia a mayores tasas de morbilidad y mortalidad [4].

La composición de las partículas atmosféricas es muy diversa y la mayoría de los estudios apuntan que el mayor impacto en la salud viene causado por las partículas de carbono elemental (CE), compuestos orgánicos (CO), especialmente hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), sulfatos, nitratos y metales como: As, Cd, Fe, Zn, Cr, Cu, Al, V, Ni y Pb. [5]

Dado lo anterior, resulta necesario estudiar la composición y evolución de las partículas atmosféricas, para identificar fuentes de emisión que las producen. En este sentido, las particulares características climático-ambientales y geográficas de la ciudad, así como su incipiente nivel de desarrollo favorecen la realización de estudios tempranos sobre calidad de aire, en especial sobre la evaluación de partículas atmosféricas, su composición química y tendencias, lo que resulta ideal para el desarrollo de programas de gestión de la calidad del aire e implementación de sistemas de información hacia la población.

No obstante, su importancia desde el punto de vista de salud y por el papel que juegan en la química de la tropósfera y en la formación de compuestos secundarios. Por lo anterior se requiere hacer mediciones de estos compuestos en aire ambiente de áreas urbanas y conocer su distribución espacial y temporal. El presente trabajo tiene por objeto conocer los niveles de PM_{10} en aire ambiente en dos sitios en el estado de Campeche, conocer su relación con la meteorología prevaleciente, así como el riesgo a la salud que representan estos compuestos para la salud de la población en el sitio de estudio.



2. Teoría

2.1 Riesgo carcinogénico de metales traza en PM_{10}

La evaluación cuantitativa del riesgo de cáncer (RC) se realizó para adultos y niños que viven en el municipio de San Francisco de Campeche, Campeche. En este estudio, solo se consideraron para la evaluación del escenario de riesgo a Cd y Co, debido que, de los metales que serán analizados, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) solo considera a estos metales como cancerígenos.

La exposición se expresa en términos de una dosis diaria promedio de por vida (LADD) que permite determinar el correspondiente Riesgo de Cáncer (CR) de los metales, considerando dos grupos, representados por adultos y niños. La LADD (Ecuación 1) es la cantidad de ingesta por kg de peso corporal por día de una sustancia química sospechosa que puede tener efectos adversos para la salud cuando se absorbe en el cuerpo durante un prolongado período de tiempo [6].

$$LADD = E \times C \quad (1)$$

$$E = IR \times ET \times EF \times ED / (BW \times AT \times 365 \text{ días/año}) \quad (2)$$

Donde LADD se determinó a través de la combinación de la concentración (C) de metales en PM_{10} , es decir asumido como el mismo en el punto de exposición ($mg \cdot m^{-3}$) y E ($mg \cdot Kg^{-1} \cdot día^{-1}$). E se obtiene siguiendo la Ecuación (2) donde:

IR ($m^3 \cdot h^{-1}$) es la tasa de inhalación de aire, ET es la exposición ($24 \text{ h} \cdot día^{-1}$), EF es la frecuencia de exposición ($350 \text{ días} \cdot años^{-1}$), ED (años) es la duración de la exposición (para la ED se usa el supuesto más conservador, que la duración de la exposición es igual a la esperanza de vida), BW (Kg) es el peso corporal, ATc (años) es el tiempo promedio para carcinógenos y ATn (años) es el tiempo promedio para los no carcinógenos [6]. Los parámetros utilizados en la ecuación (2), se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Lista de parámetros utilizados para el cálculo de la exposición específica [6].

Parámetro	Acrónimo	Unidad de Medida	Valor numérico	
			Adultos	Niños
Tasa de Inhalación	IR	m^3/h	0.9	0.7
Peso Corporal	BW	Kg	70	15
Tiempo de Exposición	ET	h/día	24	24
Frecuencia de Exposición	EF	día/año	350	350
Duración de Exposición	ED	Años	24	6
Vida Promedio para cancerígenos	*ATc	Días	25550*	25550*
Vida Promedio para no cancerígenos	**Atn	Días	210240**	210240**

$$*ATc = 70 \times 365 \text{ días} \cdot año^{-1}; \quad **Atn = ED \times 365 \text{ días} \cdot año^{-1}$$

CR representa la mayor probabilidad de aparición de enfermedades tumorales por encima del promedio general debido al impacto de compuestos sospechosos de tener efectos cancerígenos (Riesgo de Cáncer).



CR para productos químicos cancerígenos considera el intervalo de riesgo de 10^{-4} (El riesgo de desarrollar cáncer durante toda la vida humana es de 1 en 10,000) a 10^{-6} (El riesgo de desarrollar cáncer a lo largo de la vida humana es de 1 en 1, 000,000). Los valores inferiores a 10^{-6} para los productos químicos individuales y las vías determinan riesgos de cáncer insignificantes. En general, no se tolera un riesgo acumulado de cáncer que exceda 10^{-4} y el valor máximo aceptable es de 10^{-5} .

Para los metales cancerígenos que fueron analizados en este estudio (Co y Cd), se determinó el riesgo de cáncer (CR) según se informa en la ecuación (3) [6,7].

$$CR=LADD \times CSF \tag{3}$$

Los riesgos carcinogénicos se definen como la probabilidad incremental de que un individuo experimente cáncer, durante toda la vida, como consecuencia de la exposición a un carcinógeno potencial específico (es decir, un aumento del cáncer de por vida individual incremental o en exceso). El factor de pendiente de cáncer (CSF), ha será calculado como se informa en la siguiente ecuación (4) [8,9].

$$CSF=IUR \times BW / (IR \times ET) \times 1000 \tag{4}$$

IUR (Riesgo Unitario de Inhalación) es un valor de referencia informado en la base de datos de la USEPA, el cual se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Riesgo unitario de inhalación (IUR) y concentración de referencia de la base de datos de la USEPA.

