

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO  
SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO



BIOMONITOREO DE METALES PESADOS EN HOJAS DE VEGETACIÓN  
ARBÓREA EN LA CIUDAD DE SALTILLO, COAHUILA.

**Tesis**

Que presenta JESÚS EDUARDO RAMÍREZ MÉNDEZ  
como requisito parcial para obtener el Diploma como  
ESPECIALISTA EN MANEJO SUSTENTABLE DE RECURSOS NATURALES  
DE ZONAS ÁRIDAS Y SEMIÁRIDAS

Saltillo, Coahuila

Diciembre 2019

BIOMONITOREO DE METALES PESADOS EN HOJAS DE VEGETACIÓN  
ARBÓREA EN LA CIUDAD DE SALTILLO, COAHUILA.

Tesis

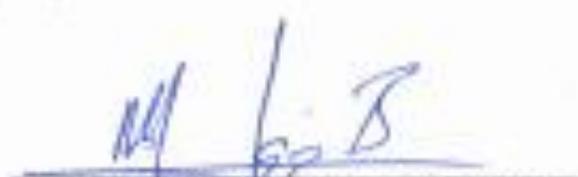
Elaborada por JESÚS EDUARDO RAMÍREZ MÉNDEZ como requisito parcial  
para obtener el diploma como Especialista En Manejo Sustentable De Recursos  
Naturales De Zonas Áridas y Semiáridas con la supervisión y aprobación del  
Comité de Asesoría



Dr. Jesús Valdés Reyna  
Asesor principal



Dr. Antonio Juárez Maldonado  
Asesor



Dr. Lorenzo Alejandro López Barbosa  
Asesor



Dr. Marcelino Cabrera De la Fuente  
Subdirector de Postgrado  
UAAAN

## **Agradecimientos**

Mis agradecimientos al Dr. Jesús Valdés Reyna, al Dr. Antonio Juárez Maldonado y al Dr. Lorenzo Alejandro López Barbosa por su apoyo, buena disposición y tiempo entregado a lo largo del trabajo de investigación.

De igual manera agradezco a todas y cada una de las personas que conocí durante mi estancia académica en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICYT), a la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas por aceptar mi estancia en el IPICYT, a Juan Jesús “JJ” por asesorarme en el uso de materiales en el laboratorio, así como a Lucero Hernández, Nadia Vite, Abril Lara, Jazmín Mendoza, Edgar Yered, Andrea del Pilar y Rodrigo Merced.

También agradezco a mi familia que siempre estuvieron apoyándome a lo largo de mi formación académica y yo sé que seguirán siempre apoyándome y alentándome en cada proceso de mi vida.

A todos, mis más sinceros agradecimientos.

## Índice General

Resumen.....	ix
Abstract.....	xi
Introducción .....	1
Revisión de literatura .....	3
Metales y metaloides .....	3
Contaminación ambiental por MP .....	4
Contaminación atmosférica por MP .....	5
Contaminación ambiental atmosférica de MP por PM10 .....	5
Metales pesados en las plantas.....	5
Absorción de metales pesados en las plantas .....	6
Indicadores ambientales.....	7
Descripción morfológica del Pino de Aleppo.....	9
Descripción morfológica del Ciprés del Mediterráneo.....	10
Descripción morfológica del mezquite .....	11
Marco metodológico.....	12
Objetivos.....	12
Objetivo General .....	12
Objetivos Específicos.....	12
Hipótesis .....	12
Hipótesis general .....	12
Descripción del área de estudio.....	13
Materiales y Métodos.....	16
Etapas I. Trabajo en Campo.....	17
Localización de las especies arbóreas representativas en la ciudad y distribución de los puntos de muestreo.....	17
Establecimiento del tamaño y selección de los puntos de muestreo .....	17
Recolecta de la muestra (material foliar).....	17
Etapas II. Laboratorio .....	20

Lavado de muestras .....	20
Secado de material foliar .....	20
Maceración de las muestras .....	21
Toma de muestra y calcinación .....	21
Digestión de las muestras.....	22
Esterilización de botes .....	22
Filtrado de muestras .....	23
Etiquetado de botes con las muestras .....	23
Determinación de metales pesados por la técnica de ICP-OES .....	24
Procesamiento de datos .....	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
CONCLUSIONES .....	36
Referencias.....	37
Anexos .....	44

## Índice de Cuadros

<b>Tabla 1.</b> Coordenadas con altura de los puntos de muestreo establecidos.....	19
--	----

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Imagen de la especie del Pino de Alepo ( <i>Pinus halepensis</i> Mill.) .	9
<b>Figura 2.</b> Imagen de la especie del Ciprés del Mediterráneo ( <i>Cupressus sempervirens</i> L.) .....	10
<b>Figura 3.</b> Imagen de la especie del Mezquite ( <i>Prosopis sp.</i> ).....	11
<b>Figura 4.</b> Flujograma del proceso de investigación .....	16
<b>Figura 5.</b> Distribución de los puntos de muestreo .....	17
<b>Figura 6.</b> a) Determinación de los puntos de muestreo y b) Recolecta de muestras .....	17
<b>Figura 7.</b> Mapa del área de estudio y ubicación de los puntos de muestreo .....	18
<b>Figura 8.</b> Lavado de muestras. a) Agua de llave. b) Agua destilada. c) Agua desionizada.....	20
<b>Figura 9.</b> Secado de las muestras en estufas .....	20
<b>Figura 10.</b> Maceración de muestras.....	21
<b>Figura 11.</b> a) Toma de muestra. b) Calcinación de muestras en mufla.....	21
<b>Figura 12.</b> Digestión de las muestras.....	22
<b>Figura 13.</b> Esterilización de botes. a) Esterilización de botes con jabón Extrán al 2%. b) Esterilización de botes con HCl al 10% .....	22
<b>Figura 14.</b> Filtrado de muestras .....	23
<b>Figura 15.</b> Etiquetado para identificación de las muestras .....	23
<b>Figura 16.</b> Determinación de metales pesados por la técnica de ICP-OES (Modelo Varian 730-ES).....	24
<b>Figura 17.</b> Distribución de la dirección del viento Saltillo-Ramos Arizpe.....	27

<b>Figura 18.</b> Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de Cd .....	30
<b>Figura 19.</b> Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de Cr .....	31
<b>Figura 20.</b> Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de Pb .....	32
<b>Figura 21.</b> Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de V .....	33

### Índice de Gráficas

<b>Gráfica 1.</b> Concentraciones en $\mu\text{g/L}$ de promedios de muestras y duplicados (-d) de Cd en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en <i>Pinus halepensis</i> (ph), <i>Cupressus serpenvirens</i> (cs), <i>Prosopis spp.</i> (pg) .....	34
<b>Gráfica 2.</b> Concentraciones en $\mu\text{g/L}$ de promedios de muestras y duplicados (-d) de Cr en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en <i>Pinus halepensis</i> (ph), <i>Cupressus serpenvirens</i> (cs), <i>Prosopis spp.</i> (pg) .....	34
<b>Gráfica 3.</b> Concentraciones en $\mu\text{g/L}$ de promedios de muestras y duplicados (-d) de Pb en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en <i>Pinus halepensis</i> (ph), <i>Cupressus serpenvirens</i> (cs), <i>Prosopis spp.</i> (pg) .....	35
<b>Gráfica 4.</b> Concentraciones en $\mu\text{g/L}$ de promedios de muestras y duplicados (-d) de V en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en <i>Pinus halepensis</i> (ph), <i>Cupressus serpenvirens</i> (cs), <i>Prosopis spp.</i> (pg) .....	35

## Resumen

BIOMONITOREO DE METALES PESADOS EN HOJAS DE VEGETACIÓN  
ARBÓREA EN LA CIUDAD DE SALTILLO, COAHIULA.

Por

JESÚS EDUARDO RAMÍREZ MÉNDEZ

ESPECIALIDAD EN MANEJO SUSTENTABLE DE RECURSOS  
NATURALES DE ZONAS ÁRIDAS Y SEMIÁRIDAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DR. JESÚS VALDÉS REYNA - ASESOR –

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2019

## Resumen

El presente estudio está enfocado en determinar la concentración de metales pesados (Cd, Cr, Pb y V) a través de hojas de especies arbóreas, las cuales fueron: *Pinus halepensis*, *Cupressus sempervirens* y *Prosopis spp.*, estas especies fueron seleccionadas con la finalidad de ser utilizadas como bioindicadoras de la calidad ambiental en la ciudad de Saltillo, Coahuila. Se establecieron 15 puntos de muestreo, de los cuales 13 puntos fueron distribuidos aleatoriamente en la ciudad de Saltillo y 2 puntos fuera de la mancha urbana. Se realizó el análisis de 44 muestras del material foliar más duplicados de las mismas de las especies arbóreas seleccionadas, dando un total de 88 muestras analizadas. El muestreo se realizó en el mes de Julio de 2019 (época del verano). El contenido de metales pesados se determinó mediante la técnica de ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado). Se probaron las interacciones entre los factores especie-sitio, con respecto a las concentraciones de metales pesados, mismas que fueron determinadas a través de los promedios obtenidos entre las muestras y sus duplicados. Destaca que el factor especie fue *Cupressus serpenvirens* resulto la de mayor concentración de metales pesados en Cd, Pb y V, así como *Pinus halepensis* en Cr. Los puntos 3, 4, 12 y 15 resultaron con las mayores concentraciones de los metales analizados, dichos puntos se encuentran en las zonas sureste y céntrica de la ciudad de Saltillo.

Palabras clave: bioindicador, desarrollo urbano, hojas, metales pesados.

**Abstract**

BIO-MONITORING OF HEAVY METALS IN LEAVES OF ARBOREAL  
VEGETATION IN THE CITY OF SALTILLO, COAHUILA.

By

JESÚS EDUARDO RAMÍREZ MÉNDEZ

SPECIALITY IN SUSTAINABLE MANAGEMENT OF NATURAL  
RESOURCES OF ARID AND SEMI-ARID ZONES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DR. JESÚS VALDÉS REYNA - ADVISER –

Saltillo, Coahuila

December, 2019

## Abstract

The present study is focused on determining the concentration of heavy metals (Cd, Cr, Pb and V) through leaves of tree species, which were: *Pinus halepensis*, *Cupressus sempervirens* and *Prosopis spp.*, these species were selected with the purpose of being used as bio-indicators of environmental quality in the city of Saltillo, Coahuila. Fifteen sampling locations were set up, out of which 13 sites were randomly distributed in the city of Saltillo, and 2 outside the urban area. 44 samples of foliar material were analysed, in addition to duplicates of the latter, out of the selected tree species, giving a total of 88 samples analyzed. The sampling was carried out in the month of July 2019 (summertime). The heavy metal content was determined by the ICP-OES technique (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Interactions between species-site factors were tested, regarding heavy metal concentrations, which were determined through the averages obtained between the samples and their duplicates. It stands out that the species factor was *Cupressus sempervirens* resulted with the highest concentration of heavy metals in Cd, Pb and V, as well as *Pinus halepensis* in Cr. Locations 3, 4, 12 and 15 ended up within the highest concentrations of the metals analyzed, the said sites are located in the southeastern and central areas of the city of Saltillo.

Keywords: bio-indicator, urban development, leaves, heavy metals.

## INTRODUCCIÓN

El acelerado crecimiento de los sistemas urbanos e industriales ha conllevado a diversos impactos ambientales (Maldonado, 2009), como lo es la creciente emisión al ambiente de sustancias contaminantes, como: la liberación de cantidades masivas de CO<sub>2</sub>, óxidos de azufre y nitrógeno, polvo, partículas suspendidas totales y sustancias químicas tóxicas (Henry, 1999). Entre los principales factores de esta problemática se encuentran: las actividades económicas del lugar, la infraestructura de transporte y movilidad, así como también las características fisiográficas de la región (SEMA, 2017).