Metal	CAS	IUR($\mu\text{g m}^{-3}$) ⁻¹	RfC (mg m^3)
Cd	7440-43-9	1.80×10^{-3}	1.00×10^{-5}
Co	7440-48-4	9.00×10^{-3}	6.00×10^{-6}
Mn	7439-96-5	5.00×10^{-5}

*CAS número único del elemento químico.

2.2 Estimación del riesgo no carcinogénico para Cadmio, Cobalto y Manganeseo.

La evaluación cuantitativa del riesgo no carcinogénico (TQH) se realizó para adultos y niños que viven en el municipio de San Francisco de Campeche. Los componentes químicos considerados en el estudio y de los cuales la USEPA proporciona los valores de referencia son: Cd, Co y Mn. De acuerdo con los métodos estándar de la EPA [7,8,9] para productos químicos no cancerígenos, el cociente de riesgo objetivo (THQ) (sin dimensiones) se calcula con la ecuación (5).

$$THQ=ADI/RfDi, \tag{5}$$

donde ADI es la ingesta diaria promedio ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$), es decir, la dosis estimada a la que se expone el receptor por una vía de exposición; RfDi, ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$), la cual es la dosis, a través de una ruta determinada (inhalación, en este caso) que se cree que no tiene efecto; el THQ acumulativo debe verse como la suma del THQ calculada como en la ecuación (5) por cada contaminante. THQ supone que hay un nivel de exposición (es decir, RfDi) por debajo del cual es poco probable que incluso las poblaciones



sensibles experimenten efectos adversos para la salud. Si el nivel de exposición (ADI) excede la unidad, puede haber preocupación por los posibles efectos no cancerígenos; los valores más altos de THQ (por encima de la unidad) indican los mayores niveles de preocupación [10].

La ingesta diaria promedio (ADI) se calculará con la ecuación (6).

$$ADI = E \times C, \quad (6)$$

donde C es la concentración en mg/m^3 y E ($\text{mg Kg} / \text{día}$) (Ecuación 2), con los datos de la Tabla 3. [6,9,10]. La dosis de inhalación que se cree que no tiene efecto (RfDi) se calculó mediante la ecuación (7), con los datos de las tablas 1 y 2 respectivamente, donde RfC es la concentración de referencia [6,11].

$$RfDi = RfC \times IR \times 1/70 \quad (7)$$

2.3. Factor de Enriquecimiento

La contribución de emisiones antropogénicas a los niveles de metales en la atmósfera fue calculada utilizando el factor de enriquecimiento (EF), el cual evalúa el grado de enriquecimiento de un solo elemento comparado con la abundancia relativa del mismo en la corteza terrestre.

El Hierro es uno de los metales que naturalmente se encuentra presente en mayor proporción en la corteza por lo que fu utilizado como trazador de orígenes naturales, la composición química de la corteza terrestre será tomada de [12]. EF se calculó utilizando la ecuación 8:

$$EF = (X/Ref)_{\text{Aire}} / ((X/Ref)_{\text{Corteza}}), \quad (8)$$

donde X es la concentración del metal a analizar y Ref representa la concentración del metal de referencia encontrado típicamente en la corteza terrestre. Fe fue utilizado como metal de referencia en este estudio. En la Tabla 3 se muestra la composición de los metales de interés que tiene la corteza.

Tabla 3: Concentración de metales en la corteza terrestre [12].

Cd (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)
0.102	11.6	14.3	30,890	13,510	527	52

Los elementos con un factor de enriquecimiento cercano a 1 tienen una fuerte influencia natural, mientras que los elementos con altos valores provienen mayormente de fuentes antropogénicas [12]. La tabla 4 muestra la indicación de enriquecimiento según Barbieri [12].

Tabla 4: Niveles de factor de enriquecimiento [12].

Valor de EF	Indicación de posible origen del elemento
< 10	Sugiere que tiene origen en la corteza terrestre.



10 – 100 La concentración del elemento se ve afectada por alguna fuente antropogénica (Sugiere enriquecimiento moderado).

**100 – 1000
(o mayores)** Puede considerarse altamente enriquecido por fuentes antropogénicas.

3. Metodología experimental

3.1 Muestreo de partículas PM_{10}

Las muestras fueron recolectadas sobre filtros de cuarzo de 47 mm de diámetro (Whatman®), previamente acondicionados a una temperatura no mayor de 30°C y humedad relativa del 50 % durante 24 horas, y pesados en una balanza analítica con precisión de 0.0001 g (Modelo 130S-F, Sartorius). El muestreo consideró el periodo de lluvias (junio-julio de 2022) y el periodo de nortes (septiembre-octubre 2022). La recolección de los filtros con contenido de partículas atmosféricas se realizó cada 3 días y el dispositivo estuvo funcionando durante 24 horas. El material fue recolectado en muestreadores de bajo volumen conocido como minivol (modelo Airmetrics®) marca TAS (Tactical Air Sampler) y se calibraron previamente para trabajar con un flujo de 5 L·min⁻¹, y el procedimiento de recolección de muestra se realizó conforme a la Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT-1993. Estos equipos se instalaron en los sitios de estudio. Los equipos se operaron a un flujo controlado de 5 L·min⁻¹, iniciando el muestreo a las 00:00 am y terminando a las 11:59 pm, para el periodo comprendido para la primera campaña de muestreo del 20 de junio al 30 de julio de 2022, y del 1 de septiembre al 9 de octubre para la temporada de nortes 2022. Se registró el peso antes del muestreo y posterior del mismo y fueron de nuevo acondicionados los filtros con contenido de partículas y pesados nuevamente, registrando dichos pesos. Por diferencia de peso, se determinó la concentración másica de cada una de las muestras, considerando tanto el flujo como el tiempo de muestreo y el área del filtro de acuerdo al Método EPA IO2.1 [13].

3.2 Descripción del área de Estudio

El muestreo se realizó en el edificio sede del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) (19.843044 N, -90.536749 W) en el centro histórico de San Francisco de Campeche. El segundo sitio está ubicado en el Instituto Tecnológico de Campeche (TNL), campus Lerma (19.79348 N, -90.61634W). El muestreo se llevó a cabo en la época de lluvias (Junio-julio) y el periodo de nortes (septiembre octubre) del año 2022. La Figura 1 muestra la ubicación de ambos sitios de muestreo dentro de la zona urbana de San Francisco de Campeche.