Entre las partículas suspendidas totales (PST), se pueden encontrar contaminación atmosférica por metales pesados (MP) en las ciudades, tales como: Pb, Cd, Ni, Cu, Cr (Fernández *et al.*, 2000; Cruz *et al.*, 2013), Zn, Sb, Ba (Sternbeck *et al.* 2002) y de algunos otros dependiendo el tipo de industria que se desarrolle en la región (Jiménez, 2001). Las principales fuentes de contaminación por MP son la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores, entre otros (Covarrubias y Cabriaes, 2017).

Los MP constituyen un grupo de elementos con características físicas, químicas y biológicas muy heterogéneas (Gadd, 1992). Se consideran MP a aquellos elementos constituidos con una densidad mayor a 5 g/cm<sup>-3</sup>, se clasifican en esenciales y no esenciales, estos últimos no presentan función biológica y su presencia puede ser tóxica; mientras que los esenciales son requeridos por todos los organismos en cantidades trazas (Valls y De Lorenzo, 2002).

Los MP se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos, estos no pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Abollino *et al.*, 2002). Los MP, se encuentran generalmente en bajas concentraciones en

el ambiente, aunque, como resultado de las actividades antropogénicas, sus niveles se han incrementado (Carpena y Pilar, 2007), ocasionando contaminación en los ecosistemas expuestos a estos.

Para la rehabilitación y/o restauración de los ecosistemas por contaminación de MP, es necesario conocer su destino así como la intensidad, ya que pueden implementarse alternativas de uso de métodos biológicos particulares, esto da lugar a que en las ciudades se pueda utilizar la vegetación como indicadores biológicos o como monitores de contaminantes específicos (Gaikwad *et al.*, 2006).

El desarrollo urbano en la ciudad de Saltillo a incrementado considerablemente, puesto que cuenta con el mayor número de habitantes (807, 537), mayor número de viviendas particulares habitadas (213, 329) y la tasa más alta de crecimiento promedio anual (2.3%) del Estado de Coahuila (INEGI, 2015). En el municipio se observa la expansión industrial, entre las que destacan, las de ensamblado automovilístico, de autopartes y manufacturero (Mendoza, 2001), así como las actividades comerciales y de servicios que se desarrollan en la ciudad, lo que ha conllevado a un incremento en la contaminación ambiental del municipio (SEMA, 2017).

## REVISIÓN DE LITERATURA

### Metales y Metaloides

Un MP es un elemento que es un buen conductor de la electricidad, es flexible y posee brillo. Algunos metales son necesarios en la nutrición de organismos vivos a nivel de trazas como Zn, Cu, Mn, Fe, Cr, Ni, y Mo, mientras otros no tienen efecto nutricional conocido, tales como Pb, Cd y Hg (Ballesta, 2017). Químicamente se entiende por MP aquel elemento cuya densidad es mayor de a  $5 \text{ g/cm}^3$  (Adriano, 2001), o bien un número atómico superior a 20 (Vardanyan y Ingole, 2006), algunos son de grupos de transición y postransición (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) y los metaloides (As y Se) (Jiménez, 2001).

Los MP, y en general los elementos traza, están presentes en relativamente bajas concentraciones ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en la corteza terrestre, en los suelos y las plantas, sin embargo estos inducen efectos tóxicos en los seres vivos expuestos a ellos cuando su concentración y/o tiempo de exposición supera el umbral de tolerancia de los organismos expuestos (Hernández *et al.*, 2017; Galán y Romero, 2008; Roy *et al.*, 2005; Spiegel, 2002). Los MP son componentes que no pueden ser degradados o destruidos por medios naturales (Trejo *et al.*, 2006), pueden ser disueltos por agentes físico-químicos y ser lixiviados, algunos forman complejos solubles y son transportados y distribuidos a los ecosistemas hasta incorporarse en la cadena trófica (suelo, agua, plantas, semillas y forrajes) (García-Lestón *et al.*, 2010).

Los MP pueden ingresar a los agro-ecosistemas por procesos geogénicos (de origen natural) o antropogénicos, sin embargo las principales fuentes de contaminación por MP se deben a actividades antropogénicas provenientes del uso de actividades agrícolas, generación de energía eléctrica, actividades industriales, residuos domésticos, entre otros (Galán y Romero, 2008; He *et al.*, 2005). Para estudios medioambientales los elementos metálicos o metaloides,

son todos aquellos elementos que aparecen asociados a problemas de contaminación y que causan problemas y/o enfermedades a los seres vivos a los cuales están expuestos a estos.

### **Contaminación ambiental por MP**

Existen diversas fuentes de emisión de MP al ambiente, de forma natural principalmente provienen del intemperismo y erosión del suelo (Ballesta, 2017); sin embargo las emisiones por fuentes antropogénicas son las mayores aportadoras de MP y otros elementos potencialmente tóxicos (EPT), provocando condiciones de mayor contaminación ambiental (Kabata-Pendias, 2010).

La contaminación por MP debido a causas antropogénicas son derivadas principalmente del uso del suelo (Carpena y Bernal, 2007), por actividades tales como la minería, la industria, el crecimiento urbano, etc. (Alcalá *et al.*, 2012), que pueden generar EPT, tales como Pb, Ni, Cd, Co, Zn, As, entre otros (Ballesta, 2017). En México la presencia de metales en el ambiente es causado principalmente por residuos automotrices, residuos biológicos infecciosos, desechos de fundición, grasas y aceites gastados, solventes químicos, hidrocarburos, entre otros (Volke *et al.*, 2005).

En la actualidad los entornos urbanos pueden representar mayor exposición de contaminación por MP que sitios polvorientos (Hinwood *et al.*, 2014; Alcalá *et al.*, 2012; Pachón *et al.*, 2008), y las zonas industriales tienen una marcada influencia de estos contaminantes en las ciudades (Aragón-Piña *et al.*, 2006). La contaminación por EPT por actividades industriales generan diversos tipos de residuos peligrosos, que ante la falta de regulación jurídica oportuna que los identificara como tales, se convierten en una problemática de contaminación ambiental en las zonas aledañas de las industrias. Las actividades industriales generan una contaminación a gran escala con metales pesados tales como: Cu,

Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg, Co, Ag, Au, y radionúclidos; U y Th en el ambiente (Vullo, 2003), así como fosfatos, gases como el metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, etc. (Ballesta, 2017).

### **Contaminación atmosférica por MP**

Las emisiones de MP hacia la atmósfera pueden originarse por fuentes naturales (cenizas volcánicas, sedimentos de la corteza y por los ciclos biogeoquímicos) (Morales-García *et al.*, 2014) o por fuentes antropogénicas como la minería, la fundición de metales, la quema de combustibles fósiles, el uso de pesticidas, la producción de energía, y la incineración de desechos (Mohanraj *et al.*, 2004). Para la mayoría de los MP, los aportes antropogénicos son más importantes que las fuentes naturales, dado que la urbanización y la industrialización continúan expandiéndose en los países en desarrollo (Sun *et al.*, 2010).

### **Contaminación ambiental atmosférica de MP por PM10**

El material particulado menor a 10 micrómetros (PM10), es una fuente importante de contaminación ambiental atmosférica en las ciudades, puesto que cerca de un 75 a 90% de metales como Cu, Cd, Ni, Zn y Pb se encuentran en la fracciones de estas partículas. Algunos otros metales han sido identificados en diversas fuentes, como: Al, Si, Ti y Ca son materiales propios del suelo y la corteza terrestre; el Br, Pb, Cu y Fe están relacionados con emisiones vehiculares, en tanto que el Mn, Zn y K son principalmente originados en procesos industriales (Marcazzan *et al.*, 2001).

### **Metales pesados en las plantas**

Los MP son importantes para el crecimiento y desarrollo de las plantas como lo son el Zn, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Mo, Se y B, pero en concentraciones más altas a

las requeridas de cualquiera de estos llegan a ser tóxicos para estas, mientras que los metales o metaloides como el As, Hg, Pb y Cd son tóxicos para las plantas, incluso a bajas concentraciones y aún no se han identificado funciones de estos metales o metaloides en las plantas (Zeng *et al.* 2011; Costa, 2000).

### **Absorción de metales pesados en las plantas**

Los metales pesados emitidos directamente a la atmósfera pueden ser depositados directamente en el suelo y ser absorbidos desde este y ser transportados hacia los tejidos de la planta (Kord *et al.*, 2010) o pueden ser absorbidos directamente por los estomas o la cutícula ya sea por deposición húmeda o seca (Gjorgieva *et al.*, 2011) y quedar como un depósito en la superficie vegetal (Özcan *et al.*, 2012). Debido a esto resulta difícil distinguir entre los metales absorbidos del suelo o los metales absorbidos directamente de la atmósfera (Tomašević *et al.*, 2004). Es por ello que es importante tomar en cuenta la influencia del suelo (Markert *et al.*, 2007) sobre la acumulación de los metales pesados, así como los factores bióticos y abióticos. Esto determina la cantidad y composición de los elementos acumulados en los tejidos de las plantas.

Se han encontrado relaciones positivas entre la deposición de los contaminantes atmosféricos y las concentraciones foliares en varias especies de plantas (Tomašević, 2004). Sin embargo, se sabe poco sobre la absorción de metales atmosféricos por las hojas (Uzu *et al.* 2010). A pesar de ello se ha encontrado que las partículas más pequeñas se pueden incorporar en las hojas, mientras que las grandes quedan atrapadas sobre la cera en la superficie (Birbaum *et al.*, 2010) o pueden ser absorbidas directamente a través de los estomas (Sun *et al.*, 2010), ya que las características de la epidermis son diferentes en cada especie (Tomašević *et al.*, 2005).

## **Biondicadores ambientales**

Los bioindicadores son organismos que manifiestan síntomas particulares en respuesta a cambios medioambientales, generalmente de manera cuantitativa (Hawksworth, 1992), que nos aportan información sobre ciertas características ecológicas del ambiente, es decir, físico-químicas, micro-climáticas, biológicas y funcionales, o sobre el impacto de ciertas prácticas en el medio. Se utilizan sobre todo para la evaluación ambiental (seguimiento del estado del ambiente, o de la eficacia de las medidas compensatorias, o restauradoras).

Los organismos más utilizados como indicadores biológicos son: las algas, hongos, líquenes, briófitos y los pteridófitos. Las algas, debido a sus exigencias nutricionales, muchas de ellas son bioindicadoras de la cantidad de materia orgánica del agua, son utilizadas para la monitorización de la calidad de las aguas. Los líquenes tienen un importante papel como bioindicadores de lectura inmediata de la contaminación medioambiental, de los cambios climáticos, de la estabilización del suelo y de la calidad el aire (Hawksworth *et al.*, 2005). Los briofitos (musgos) actúan igual que los líquenes, por sus características fisiológicas, estos sirven como monitores ambientales de la calidad del aire (Noriega *et al.*, 2008).

Actualmente se han realizado estudios con vegetación arbórea como indicadores de la calidad ambiental en ciudades contaminadas por MP, algunos ejemplos, son:

- Tomašević *et al.*, (2004) en el cual evaluaron la contaminación de metales pesados (Pb, Zn, Cu, Cd, Fe, Mn, Hg, Cr y Ni) en dos especies de árboles (*Aesculus hippocastanum* y *Tilia sp.*) comúnmente encontrados en parques de la ciudad de Belgrado, Serbia.