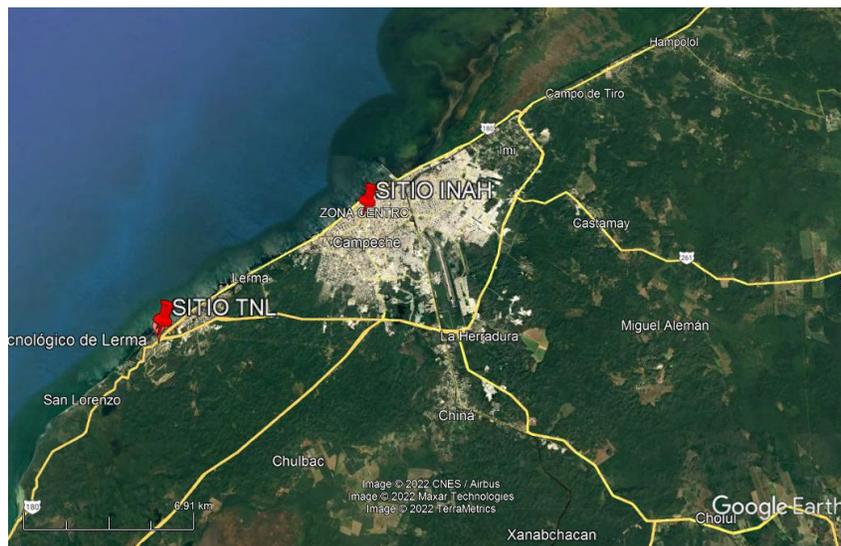


Figura 1. Localización de los sitios de muestreo: Instituto Tecnológico de Campeche (TNL) y sitio Centro dentro de las instalaciones del Instituto Nacional de Arqueología e Historia (INAH).

3.3 Análisis de las muestras de PM_{10} para la determinación de metales traza por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA)

Los filtros se colocaron en vasos de precipitado de vidrio de 150 mL, adicionándoles 10 mL de agua regia (25 % HNO_3 + 75 % HCl) y 1.065 % de $HClO_4$, dejándose en contacto por 18 horas. El contenido de cada vaso fue calentado a 60 °C por 70 minutos, aproximadamente, hasta casi sequedad. Posteriormente se adicionaron 20 ml de agua caliente para facilitar la filtración que se realizó al enfriar el contenido de cada vaso. Finalmente, el contenido de cada vaso fue colocado en matraces que se aforaron a 50 ml usando agua desionizada, posterior a esto se las muestras fueron guardadas en envases de polipropileno para su posterior análisis. [14]. Este proceso se muestra en la figura 2.

Las soluciones estándares de Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn y Zn, se prepararon por dilución sucesiva a partir de su respectiva solución patrón de 1000 ppm marca HYCEL. Las soluciones madre de cada metal se prepararon con una concentración 10 mg/L de las soluciones patrón, y fueron aforadas en matraces de 100 ml, con una solución de HNO_3 al 2 % [14].

Para cada metal, a partir de cada solución madre se prepararon 5 diluciones a diferentes concentraciones de acuerdo con los requerimientos de cada uno de los metales, mismas que fueron aforadas a 100 ml cada una y utilizadas para la curva de calibración de cada metal [14]. En un rango de concentración de 0.0035 mg/L a 2 mg/L.



Figura 2. Proceso de digestión ácida de los filtros con contenido de partículas PM₁₀.

Para el análisis de las muestras por absorción atómica, las muestras fueron debidamente digeridas y previo a dicho análisis se elaboraron las curvas de calibración para cada metal. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (AA), Thermo Scientific™ iCE 3000™ Series AAS. Las mediciones se realizaron conforme a las condiciones estándar recomendadas por el manual del espectrofotómetro, es decir flujos específicos para cada metal fueron de 0.8 mg/L a 2.3 mg/L, longitudes de onda de 228,8 nm para Cd, 213.9 nm para Zn, 324.8 nm para Cu, 248.3 nm para Fe, 240.7 nm para Co, 279.5 nm para Mn y 285.2 nm para Mg. En todas las mediciones se empleó como corrector de fondo una lámpara de deuterio [14, 15].

Las determinaciones en el equipo de AA se realizaron a las siguientes longitudes de onda: 217 nm para Mg, 279,5 nm para Mn, 248,3 nm para Fe, 240,7 nm para Co, 324,8 nm para Cu, 213,9 nm para Zn y 228,8 nm para Cd,. En todas las mediciones se utilizó una lámpara de deuterio como corrector de fondo [16]. Los límites de detección (LOD) de metales traza estaban en el rango de 0,003–0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los porcentajes de recuperación de metales traza del método de espiga (spike method) ($n = 3$) oscilaron entre 97,4 % y 104,56 %, y las incertidumbres expandidas oscilaron entre 0.01262 y 0.05234. Para verificar la reproducibilidad y las bajas concentraciones de metales de fondo de los reactivos y filtros, se tomaron como blancos el 5 % del número total de muestras y se analizó la presencia de trazas de metales. (ver Tabla 5)

Se determinaron las incertidumbres para la cuantificación de metales traza. La incertidumbre se determinó para cada metal considerado y se estimó a partir de una combinación de las incertidumbres asociadas con la solución madre del estándar dada en el certificado por el fabricante, la incertidumbre del matraz volumétrico y las micropipetas utilizadas para las diluciones de las soluciones madre. Además, consideramos tres factores principales de incertidumbre que contribuyen al volumen: temperatura, calibración y repetibilidad.

Tabla 5. Límites de detección (LOD), porcentaje de recuperación e incertidumbres de los metales traza considerados.