- Shcherbenko *et al.*, (2008) en el cual estimaron los niveles de metales pesados en acículas de pino (*Pinus sylvestris*) que se encontraban cerca de una planta industrial en la península de Kola, Rusia.
- Alcalá *et al.*, (2008). Realizaron una investigación en la Ciudad de Chihuahua, Chihuahua, en la cual determinaron la contaminación por MP (Ni, Cu, Co, V, Ti, Pb y Cd) a causa de la urbanización, utilizaron especies nativas arbóreas, los resultados fueron: Ciprés (*Cupressus arizonica*) alcanzó las mayores concentraciones de Ni, Cu, Co, Ti, V y Pb, también trabajo con Fresno (*Fraxinus spp.*), Moro (*Morus spp.*) y Sicomoro (*Platanus occidentalis*) la cual resulto con la presente menor de concentración de V, Ti y Pb.
- Sun *et al.*, (2010) evaluaron el nivel de contaminación atmosférica de tres zonas industriales de Guangdong, China, ellos compararon las concentraciones de cada zona industrial determinando la acumulación de Cu, Cd, Pb, Zn, Cr, Ni y Co en acículas de pino (*Pinus massoniana*).
- Kord *et al.*, (2010) determinaron los niveles de contaminación atmosférica por Pb, Cu, Cr, Ni y Zn, en acículas de pino (*Pinus eldarica*) en la ciudad de Teherán, Irán.
- Sawidis *et al.*, (2011) realizaron un estudio en dos especies de amplia distribución (*Platanus orientalis* L., y *Pinus nigra* Arn.) en tres ciudades de Europa; Salzburgo (Austria), Belgrado (Serbia) y Tesalónica (Grecia) en el cual estimaron la tasa de contaminación atmosférica y la influencia en el patrón de distribución de los metales transportados por el aire con el fin de conocer la calidad del aire en cuanto a la presencia de elementos tóxicos en los sitios de muestreo, así como la comparación de los metales entre las tres ciudades estudiadas.
- Rucandio *et al.*, (2011) evaluaron la viabilidad de algunas plantas ornamentales (*Cedrus deodara*, *Cupressus sempervirens*, *Pinus pinea*, *Nerium oleander*, *Pittosporum tobira* y *Ligustrum ovalifolium*) como posibles biomonitores de la contaminación atmosférica en Madrid.

### Descripción morfológica del Pino de Aleppo (*Pinus halepensis* Miller)

Este árbol alcanza una altura alrededor de los 10 metros, aunque puede llegar a crecer 20 metros. Presenta un fuste erguido, de corteza blanquecina o ceniza, que con la edad se resquebraja y adquiere un color pardo o rojizo. Su ramificación es de tipo decurrente, es decir, muy ramoso desde cerca de la base; es un árbol monoico que generalmente presenta las flores masculinas en las ramas inferiores y las femeninas en las superiores, además, es perennifolio, resinífero, con conos masculinos ovoideos o cilíndricos, axilares o terminales, con escamas dispuestas helicoidalmente y dos sacos polínicos en cada una. El estróbilo femenino es de 5 a 12 centímetros, cuyos primordios aparecen en los meses de marzo a mayo y maduran a finales del segundo verano, produciendo semillas de color gris oscuro en forma de piñón, con un ala tres veces más larga. Las acículas son finas y flexibles, agrupadas de dos en dos, con una longitud comprendida entre 6 y 10 centímetros. Estos pinos se caracterizan por la poca cantidad de hoja que tienen, presentando una copa redondeada y clara, con acículas agrupadas en los extremos de las ramas y no persistiendo en ellas más de dos años (Ferrer, 1968).



**Figura 1.** Imagen de la especie del Pino de Aleppo (*Pinus halepensis* Miller)

**Descripción morfológica del Ciprés del Mediterráneo (*Cupressus sempervirens* L.)**

Árbol que puede alcanzar 30 m de talla, con porte columnar o extendido. Corteza delgada de color pardo grisáceo, con largas fisuras longitudinales que no se exfolian. Ramillas cilíndricas, subtetrágonas, de alrededor de 1 mm de grosor. Hojas escamiformes, delgadas, aplanadas, con punta obtusa, deprimidas, imbricadas, de color verde oscuro mate, sin glándulas resiníferas. Inflorescencias masculinas terminales, de color amarillo. Inflorescencias femeninas terminales, solitarias o en grupos. Conos ovoideo-esféricos, de 2-3.5 cm de diámetro, de color verde, pasando a gris marrón lustroso en la madurez. Están formados por 10-14 escamas, con 8-20 semillas de ala estrecha por escama. Maduración bianual.



**Figura 2.** Imagen de la especie del Ciprés del Mediterráneo (*Cupressus sempervirens* L.)

### Descripción morfológica del mezquite (*Prosopis spp.*)

El mezquite es un arbusto o árbol espinoso de hasta 10 m de altura; Es muy espinoso y tiene ramas algo más fuertes que otros su sistema radical puede alcanzar más de 50 m de profundidad y hasta 15 m en sus laterales; los tallos son de corteza oscura y ramas con abundantes espinas axilares o terminales. Las hojas son compuestas, bipinnadas con 12 a 15 pares de folíolos oblongos o lineares, de 5 a 10 mm de largo. Las flores son de color amarillo verdoso, agrupado en racimos, miden de 4 a 10 mm, son bisexuales, actinomorfas, con 5 sépalos y 10 estambres. El fruto es una vaina de color paja o rojizo violáceo; con forma de lomento drupáceo, alargado, recto o arqueado y espiralado en algunos casos, indehiscente, de 10 a 30 cm de longitud, puede ser plano o cilíndrico en la madurez y contiene de 12 a 20 semillas; Los árboles de gran tamaño son de 50 cm de diámetro en el tronco y de 8 metros de altura se localizan frecuentemente en California, Arizona y Nuevo México, lugares en donde se encuentra agua en forma permanente a cinco metros de la superficie del suelo o en donde el índice de precipitaciones anuales es mayor a los 500mm. La *Prosopis* tiene unas vainas de color amarillo o de un rojo intenso que por lo regular son 13% proteínas y 35% sacarosa. La *Prosopis* es también tolerante a la sal y hay algunas variedades que son capaces de crecer en lugares con niveles de salinidad marina (CONAZA e INE, 2000).



**Figura 3.** Imagen de la especie del Mezquite (*Prosopis spp.*)

## MARCO METODOLOGICO

### Objetivos

#### Objetivo General

Analizar la concentración de metales pesados (Cd, Cr, Pb y V) en las hojas de las especies arbóreas seleccionadas en la ciudad de Saltillo, Coahuila.

#### Objetivos Específicos

Determinar concentraciones de los metales pesados de interés y compararlos con límites de toxicidad en especies vegetales.

Determinar el área de mayor concentración de metales pesados en la ciudad de Saltillo, Coahuila.

### Hipótesis

#### Hipótesis general

Las especies arbóreas de hojas perennes como el ciprés del mediterráneo (*Cupressus sempervirens*), el pino de alepo (*Pinus halepensis*) concentraran más los metales pesados de interés que el mezquite (*Prosopis spp.*).

## Descripción del área de estudio

Saltillo se encuentra ubicado geográficamente, al norte 25° 31', al sur 24° 32' de latitud norte; al este 100° 43', al oeste 101° 37' de longitud oeste. Cuenta con una extensión territorial de 6,837 kilómetros cuadrados que representa el 4.5 por ciento del total de la superficie de la entidad. Colinda al norte con los municipios de General Cepeda, Ramos Arizpe y Arteaga; al este con el municipio de Arteaga y el estado de Nuevo León; al sur con los estados de Nuevo León y Zacatecas; al oeste con el estado de Zacatecas y los municipios de Parras y General Cepeda (INEGI, 1998).

El clima en el municipio de Saltillo es de subtipos seco y semicálido. La temperatura media anual es de 11.5 a 21.8°C, y la precipitación media anual en el sur del municipio se encuentra en el rango de los 300 a 400 milímetros; al centro tiene un rango de 400 a 500 milímetros y al norte de 300 a 400 milímetros, con régimen de lluvias en los meses de abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre y octubre, y escasas en noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo. Los vientos predominantes soplan en dirección noreste con velocidad de 22.5 km/h. La frecuencia de heladas es de 20 a 40 días en la parte norte-noreste y suroeste; y en el resto de 40 a 60 días y granizadas de uno a dos días en la parte sureste, y de cero a un día en el resto.

Saltillo ha incrementado su área industrial y el número de su población (Pohl *et al.*, 2003). En el área urbana de Saltillo, hay un proceso de industrialización que se ha desarrollado a un ritmo marcadamente dinámico. En donde se observa una expansión de las industrias relacionadas con el proceso de globalización entre las que destacan, en el ámbito regional, las de ensamblado automovilístico y de autopartes (Mendoza, 2001). El municipio forma parte de la zona metropolitana Saltillo-Ramos Arizpe, municipios que juntos contribuyen con el 33.5% del Producto Interno Bruto del Estado. Las principales actividades del municipio son la industria manufacturera, el comercio y los

servicios; en nivel medio, la producción agrícola destaca en la producción de tomate, sorgo y avena forrajera, maíz grano, papa y nuez, así como la ganadería en la producción de ganado bovino y caprino, también se produce energía, y hay escasa actividad de minería.

Algunos trabajos que se han realizado en la ciudad de Saltillo para la detección de metales pesados y pm10 son:

Ramírez-Leal, (1986) mediante el análisis de muestreadores de alto volumen, determino concentraciones de compuestos de nitrógeno (nitratos), azufre (sulfatos), materia orgánica y metales pesados (Pb, Cr, Cd y Zn) en el municipio de Saltillo. En donde los nitratos y sulfatos fueron los contaminantes de mayor importancia dentro de la zona urbana, las áreas de mayor contaminación resultaron ser el norte, centro y suroeste del municipio. Llego a la conclusión de que la ciudad de saltillo tiene una buena calidad de aire casi todo el año considerando los criterios en ese tiempo en el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA). En el periodo de 1984 en los meses de Enero y Noviembre se presentaron las principales concentraciones de nitratos ( $310 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sulfatos ( $30.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), respectivamente; la de plomo ( $0.217 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y cromo ( $0.029 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Marzo; en Mayo el zinc ( $3.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ); y la de cadmio ( $0.037 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Octubre. Para el periodo de 1985 los valores más altos de nitratos ( $258.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y cadmio ( $0.032 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Octubre; de plomo ( $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Julio; la de los compuestos de azufre en Septiembre que fue de ( $63.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ); el de cromo ( $0.155 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Abril; y en Febrero la de zinc ( $1.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