Metales traza	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%Recuperación + SD	U_{rep}	U_{sol}	U_x	U_c	U_E
Mg	0.003	100.53	0.00259	0.00772	0.00791	0.01135	0.02270
Mn	0.020	97.9	0.00248	0.00769	0.00984	0.01273	0.02547



Fe	0.050	98.56	0.00080	0.00800	0.01955	0.02114	0.04228
Co	0.060	97.61	0.01100	0.01348	0.01955	0.02617	0.05234
Cu	0.033	97.40	0.00275	0.00365	0.00434	0.00631	0.01262
Zn	0.010	104.56	0.00136	0.00800	0.00416	0.00912	0.01824
Cd	0.013	99.30	0.00234	0.00225	0.00561	0.00648	0.01296

u_{rep} : incertidumbre derivada de la repetibilidad; u_{sol} : incertidumbre derivada de la preparación de la solución; u_x : incertidumbre de la preparación de las soluciones de estándares de calibración; U_C : incertidumbre combinada; U_E : incertidumbre expandida

4. Resultados experimentales

4.1 Concentración de metales traza en aire ambiente en el sitio del Centro (INAH) y el sitio del Instituto Tecnológico de Campeche (TNL) durante la época de lluvias 2022

Los metales analizados en este estudio fueron: Cd, Co, Cu, Fe, Mn y Zn. Los resultados para el sitio ubicado en el centro de la Ciudad de Campeche (INAH) y para el sitio del Instituto Tecnológico de Campeche (TNL) pueden observarse en la figura 3, donde se muestran la estadística descriptiva (boxplot) por metal de cada sitio de muestreo.

Como puede observarse, en el sitio INAH, la abundancia relativa de metales traza en PM_{10} fue la siguiente: Fe ($1.273 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Zn ($0.374 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Mn ($0.256 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Co ($0.181 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cu ($0.148 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cd ($0.033 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La abundancia relativa de los metales traza en partículas PM_{10} para el sitio ITC fue la siguiente: Fe ($2.214 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Mn ($0.413 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Zn ($0.218 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cu ($0.128 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Co ($0.116 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cd ($0.024 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Fe y Mn presentaron mayores concentraciones promedio en el sitio del TNL, mientras que Zn, Co, Cu y Cd presentaron mayores concentraciones promedio en el sitio del centro (INAH). Se aplicó la prueba de hipótesis de Friedman a un nivel de significancia de $\alpha=0.05$ para ver si existían diferencias significativas entre los metales entre sitios de muestreo, encontrándose diferencias significativas en todos los metales con excepción de Cu.

Las concentraciones promedio de Fe en INAH y en TNL fueron de $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $2.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Fe fue el metal que presentó mayor concentración en ambos sitios de muestreo, lo que era de esperarse ya que es común encontrar este metal en mayor concentración debido a su presencia en la corteza terrestre.

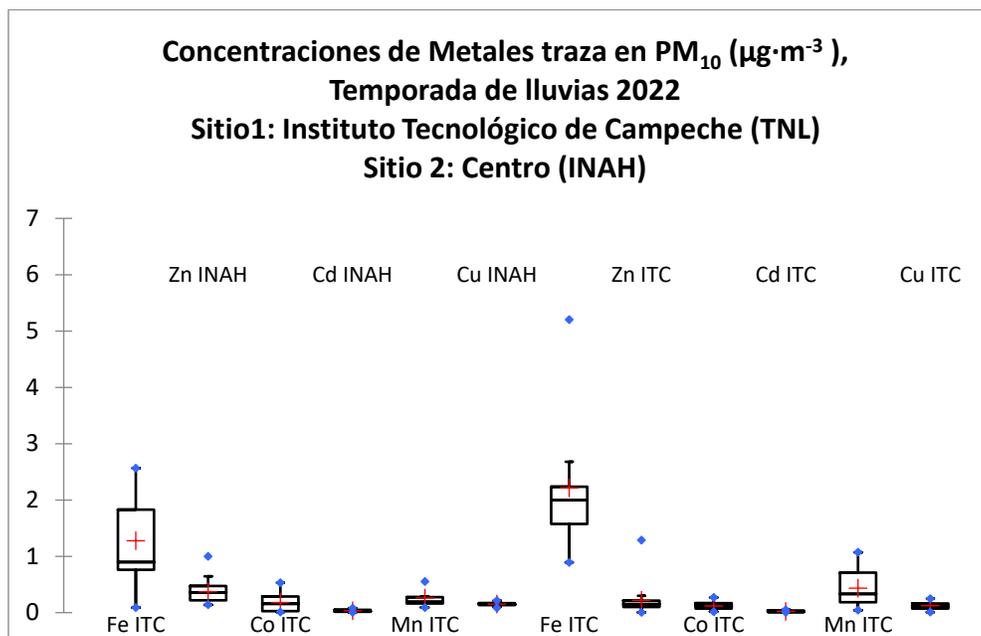


Figura 3. Estadística descriptiva de los metales traza contenidos en las muestras de PM_{10} colectadas en el sitio ubicado en el centro de la Ciudad de Campeche (INAH) y para el sitio del Instituto Tecnológico de Campeche (TNL) durante la época de lluvias 2022.

En ambos sitios de muestreo el metal en menor concentración fue el Cd ($0.033 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.024 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para el sitio de INAH y el TNL, respectivamente). ya que las emisiones de éste al ambiente suelen ser poco comunes y en pequeñas concentraciones, estas emisiones por lo regular son de origen antropogénico. Aplicando la prueba de Friedman a los datos de ambos sitios, se observó diferencias significativas entre los metales en ambos sitios de estudio. No obstante, el Cadmio fue el metal con menores valores de concentración en el presente estudio, el límite máximo establecido por la OMS para cadmio ($0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fue superado en ambos sitios de muestreo. Los compuestos de cadmio se liberan a la atmósfera a partir de los procesos de producción de zinc, cobre, plomo, de la producción de hierro y acero, y de los procesos de combustión a altas temperaturas [15]. El cadmio tiene los siguientes usos: baterías (83%), pigmentos (8%), recubrimientos electrolíticos (7%), estabilizadores para plásticos (1.2%), aleaciones sin fierro, instrumentos fotovoltaicos y otros usos (0.8%), el cadmio es liberado al suelo, al agua y al aire durante la extracción y refinación de metales no ferrosos, la manufactura y aplicación de abonos de fosfato, la combustión de combustibles fósiles, y la disposición e incineración de basura. En el aire el cadmio (como óxido, cloruro o sulfato) se encuentra en forma de partículas o vapores (proveniente de procesos de alta temperatura), este puede ser transportado largas distancias en la atmósfera para ser depositado de forma húmeda o seca sobre la superficie del suelo o del agua [17]. Si se respira aire con niveles muy altos de cadmio puede dañar gravemente los pulmones y causar la muerte, incluso respirar aire con niveles más bajos de cadmio durante largo tiempo (durante años) produce acumulación de cadmio en los riñones; si ésta alcanza niveles suficientemente altos puede producir enfermedad renal e incluso cáncer [7, 17]. Las concentraciones de Cu fueron similares para ambos sitios de muestreo: $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para el sitio de INAH y el sitio del TNL, respectivamente. Por lo que se infiere que el Cu encontrado en este



estudio proviene fuentes similares en ambos sitios de muestreo. A pesar de que el cobre representa un importante micronutriente, implicado en diferentes mecanismos fisiológicos, puede ser tóxico cuando se encuentra en exceso, causando diferentes efectos crónicos, tal como daño en el hígado. El síndrome de Menkes y la enfermedad de Wilson son patologías genéticas relacionadas con la deficiencia y toxicidad del Cu [19].

Las concentraciones promedio de Mn en el INAH y el Instituto Tecnológico de Campeche (TNL) en este estudio fueron $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El Manganeseo es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico reacciona con facilidad. Los compuestos de Manganeseo tienen muchas aplicaciones en la industria, por lo que es común tener contacto con este metal [10]. Está reportado que el manganeseo es esencial para el desarrollo del cerebro, siendo las concentraciones en el cerebro humano mayores en adultos que en niños (aproximadamente 0.25 mg/g en peso húmedo), probando que las funciones cerebrales dependen de la concentración de este metal [24]. Exposiciones crónicas a altas concentraciones de este contaminante por inhalación en humanos puede resultar en afectaciones al sistema nervioso central. Los síntomas iniciales son dolor de cabeza, insomnio, desorientación, ansiedad, letargo, y pérdida de la memoria [10]. Cuando las concentraciones de Mn incrementan excesivamente en el cerebro, particularmente en el ganglio basal puede causar neurotoxicidad y disfunción neurodegenerativa comparable con la enfermedad de Parkinson [19]. También se han observado efectos respiratorios en los trabajadores expuestos crónicamente a partículas que contienen manganeseo por inhalación [20]. El manganeseo tiene varios orígenes naturales como la erosión y el viento que produce la dispersión del metal mientras que sus orígenes antropogénicos, incluyen actividades metalúrgicas, producción de baterías y combustión fósil [22].

Los valores promedio de Zinc para el INAH y el TNL fueron $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El zinc es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, este puede encontrarse en aire, suelo, y agua, además de estar presente en los alimentos. Es vital para las plantas, animales y microorganismos, sin embargo, las altas concentraciones de este metal pueden producir anemia y bajos niveles de colesterol de baja densidad, junto con la disminución en la ingesta de cobre y hierro [23]. Los efectos a la salud por zinc comienzan generalmente cuando los niveles en el organismo llegan a un rango entre 100 mg/d y 250 mg/d . Las cantidades grandes de inhalación de Zinc (como el polvo o humos) pueden causar una enfermedad a corto plazo específica llamada fiebre del humo de metal. Ésta genera una inmunosupresión que afecta los pulmones y la temperatura del cuerpo. Aun no se tienen reportes acerca de los efectos a largo plazo de inhalar altos niveles del zinc o los efectos sobre la reproducción humana. Tiene muchas aplicaciones comerciales por lo que los compuestos de zinc son utilizados también en la producción de pinturas, caucho, tintes, y preservantes para la madera. Es común encontrar óxido de zinc en las partículas de aire ambiente provenientes de fuentes de combustión, también se genera en altas concentraciones en procesos industriales como la fundición de latón o corte, soldadura y galvanizado de metal [24].

Los valores promedio para Co en INAH y TNL fueron $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Exposiciones agudas a corto plazo a altos niveles de cobalto por inhalación en humanos y animales producen efectos respiratorios tales como la disminución significativa de en la función ventilatoria, congestión, edema y hemorragia pulmonar [16]. Los efectos respiratorios son los más importantes en



exposiciones crónicas a largo plazo por inhalación de cobalto, los efectos más comunes son irritación respiratoria, sibilancias, asma, neumonía y fibrosis. También han sido registrados efectos cardiacos, congestión en el hígado y riñón, congestión conjuntival y efectos en el sistema inmunológico en exposiciones crónicas en humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IAARC, por sus siglas en inglés) ha determinado que el cobalto y los compuestos de cobalto son posiblemente carcinogénicos en seres humanos [18].

4.2 Factores de Enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (EF) se calculó para evaluar el grado de enriquecimiento de un elemento en comparación con la abundancia relativa de ese elemento en un material cortical. Se utilizó Hierro (Fe) como metal de referencia en el presente estudio ya que este es un excelente trazador de fuentes, debido a su gran abundancia en la corteza terrestre. Para el sitio del centro (INAH), Zn mostró un factor de enriquecimiento <10 , indicando que probablemente tuvo su origen en la corteza, Mn fue moderadamente enriquecido por fuentes antropogénicas y Cu, Co y Cd fueron altamente enriquecidos por fuentes antropogénicas en este sitio de estudio. Para el sitio del Instituto Tecnológico de Campeche (TNL), Zn y Mn presentaron factores de enriquecimiento menores a 10, sugiriendo que estos metales tuvieron su origen en fuentes naturales, mientras que Cu, Co y Cd fueron altamente enriquecidos por fuentes antropogénicas. Esto puede observarse en las figuras 4 y 5.