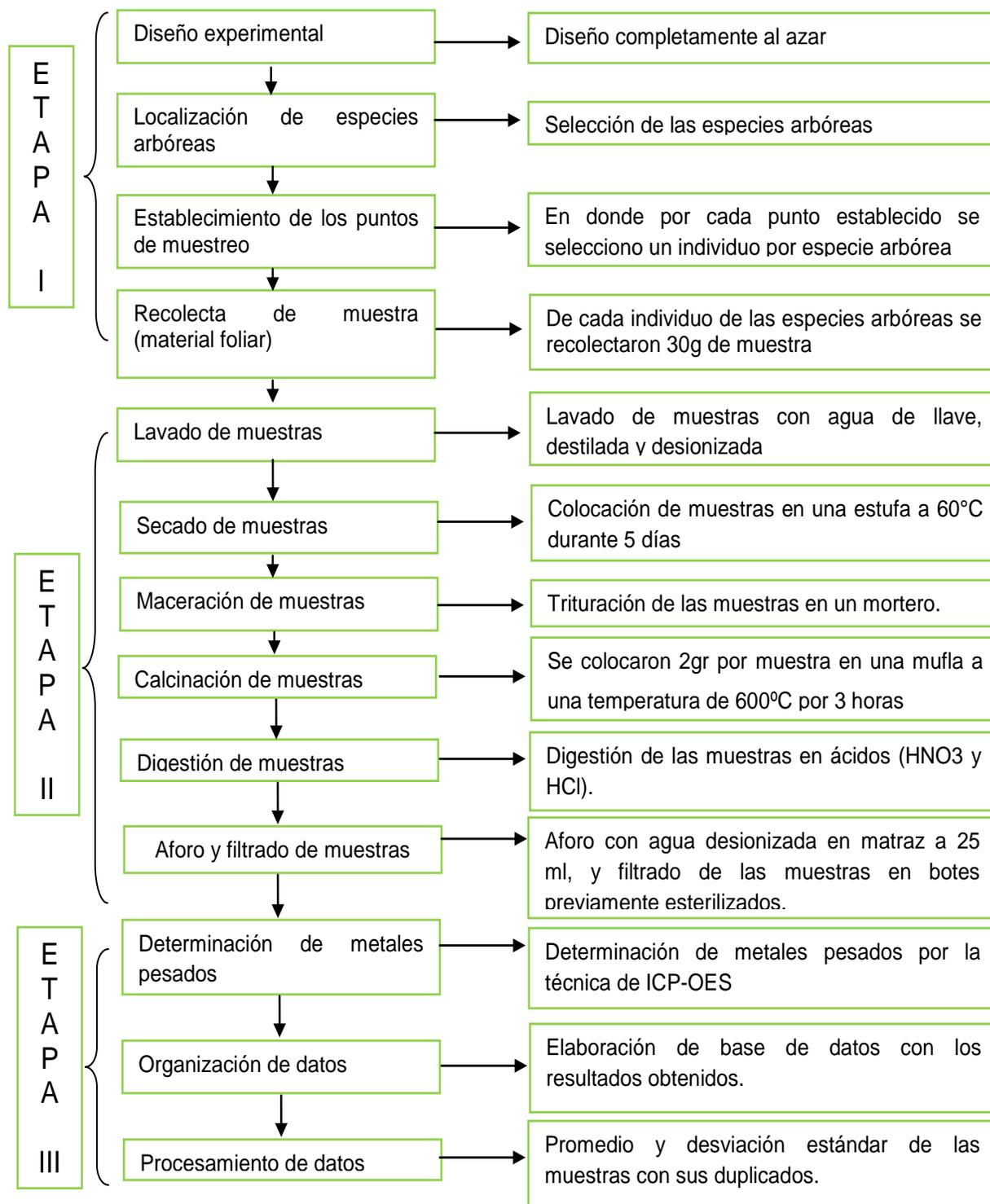
Herrera-Márquez, (2002) realizó un estudio calidad del agua a lo largo del "Arroyo del Pueblo" el cual está ubicado en el municipio de Saltillo, Coahuila, en donde se tomaron muestras del arroyo en las temporadas de invierno, primavera y verano del año 2001, determino concentraciones de carbonatos ( $\text{CO}_2$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_2$ ), Fosforo (P), Nitratos ( $\text{NO}_3$ ) y algunos metales por

espectrofotometría de absorción atómica, los cuales fueron Plomo (Pb), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Hierro (Fe), Magnesio (Mg), Potasio (K), Calcio (Ca) y Sodio (Na). En los resultados sus concentraciones promedio más altas en algún periodo de Mg fueron en invierno de  $42.36\text{mg/L} \pm 18.24\text{mg/L}$ , en primavera K de  $48.72\text{mg/L} \pm 27.77\text{mg/L}$ , en verano P  $0.04\text{mg/L} \pm 0.04\text{mg/L}$ , en invierno Pb  $0.020\text{mg/L} \pm 0.021\text{mg/L}$ , en primavera Cu  $0.007\text{mg/L} \pm 0.009\text{mg/L}$ , en verano Zn  $0.033\text{mg/L} \pm 0.017\text{mg/L}$ , en primavera Fe  $0.3\text{mg/L} \pm 0.2\text{mg/L}$

El inventario de emisiones de contaminantes a la atmósfera es un instrumento estratégico para la gestión de la calidad del aire que permite conocer el tipo y cantidad de contaminantes que son emitidos al aire por los diferentes sectores o categorías. Así se establece un monitoreo de Calidad del Aire del municipio de Saltillo por parte de la SEMA en el año 2017, en donde los principales contaminantes antropogénicos por PM10 son: caminos no pavimentados 63.14%, caminos pavimentados 9.34%, metalúrgica (incluye la siderúrgica) 8.80%, ladrilleras 4.47 veh > 3 ton y tractocamiones 3.02 industria metálica 2.94% y de las PM 2.5: caminos no pavimentados 39.63%, metalúrgica (incluye la siderúrgica) 16.98%, ladrilleras 10.71 veh > 3 ton y tractocamiones 7.28%, caminos pavimentados 5.86% y la industria metálica 5.72% (SEMA, 2017).

## MATERIALES Y MÉTODOS

El proyecto se llevo a cabo en la ciudad de Saltillo, Coahuila, el cual se desarrollo en dos áreas de trabajo, consistiendo tres etapas secuenciales: Etapa I. Trabajo en campo, Etapa II. Laboratorio y Etapa III. Análisis estadístico.



**Figura 4** Flujograma del proceso de investigación.

## Etapa I. Trabajo en Campo.

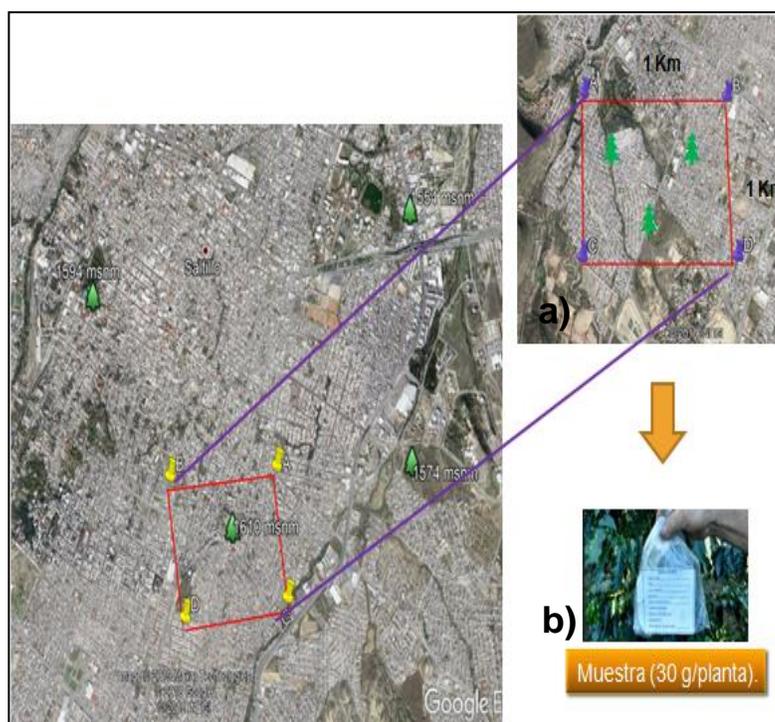
### Localización de las especies arbóreas representativas en la ciudad y distribución de los puntos de muestreo.



1. La distribución de los puntos se realizó de acuerdo a la estructura de la ciudad y a las especies arbóreas representativas de la ciudad de Saltillo, se seleccionaron 3 especies, las cuales fueron: *Pinus halepensis*, *Cupressus sempervirens* y *Prosopis glandulosa*, las cuales mostraron tener una amplia distribución en la ciudad.

**Figura 5.** Distribución de los puntos de muestreo

### Establecimiento del tamaño y selección de los puntos de muestreo y recolecta de la muestra (material foliar).



2. El tamaño de los puntos para el muestreo se estableció de 1 Km de ancho por 1 Km de largo, en donde se seleccionó un individuo por cada especie arbórea.

3. De cada individuo seleccionado se colectaron 30 g de material foliar.

**Figura 6.** a) Determinación de los puntos de muestreo y b) Recolecta de muestras.

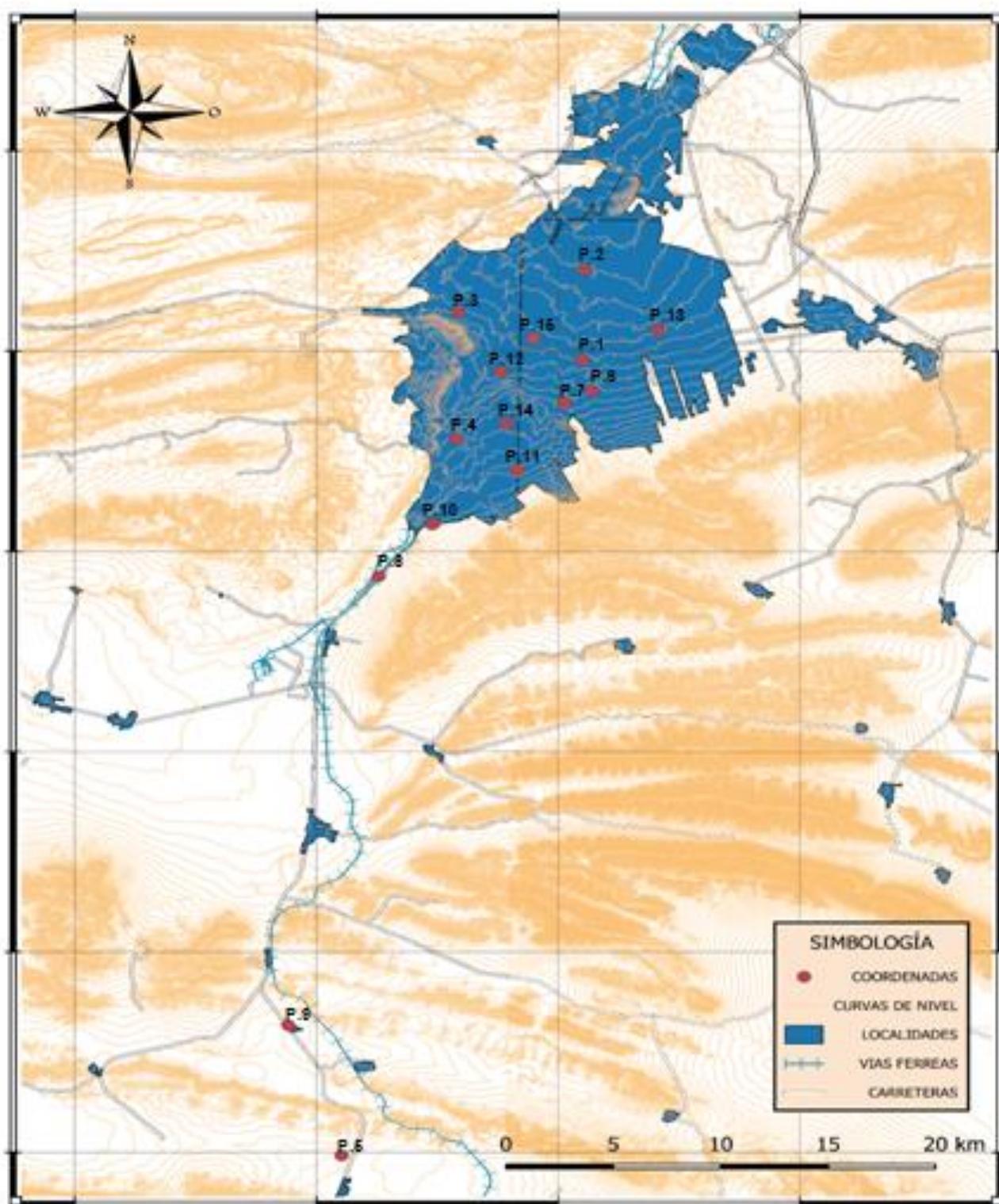


Figura 7. Mapa del área de estudio y ubicación de los puntos de muestreo.