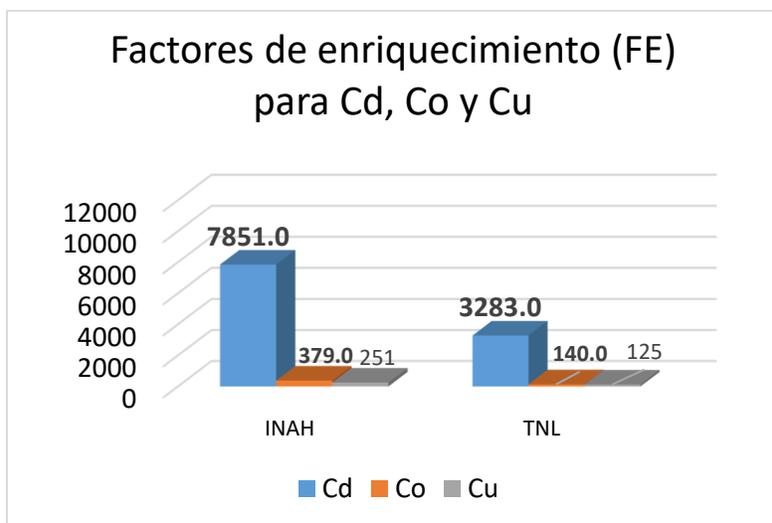


Figura 4. Factores de enriquecimiento de Cd, Co y Cu en PM_{10} medidos en ambos sitios de estudio: INAH (sitio Centro) y ITC (Instituto Tecnológico de Campeche) durante la temporada de lluvias 2022.

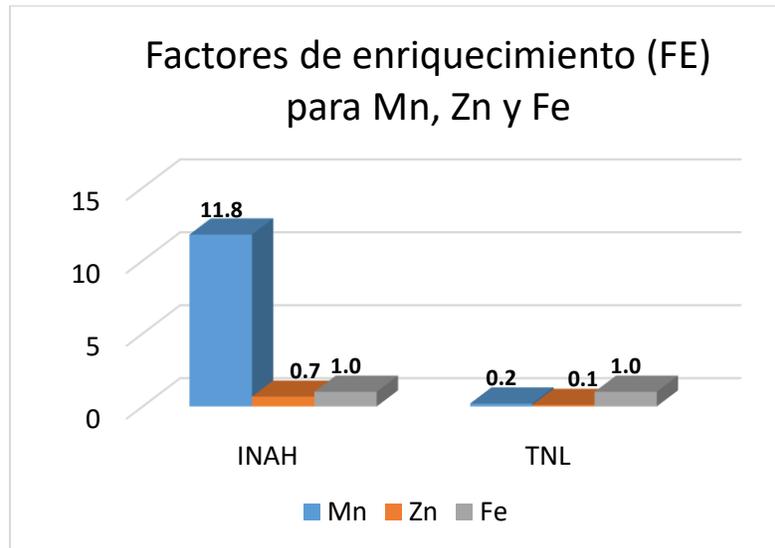


Figura 5. Factores de enriquecimiento de Mn, Zn y Fe en PM_{10} medidos en ambos sitios de estudio: INAH (sitio Centro) y ITC (Instituto Tecnológico de Campeche) durante la temporada de lluvias 2022.

4.3 Análisis de riesgo a la salud de los metales traza medidos en PM_{10}

4.3.1 Análisis de riesgo carcinogénico

El riesgo carcinogénico (CR) solo se determinó para los metales Cadmio y Cobalto, que son los metales para los que existe IUR (Riesgo Unitario de Inhalación) valor de referencia reportado por la USEPA. El riesgo carcinogénico por metales traza en el aire ambiente para los dos sitios de muestreo, se presenta en la tabla 6 y en la figura 6, donde se observa que de los resultados promedio reportados solo el promedio de cobalto para adultos en sitio del centro (INAH) excedió el valor de 1×10^{-6} (valor de referencia límite establecido por la USEPA), que es considerado inaceptable (este valor no debe superarse), ya que de superarse representaría un potencial riesgo carcinogénico a la salud de la población expuesta. Al superarse el valor de referencia es evidente que los habitantes de este municipio, están en riesgo de padecer cáncer por la inhalación de metales traza como el Co debido a exposición crónica.

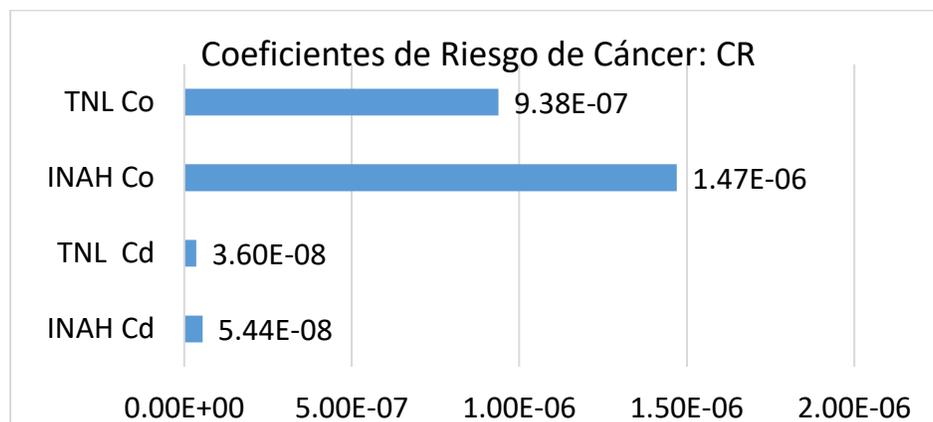


Figura 6. Coeficientes de Riesgo de cáncer (CR) por inhalación de Cd y Co para ambos sitios de muestreo durante la temporada de lluvias 2022.



Tabla 6. Coeficientes de Riesgo de cáncer (CR) por inhalación de Cd y Co para ambos sitios de muestreo durante la temporada de lluvias 2022.

Coeficiente de Riesgo de Cáncer (CR)			
Cd		Co	
INAH	ITC	INAH	ITC
5.44×10^{-8}	3.6×10^{-8}	1.47×10^{-6}	9.38×10^{-7}

4.3.2 Análisis de riesgo no carcinogénico

Se consideró a Cadmio, Cobalto y Manganeseo, metales para los cuales existen reportadas concentraciones de referencia (RFC), por parte de la USEPA. En la tabla 7 y la figura 7 se pueden observar los resultados para el riesgo no carcinogénico (THQ) para Cadmio, Cobalto y Manganeseo. En ambos sitios es evidente que los valores de HQ para todos los metales (Cd, Co y Mn) determinados fueron >1, valor que no debe ser superado por ningún metal, para no representar riesgo a la salud.

Lo anterior sugiere que, existe un potencial de riesgo a la salud de población expuesta por exposición aguda a estos metales, lo cual puede incluir efectos tales como gripa, tos, dermatitis alérgica, rinitis y asma, así como el potencial desarrollo de enfermedades cardiovasculares. Cadmio y Cobalto presentaron mayores valores de HQ en el sitio del INAH, mientras que los valores de Mn fueron mayores en el sitio de TNL. El metal que presentó mayor potencial de riesgo de desarrollar enfermedades respiratorias y cardiovasculares fue el Cobalto.

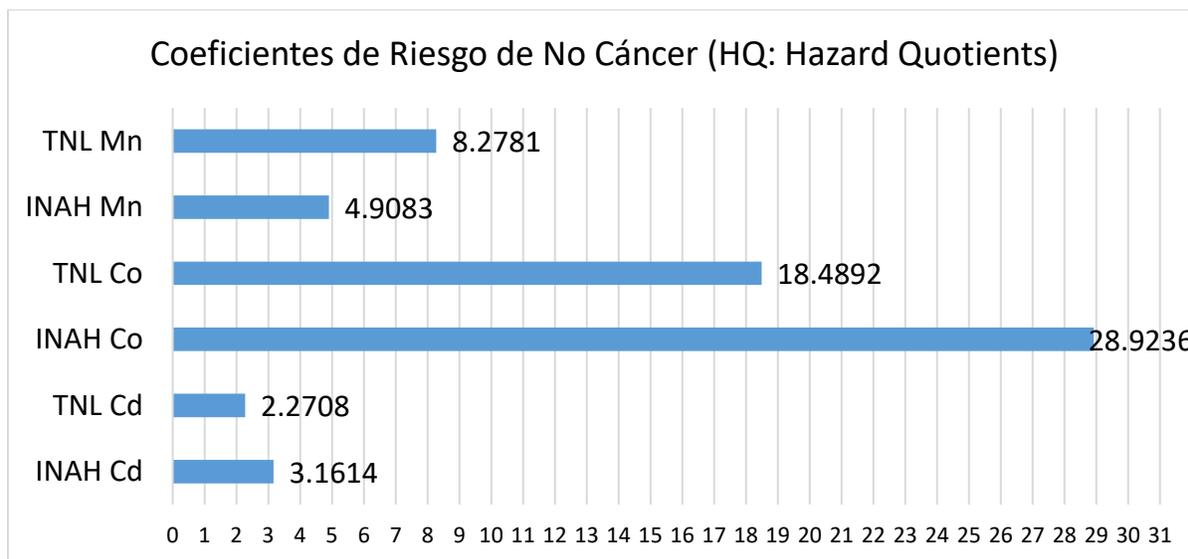


Figura 7. Coeficientes de riesgo no cancerígeno (HQ) por inhalación de Cd, Co y Mn en ambos sitios de estudio durante la temporada de lluvias 2022.



Tabla 7. Coeficientes de riesgo no cancerígeno (HQ) por inhalación de Cd, Co y Mn en ambos sitios de estudio durante la temporada de lluvias 2022

Coeficientes de Riesgo de no Cáncer (HQ: Hazard Quotients) Lluvias 2022					
Cd		Co		Mn	
INAH	ITC	INAH	ITC	INAH	ITC
3.1614	2.2708	28.9236	18.4892	4.9083	8.2781

5. Conclusiones

En este estudio, en ambos sitios los metales dominantes fueron Fe, Mn y Zn, y aunque que estos tienen comúnmente su origen en la corteza, debido a las actividades económicas de ambos sitios de estudio, fue evidente la contribución antropogénica en las concentraciones de estos metales. En menores proporciones se encontraron Co, Cu y Cd, los cuales, están fuertemente asociados a fuentes antropogénicas. Aun cuando Cd fue el metal que presentó menor concentración, los niveles encontrados en este estudio se encuentran por encima de lo reportados en otros estudios alrededor del mundo, superando el límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial de la Salud. Los niveles de Co encontrados también se encuentran por encima de los valores reportados en otros estudios, lo cual sugiere que la exposición a este metal puede significar un riesgo a la salud de la población de este municipio.

Los resultados de la evaluación de riesgo a la salud mostraron que los valores de Riesgo de Cáncer (CR) se excedieron para Co en el sitio ubicado en el centro (INAH) para la población adulta, lo que constituye un potencial riesgo de cáncer para la población de este sitio. Los coeficientes de riesgo de no cáncer (valores de THQ) fueron mayores a 1.0 en ambos sitios de muestreo, rebasando el límite máximo permisible establecido por la EPA, constituyendo un potencial de riesgo no carcinogénico (potencial de desarrollar enfermedades respiratorias y cardiovasculares), siendo Co el metal que representa el mayor peligro por exposición aguda.