➤ **Tabla 1.** Coordenadas con altura de los puntos de muestreo establecidos.

Puntos	Lat N	Long O	Altura (msnm)	Especie
P. 1	25°25'43.36"	100°58'15.21"	1554	<i>Pinus halepensis</i>
	25°25'43.36"	100°58'15.21"	1554	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°25'43.36"	100°58'15.21"	1554	<i>Prosopis spp.</i>
P. 2	25°28'28.88"	100°58'15.21"	1482	<i>Pinus halepensis</i>
	25°28'28.88"	100°58'15.21"	1482	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°28'28.88"	100°58'15.21"	1482	<i>Prosopis spp.</i>
P. 3	25°27'9.02"	101° 1'43.74"	1568	<i>Pinus halepensis</i>
	25°27'9.02"	101° 1'43.74"	1568	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°27'9.02"	101° 1'43.74"	1568	<i>Prosopis spp.</i>
P. 4	25°23'17.74"	101° 1'43.58"	1661	<i>Pinus halepensis</i>
	25°23'17.74"	101° 1'43.58"	1661	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°23'17.74"	101° 1'43.58"	1661	<i>Prosopis spp.</i>
P. 5	25° 1'26.92"	101° 4'32.11"	2012	<i>Pinus halepensis</i>
	25° 1'26.92"	101° 4'32.11"	2012	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25° 1'26.92"	101° 4'32.11"	2012	<i>Prosopis spp.</i>
P. 6	25°24'25.17"	100°58'43.99"	1574	<i>Pinus halepensis</i>
	25°24'25.17"	100°58'15.36"	1574	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°24'25.17"	100°58'43.99"	1574	<i>Prosopis spp.</i>
P. 7	25°24'48.92"	100°58'43.99"	1610	<i>Pinus halepensis</i>
	25°24'48.92"	100°57'58.57"	1610	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°24'48.92"	100°57'58.57"	1610	<i>Prosopis spp.</i>
P. 8	25°19'4.67"	101° 3'48.33"	1930	<i>Pinus halepensis</i>
	25°19'4.67"	101° 3'48.33"	1930	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°19'4.67"	101° 3'48.33"	1930	<i>Prosopis spp.</i>
P. 9	25° 5'23.10"	101° 6'4.50"	1913	<i>Pinus halepensis</i>
	25° 5'23.10"	101° 6'4.50"	1913	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25° 5'23.10"	101° 6'4.50"	1913	<i>Prosopis spp.</i>
P. 10	25°20'40.26"	101° 2'20.92"	1808	<i>Pinus halepensis</i>
	25°20'40.26"	101° 2'18.57"	1808	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°20'40.26"	101° 2'20.76"	1808	<i>Prosopis spp.</i>
P. 11	25°22'21.70"	101° 0'0.82"	1778	<i>Pinus halepensis</i>
	25°22'21.70"	101° 0'0.82"	1778	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°22'21.70"	101° 0'2.55"	1778	<i>Prosopis spp.</i>
P. 12	25°25'20.38"	101° 0'31.54"	1594	<i>Pinus halepensis</i>
	25°25'20.38"	101° 0'31.54"O	1594	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°25'20.38"	101° 0'31.54"	1594	<i>Prosopis spp.</i>
P. 13	25°26'39.86"	100°57'20.70"	1456	<i>Pinus halepensis</i>
	25°26'39.86"	100°56'10.23"	1456	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°26'39.86"	100°56'10.23"	1456	<i>Prosopis spp.</i>
P. 14	25°23'46.12"	101° 0'20.88"	1688	<i>Pinus halepensis</i>
	25°23'46.12"	101° 1'39.30"	1688	<i>Cupressus sempervirens</i>
	25°23'46.12"	101° 0'20.88"	1688	<i>Prosopis spp.</i>
P. 15	25°25'56.54"	100°59'37.14"	1571	<i>Pinus halepensis</i>
	25°25'56.54"	100°59'37.14"	1571	<i>Cupressus sempervirens</i>

## Etapa II. Laboratorio

### Lavado de muestras

Una vez recolectado los 100 gr de material foliar, se procedió a el lavado de las muestras, este se realizó primero con agua de llave, después con agua destilada y para finalizar con agua desionizada.



**Figura 8.** Lavado de muestras. a) Agua de llave. b) Agua destilada. c) Agua desionizada,

### Secado de material foliar

Ya lavadas las muestras, estas fueron puestas en una estufa a una temperatura de 60°C por 5 días (del jueves 4 de julio al lunes 8 de julio del 2019), esto para poder obtener materia seca de las mismas.



**Figura 9.** Secado de las muestras en estufas.

### Maceración de las muestras

Una vez que las muestras secas, se prosiguió a macerarlas con un mortero y con un pistilo, para después ponerlas en bolsas tipo ziploc.



**Figura 10.** Maceración de muestras.

### Toma de muestra y calcinación

Para el análisis de concentraciones de metales se tomaron muestras de 2g de material macerado el cual se depositó en un crisol y para tomar el peso de las mismas se utilizó una balanza analítica, posteriormente los crisoles con las muestras se pusieron en una mufla a una temperatura de 600°C por 3 horas.



**Figura 11.**a) Toma de muestra. b) Calcinación de muestras en mufla.

### Digestión de las muestras

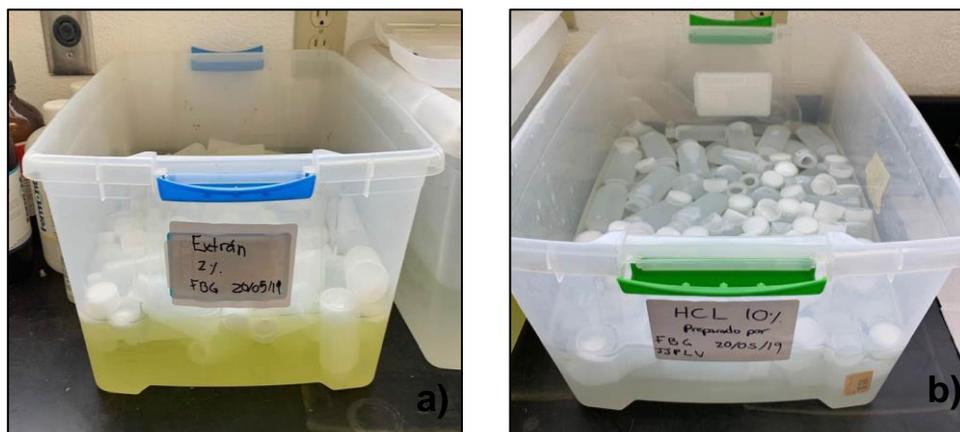
Una vez obtenidas las cenizas, se procedió a preparar las digestiones con 10 ml de HCL 1-3 y 0,5ml de HNO<sub>3</sub> concentrado en parrilla eléctrica durante 15-20 minutos.



**Figura 12.** Digestión de las muestras.

### Esterilización de botes

Los botes utilizados se sumergieron por 6 horas en jabón extrán al 2%, una vez terminado el tiempo se lavaron 7 veces con agua desionizada, para después ser puestos en HCl al 10% en donde los frascos se sumergieron por 30 minutos, para posteriormente de igual manera ser lavados 7 veces con agua desionizada.



**Figura 13.** Esterilización de botes. a) Esterilización de botes con jabón Extrán al 2%. b) Esterilización de botes con HCl al 10%.

### Filtrado de muestras

Una vez digeridas las muestras en ácido, se aforo en un matraz a 25 ml con agua desionizada para posteriormente ser filtradas en botes previamente esterilizados para el análisis de los elementos de interés.



**Figura 14.** Filtrado de muestras.

### Etiquetado de botes con las muestras

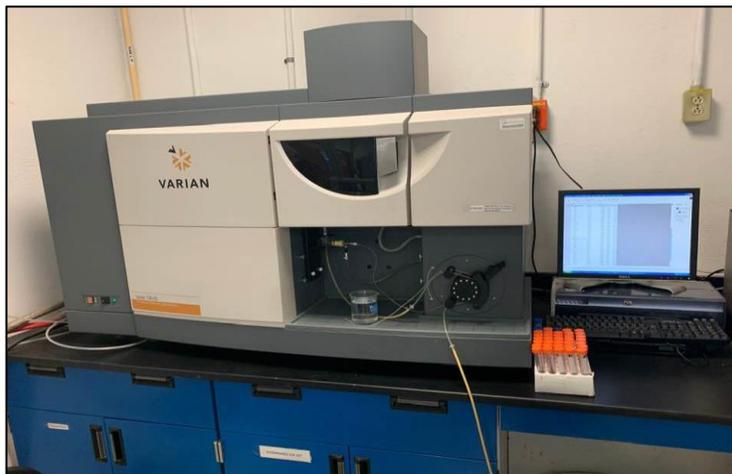
Una vez terminado el filtrado en los botes se prosiguió a etiquetarlos para su posterior análisis.



**Figura 15.** Etiquetado para identificación de las muestras.

## Determinación de metales pesados por la técnica de ICP-OES

Una vez obtenidas las digestiones estas se analizaron por medio de la técnica de ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado).



**Figura 16.** Determinación de metales pesados por la técnica de ICP-OES (Modelo Varian 730-ES).

### Procesamiento de datos

Con los resultados obtenidos de los metales de interés de las muestras procesadas por medio de la técnica de ICP-OES, se realizó el procesamiento de datos, en donde se elaboró una base de datos con los promedios y sus desviaciones estándar de las mismas, para posteriormente realizar gráficas y mapas para una mejor interpretación de los resultados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis de MP (Cd, Cr, Pb y V) por medio de la técnica de ICP-OES en las hojas de las especies arbóreas seleccionadas pudimos observar que:

El único punto con presencia de Cd fue el punto 4 (54.57µg/L) en la especie *Cupressus serpenvirens* (Figura 12 y Gráfica 1).

Para Cr la especie que presento mayor número de presencia fue *Pinus halepensis* en los puntos 2(60.52µg/L), 3(75.74µg/L), 6(68.60µg/L), 10(76.95µg/L), 11(54.21µg/L), 12(64.33µg/L), 13(57.53µg/L), 14(54.46µg/L) y 15(74.03µg/L), así después la especie *Cupressus serpenvirens* en los puntos 3(63.34µg/L), 4(129.29µg/L), 12(76.28µg/L) y 15 (63.93µg/L) y por último *Prosopis spp.* solo en el punto 12 (69.87µg/L) (Figura 13 y Gráfica 2).