Cd, Co y Cu fueron los metales que mostraron los mayores valores de factor de enriquecimiento (FE) en este estudio, probablemente debido a fuentes tales como las emisiones vehiculares y procesos de combustión a altas temperaturas, indicando que estos compuestos solamente tienen fuentes antropogénicas. Mn y Zn tuvieron su origen tanto en la corteza en el sitio del TNL y Mn tuvo su origen en actividad antropogénica en el caso del sitio del INAH.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) sede Campeche, el apoyo otorgado y las facilidades para realizar el monitoreo atmosférico de partículas PM₁₀, en las instalaciones del Edif. de la calle 59. Asimismo, agradecer a la Arq. Adriana Velázquez Morlet por su valioso apoyo para realizar el proyecto "Determinación de Metales Pesados en muestras de partículas PM₁₀ y niveles atmosféricos de BTEX en San Francisco de Campeche". En este trabajo se utilizaron muestreadores de bajo volumen tipo "minivol", adquiridos por el "proyecto 1854 Consolidación de las capacidades científicas del Centro de Investigación en Corrosión de la UAC", del programa Investigadoras e Investigadores por México de CONACyT.



7. Referencias

- [1] Espinosa, A. A., Miranda, J., Hernández, E., Reyes, J., Alarcón, A. L., Torres, M. C., & Sosa, R. (2019). Temporal variation of suspended particles (TSP, PM 10, and PM 2.5) and chemical composition of PM 10 in a site at the coast of the Gulf of Mexico. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 12, 1267-127.
- [2] INECC, SEMARNAT. (2012). Estudio de emisiones y actividad vehicular en Campeche, Campeche. México.
- [3] Ramírez-Romero, C., Jaramillo, A., Córdoba, M. F., Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez-Ospina, H., Ladino, L. A. (2021). African dust particles over the western Caribbean—Part I: Impact on air quality over the Yucatán Peninsula. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(1), 239-253.
- [4] Pope III, C. A., et al. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287(9), 1132-1141
- [5] Kim, K. H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment international*, 74, 136-143.
- [6] Di Vaio, P., Magli, E., Caliendo, G., Corvino, A., Fiorino, F., Frecentese, F. & D'Onofrio Freda, G. (2018). Heavy metals size distribution in PM10 and environmental-sanitary risk analysis in Acerra (Italy). *Atmosphere*, 9(2), 58.
- [7] Environmental Protection Agency, (2013). Regional Screening Level (RSL). Summary Table. Washington, DC
- [8] Environmental Protection Agency. (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume 1- Human Health Evaluation Manual, Part A. Washington DC.
- [9] Environmental Protection Agency, (2011). Exposure Factors Handbook. Washington, DC, EPA/600/R-09/052F, 2011.
- [10] Environmental Protection Agency. (2018). Air Toxic Web Site, Pollutants and sources. Sep, 2018., de EPA Sitio web: <https://www3.epa.gov/ttn/atw/pollsour.html>.
- [11] Wedepohl HK (1995) The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 59:1217–1232.
- [12] Barbieri, M. J. J. G. G. (2016). The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J Geol Geophys*, 5(1), 1-4.
- [13] EPA U.S. Environmental Protection Agency, (1999). Compendium Method IO-2.1. Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using high volume sampler. EPA/625/R-96/010a. Compendium of Methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. Center for Environmental Research Information, Washington, D.C.USA.
- [14] Cerón Bretón, J. G., Cerón Bretón, R. M., Espinosa Guzman, A. A., Guarnaccia, C., Martínez Morales, S., Lara Severino, R. D. C., ... & Espinosa Fuentes, M. D. L. L. (2019). Trace metal content and health risk assessment of PM10 in an urban environment of León, Mexico. *Atmosphere*, 10(10), 573.
- [15] Bretón, J. C., Bretón, R. C., Guzmán, A. E., Severino, R. L., Fuentes, M. E., Lozada, S. C., & Nolasco, V. B. (2022). Morphological and chemical characterization of atmospheric particles PM10 in an urban site in Leon, Guanajuato, Mexico. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2162, No. 1, p. 012010). IOP Publishing.
- [16] Z. Hu, L. Qi. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Treatise on Geochemistry (Second Edition), Volume 15, (2014), Pages 87-109. Treatise on Geochemistry, 15.5 - Sample Digestion Methods. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6>
- [17] ATSDR, (2016). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/es/index.html>
- [18] IARC. (2022). International Agency for Research on Cancer. Disponibl en: <https://www.iarc.who.int/>.



- [19] Feoktistova Victorava, L., & Clark Feoktistova, Y. (2018). El metabolismo del cobre. Sus consecuencias para la salud humana. *Medisur*, 16(4), 579-587
- [20] Liu, C., Jursa, T., Aschner, M., Smith, D. R., & Mukhopadhyay, S. (2021). Up-regulation of the manganese transporter SLC30A10 by hypoxia-inducible factors defines a homeostatic response to manganese toxicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(35), e2107673118.
- [21] Molina Álvarez, A. M. *Metales en las partículas atmosféricas de la zona metropolitana de la ciudad de México. características, origen y distribución*. Tesis (Maestría en Ciencias con Especialidad en Medio Ambiente y Desarrollo Integrado), Instituto Politécnico Nacional, CIEMAD, 2008, 1 archivo PDF, (98 páginas). tesis.ipn.mx (Doctoral dissertation).
- [22] Islam, F.; Majumder, S.S.; Al Mamun, A.; Khan, B.; Rahman, M.A.; Salam, A. (2015) Trace Metals Concentrations at the Atmosphere Particulate Matters in the Southeast Asian Mega City (Dhaka, Bangladesh). *J. Air Pollut.* 4, 86–98.
- [23] Cejudo Ruiz, F. R., Goguitchaichvili, A., Bautista Zúñiga, F., Cervantes-Solano, M. Á., Mendiola López, F., Cortés Esquivel, J. L., & Pelcastre Sicardo, J. P. (2022). El polvo urbano de las vialidades de la ciudad de México: un análisis espacialmente lineal de los elementos potencialmente tóxicos, propiedades magnéticas y tamaño de partículas. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 38.
- [24] Rodríguez-Espinosa, P. F., Flores-Rangel, R. M., Mugica-Alvarez, V., & Morales-García, S. S. (2017). Sources of trace metals in PM 10 from a petrochemical industrial complex in Northern Mexico. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10, 69-84.