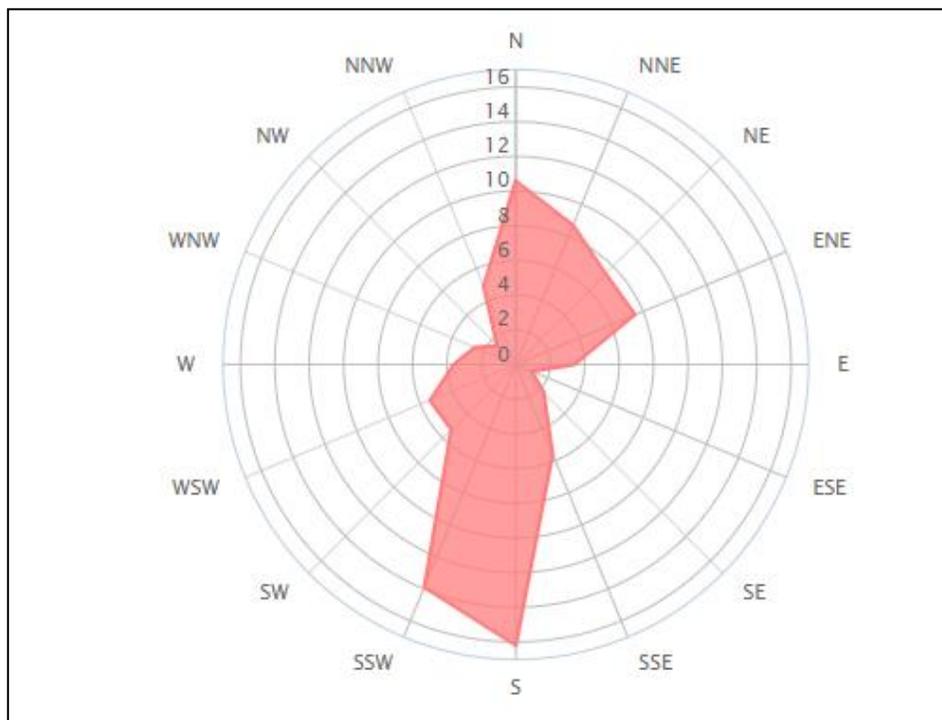
En Pb solo se encontró en los puntos 4 (783.67µg/L) y 15(119.54 µg/L) en la especie *Cupressus serpenvirens* y en el punto 2 (138.26 µg/L) en *Prosopis spp.* (Figura 14 y Gráfica 3).

Para V la especie con mayor presencia de este metal fue *Cupressus serpenvirens* en los puntos 3(59.48µg/L) y 4 (115.99 µg/L) y en solo en el punto 14 (51.92µg/L) en *Pinus halepensis* y en el punto 4 (54.23µg/L) en *Prosopis spp.* (Figura 15 y Gráfica 4).

Según los datos obtenidos de los análisis de los MP de interés podemos ver que la especie *Cupressus serpenvirens* resulto la de mayor concentración de en Cd, Pb y V, así como *Pinus halepensis* en Cr, con lo que se comprueba la hipótesis que las especies de hojas perennes retendrían o concentrarían mas los MP que el mezquite.

Los blancos o puntos de control no presentaron ningún nivel de concentración de los MP analizados (Cd, Cr, Pb y V) sin embargo en los puntos establecidos dentro de la ciudad si se encontraron algunos niveles de concentración de alguno de estos elementos, lo cual hace referencia a que en la ciudad de Saltillo pudiera existir alguna fuente contaminante de algunos de estos elementos, lo cual concuerda con algunos trabajos publicados que dicen que en la actualidad los entornos urbanos pueden representar mayor exposición de contaminación por MP que sitios polvorientos (Hinwood *et al.*, 2014; Alcalá *et al.*, 2012; Pachón *et al.*, 2008), y las zonas industriales tienen una marcada influencia de estos contaminantes en las ciudades (Aragón-Piña *et al.*, 2006).

El punto 3 el cual está ubicado en la Colonia Francisco I. Madero 1er Sector la cual está en el sureste de la ciudad, el punto 4 ubicado en la Colonia el Álamo I la cual se encuentra al sur de la ciudad, el punto 12 que se encuentra en el centro de la ciudad y el punto 15 ubicado por la Privada Emilio Carranza la cual se encuentra cerca del centro, resultaron con los mayores niveles de concentración de los MP analizados (Cd, Cr, Pb y V) y dichos puntos se encuentran en la zonas sureste y céntrica de la ciudad de Saltillo, lo cual pudiera ser debido a que en los últimos años la dirección de los vientos y con ello el arrastre de los MP se han movido hacia el sur de la ciudad de Saltillo proveniente del municipio de Ramos Arizpe (Figura 17), el municipio de Ramos Arizpe cuenta con una de las zonas industriales más importantes y grandes del Estado de Coahuila (Mendoza, 2001), dicha industria pudiera estar aportando algunos contaminantes que pudieran estar siendo arrastrados por la dirección del viento y quedar retenidos en algunas localidades de la ciudad de Saltillo. Otra posible fuente de concentración de algunos MP en las ciudades pudiera deberse a las practicas locales realizadas (Alcalá *et al.*, 2008).



**Figura 17.** Distribución de la dirección el viento Saltillo-Ramos Arizpe de entre el 01/2012 - 09/2019 (Windfinder, 2019).

Pese a que algunas especies de plantas presenten una tolerancia alta a los metales pesados, existen límites establecidos por diversos autores sobre las concentraciones en los tejidos de las mismas, puesto que a concentraciones elevadas pueden llegar a afectar los mecanismos fisiológicos y afectar el funcionamiento de diversas enzimas y proteínas. Entre los parámetros y límites de toxicidad por metales pesados en especies vegetales establecidos para Cr va de 5,000 a 30,000  $\mu\text{g/L}$  (Calzoni *et al.*, 2007), para Pb 30,000 a 300,000  $\mu\text{g/L}$  (Padmavathiamma y Li *et al.*, 2007), para Cd 5,000 a 700,000  $\mu\text{g/L}$  (Pugh *et al.*, 2002). Dicho lo anterior, todos los valores se encuentran dentro de los rangos normales de metales pesados (Pb, Cd, Cr), en los resultados obtenidos en esta investigación, según los autores referenciados.

En el trabajo que realizó Herrera-Márquez, (2002) en el estudio de calidad del agua a lo largo del “Arroyo del Pueblo” en la ciudad de Saltillo, los resultados de

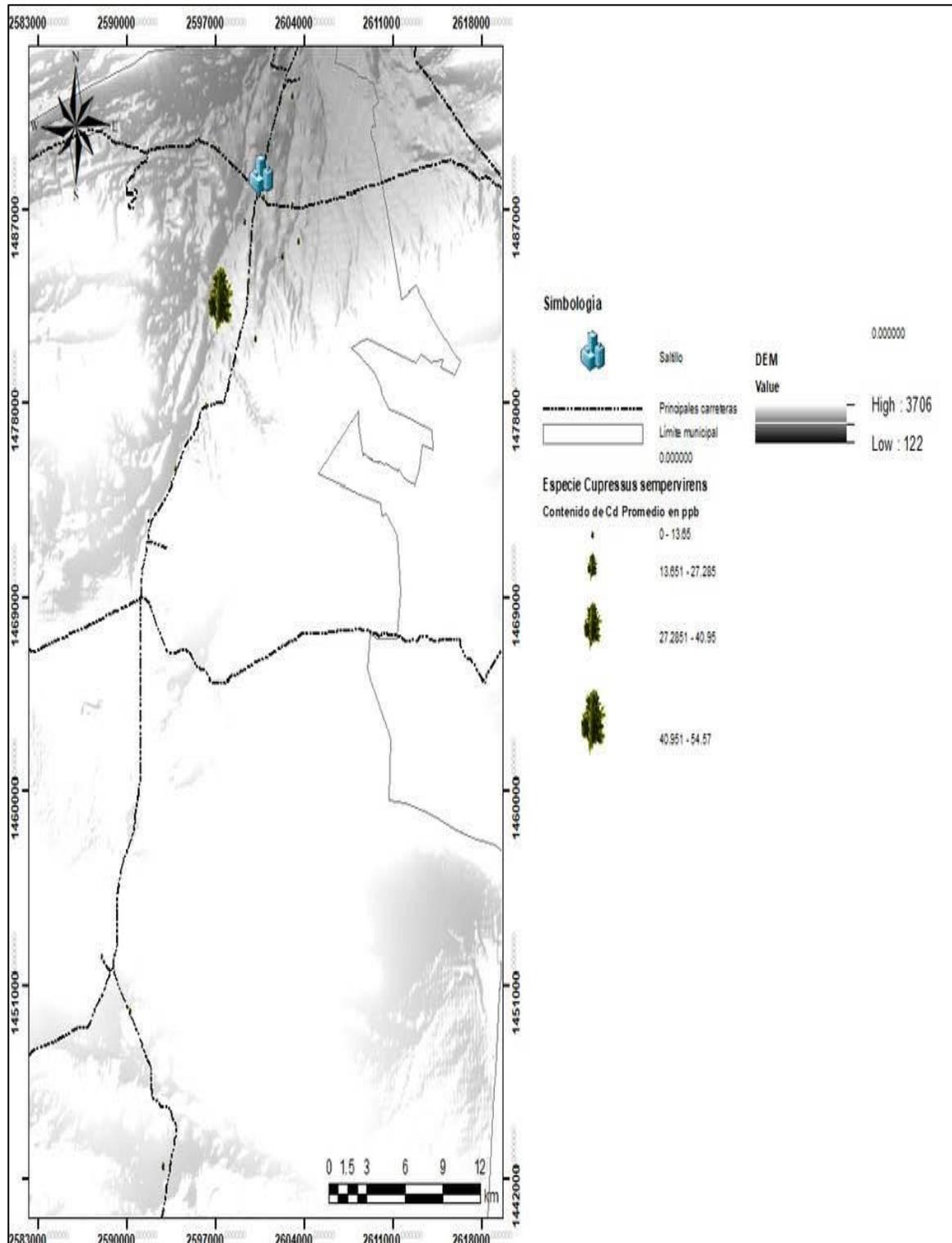
sus concentraciones promedio más altas en Pb obtuvieron 20 µg/L (época de invierno), mientras que en este trabajo se encontraron valores de 783.67 µg/L (Punto 4) y 119.54 µg/L (Punto 15) en la especie *Cupressus serpenvirens* y 138.26 µg/L (Punto 2) en *Prosopis spp.* para este elemento.

En la tesis realizada por Ramírez-Leal, (1986) mediante el análisis de muestreadores de alto volumen, para el año 1984 las principales concentraciones de plomo (0.217 µg/m<sup>3</sup>) y cromo (0.029 µg/m<sup>3</sup>) fueron en el mes Marzo y la de cadmio (0.037 µg/m<sup>3</sup>) en Octubre. Para el periodo de 1985 los valores más altos de cadmio (0.032 µg/m<sup>3</sup>) se registraron en el mes de Octubre; de plomo (0.13 µg/m<sup>3</sup>) en Julio; (63.69 µg/m<sup>3</sup>) y la de cromo (0.155 µg/m<sup>3</sup>) en Abril, con lo podemos observar que la variación de los contaminantes en este caso de los MP varía dependiendo de la temporada, ya que son varias las condiciones que determinan las concentraciones de estos elementos a través del tiempo.

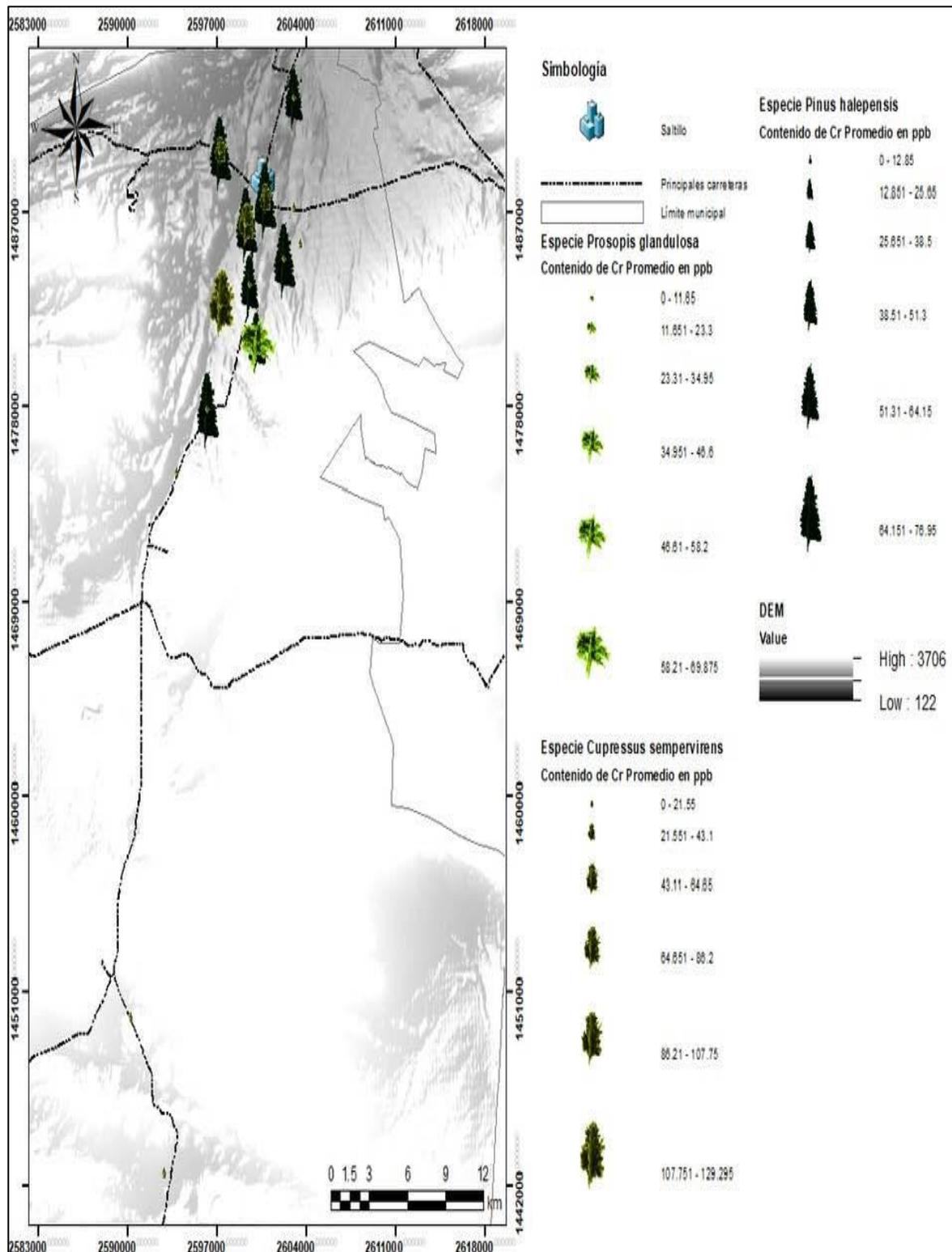
La vegetación arbórea, además de embellecer los escenarios de las ciudades, mejora la calidad del aire significativamente, ya que remueve las partículas suspendidas en el ambiente, lo cual es un servicio ecológico importante. La capacidad de retención de contaminantes en sus copas es posible usarla como un indicador de calidad ambiental (Astorga-Bustillos *et al.*, 2011). Al respecto, existen diversos trabajos de investigación con diferentes tipos de plantas, y se ha determinado que las acículas de pino son el material más utilizado, junto con los musgos, para este propósito (Piccardo *et al.*, 2005), entre las especies de pinos con las que se han realizado estudios de biomonitoreo ambiental por contaminantes, se encuentran: *Pinus sylvestris* (Shcherbenko *et al.*, 2008), *Pinus massoniana* (Sun *et al.*, 2010), *Pinus eldarica* (Kord *et al.*, 2010), *Pinus nigra* (Sawidis *et al.*, 2011), *Pinus halepensis* (Astorga-Bustillos *et al.*, 2011), *Pinus pinea* (Rucandio *et al.*, 2011). Sin embargo, las cupresáceas también han demostrado ser especies bioindicadoras de contaminación ambiental, algunas de las especies con las que se ha trabajado son: *Cupressus*

*arizonica* (Alcalá *et al.*, 2008) y *Cupressus sempervirens* (Rucandio *et al.*, 2011).

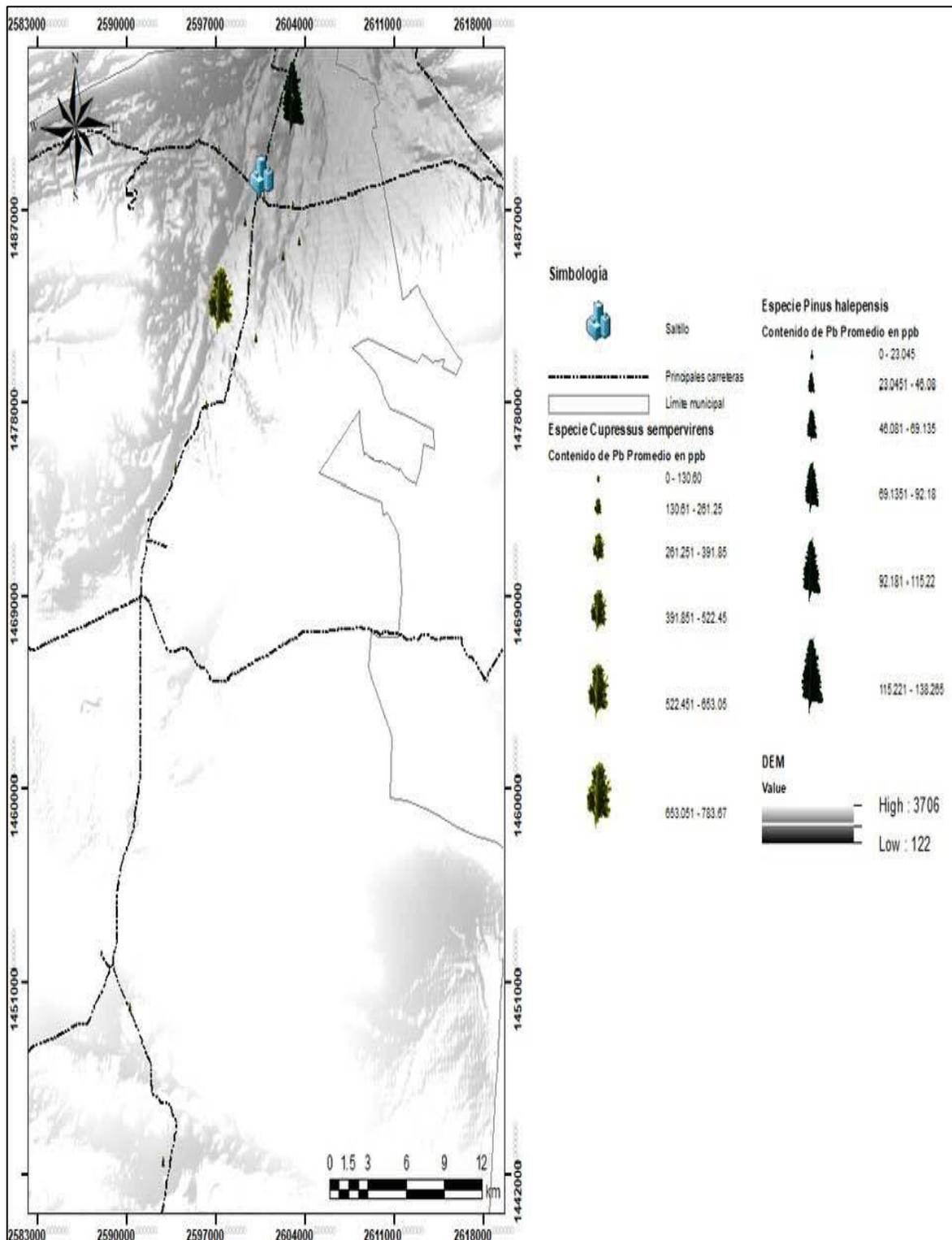
Una ventaja de las coníferas sobre las especies de hoja ancha (hojas caducifolias) es que acumulan contaminantes atmosféricos por varios años por el hecho de ser especies de hojas perennes (Di Guardo *et al.*, 2003). A pesar de que las especies con hojas perennes son útiles para tal fin, la interpretación cuantitativa de los datos es complicada por la falta de estudios comparativos (Hellström *et al.*, 2004).



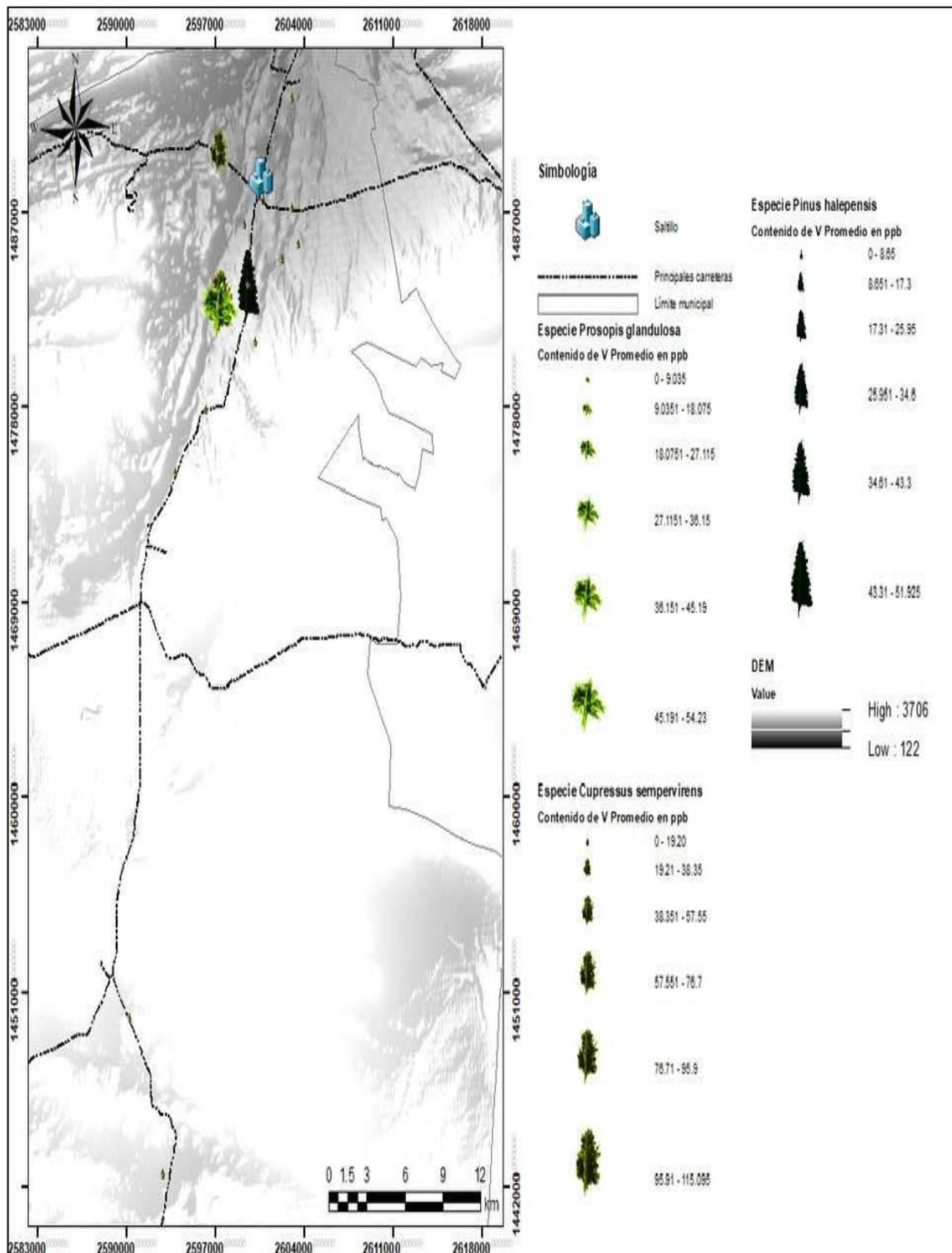
**Figura 18.** Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de Cd.



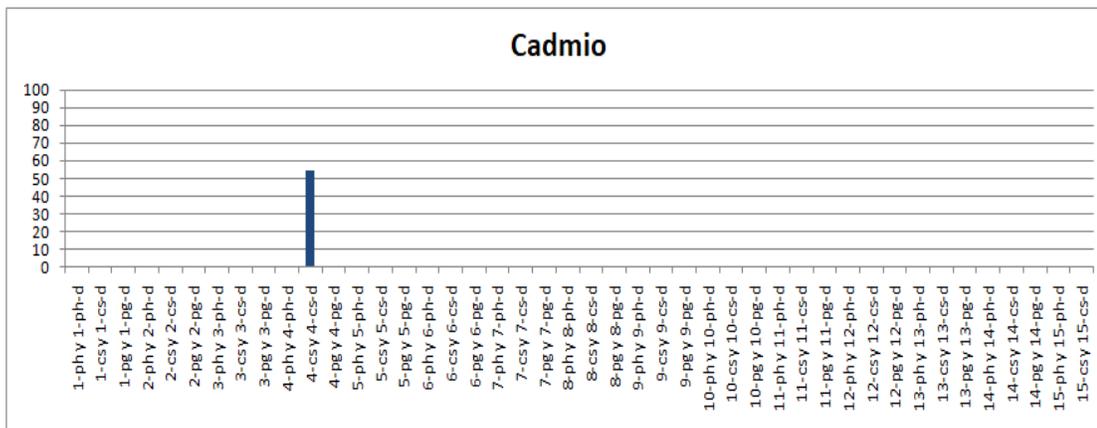
**Figura 19.** Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de Cr.



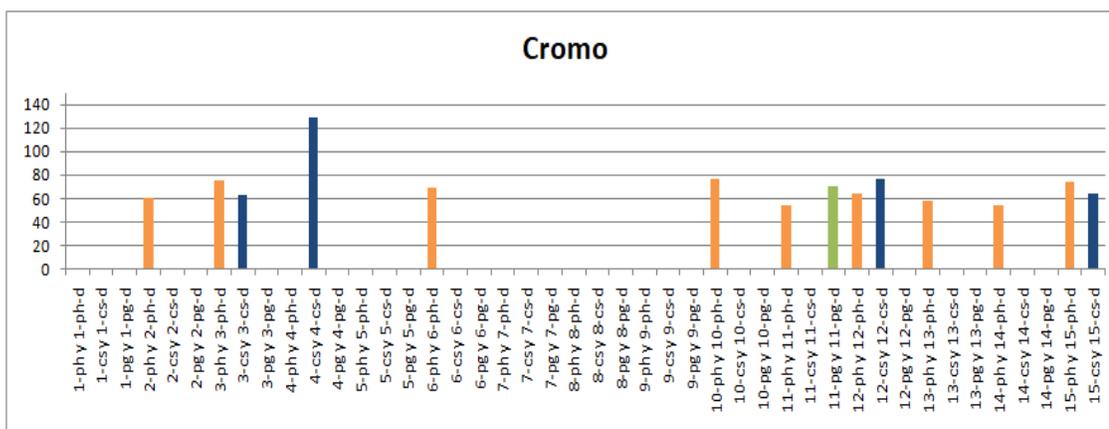
**Figura 20.** Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de Pb.



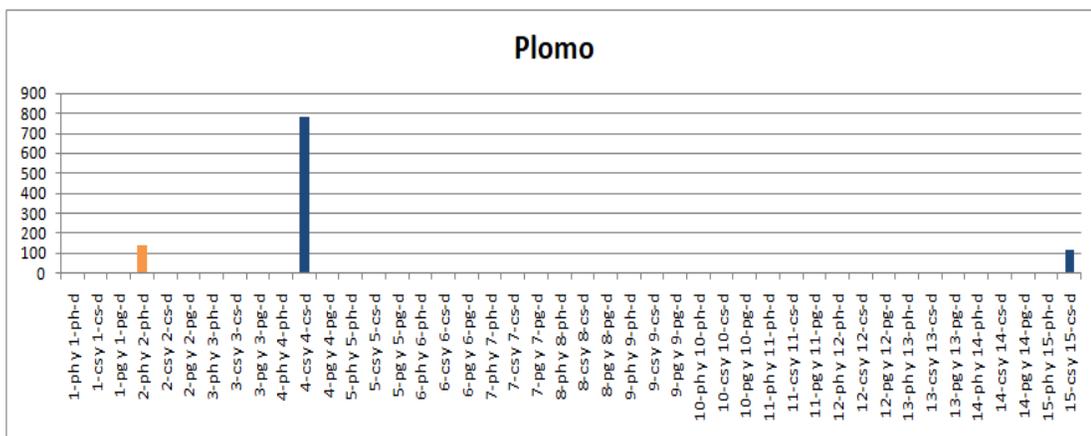
**Figura 21.** Mapa de distribución de los puntos de muestreo con concentraciones de V.



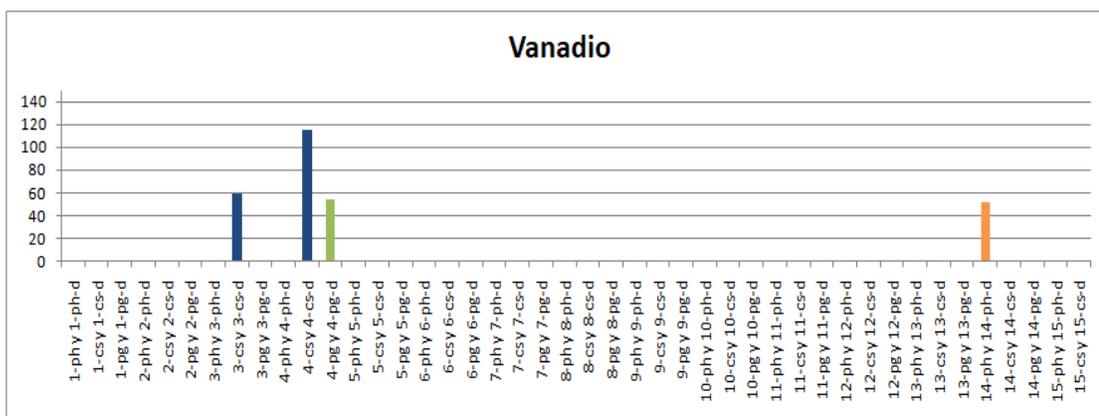
Gráfica 1. Concentraciones en  $\mu\text{g/L}$  de promedios de muestras y duplicados (-d) de Cd en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en *Pinus halepensis* (ph), *Cupressus serpenvirens* (cs), *Prosopis spp.* (pg).



Gráfica 2. Concentraciones en  $\mu\text{g/L}$  de promedios de muestras y duplicados (-d) de Cr en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en *Pinus halepensis* (ph), *Cupressus serpenvirens* (cs), *Prosopis spp.* (pg).



Gráfica 3. Concentraciones en  $\mu\text{g/L}$  de promedios de muestras y duplicados (-d) de Pb en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en *Pinus halepensis* (ph), *Cupressus serpenvirens* (cs), *Prosopis spp.* (pg).



Gráfica 4. Concentraciones en  $\mu\text{g/L}$  de promedios de muestras y duplicados (-d) de V en los diferentes puntos de muestreo (1-15), en *Pinus halepensis* (ph), *Cupressus serpenvirens* (cs), *Prosopis spp.* (pg).

## CONCLUSIONES

Las zonas sureste y céntrica de la ciudad de Saltillo obtuvieron las mayores concentraciones de los MP analizados (Cd, Cr, Pb y V) y la especie *Cupressus serpenvirens* resulto la de mayor concentración de MP en Cd, Pb y V, así como *Pinus halepensis* en Cr, con lo que se comprueba la hipótesis que las especies de hojas perennes retendrían o concentrarían más los MP que el mezquite.

Los blancos o puntos de control no tuvieron ningún nivel de concentración de los MP analizados, lo cual hace referencia a que en la ciudad de Saltillo pudiera existir algún contaminante el cual está provocando la aparición de algunos de estos elementos.

Surge la necesidad de realizar investigación acerca de concentraciones de MP ya sea en suelo, agua o incluso en el polvo, para poder determinar cuál es la posible fuente de estos elementos en la ciudad de Saltillo.

## REFERENCIAS

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C and Barberis, R. (2002). Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental pollution*, 119(2), 177-193.
- Adriano, D. C. (2001). Arsenic. In *Trace elements in terrestrial environments*. Springer, New York, NY. Pp. 219-261.
- Alcalá, J., Sosa, M., Moreno, M., Quintana, C., Quintana, G., Miranda, S., Rubio, A. (2008). Metales pesados en vegetación arbórea como indicador de la calidad ambiental urbana: ciudad de Chihuahua, México. *Multequina*, (17), 39-54.
- Alcalá Jáuregui, J., Ávila Castorena, C., Rodríguez Ortiz, J. C., Hernández Montoya, A., Beltrán Morales, F. A., Rodríguez Fuentes, H., Loya Ramírez, J. G. (2012). Metales pesados como indicador de impacto de un sistema ecológico fragmentado por usos de suelo, San Luis Potosí, México. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 44(2).
- Aragón-Piña, Antonio, Campos-Ramos, Arturo A., Leyva-Ramos, Roberto, Hernández-Orta, Martha, Miranda-Ortiz, Nicolás y Luszczewski-Kudra, Antoni. (2006). Influencia de emisiones industriales en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 22(1), 5-15.}
- Astorga Bustillos, Fernando Rafael, Sosa Cerecedo, Manuel, Herrera Peraza, Eduardo Florencio, Moreno López, Myriam Verónica, Tena Vega, Melitón, Campos Trujillo, Alfredo. (2011). *Pinus halepensis* Mill: como indicador de contaminación atmosférica en una zona industrial urbana. *Revista mexicana de ciencias forestales*, 2(7), 79-86.
- Ballesta, R. J. (2017). *Introducción a la contaminación de suelos*. Mundi-Prensa Libros.
- Birmaum K., R. Brogiolo, M. Schellenberg, E. Martinoia, W. J. Stark, D. Gunther. (2010). No evidence for cerium dioxide nanoparticle translocation in maize plants. *Environmental Science and Technology*, 44: 8718-8723.
- Calzoni G. L., F. Antagnoni, P. E. Fonti, A. Gnes and A. Speranza. (2007). Active biomonitoring of heavy metal pollution using *Rosa rugosa* plants. *Environmental Pollution*, 149: 239-245.

- Carpena, R.O. y M.P. Bernal. (2007). Claves de la fitorremediación: fitotecnologías para la recuperación de suelos. *Ecosistemas Revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente* 16 (2).
- CONAZA E INE. (2000). El mezquite *Prosopis spp.* Centro de investigación regional del noroeste campo experimental todos santos. 52pp.
- Costa, M. (2000). Chromium and nickel. In: Zalups, R.K., Koropatnick, J. (Eds.), *Molecular Biology and Toxicology of Metals*. Taylor and Francis, Great Britain, pp. 113e114.
- Covarrubias, S. A., y Cabriales, J. J. P. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
- Cruz Campas, M. E., Gómez Álvarez, A., Quintero Núñez, M., y Varela Salazar, J. (2013). Evaluación de la calidad del aire respecto de partículas suspendidas totales (PST) y metales pesados (Pb, Cd, Ni, Cu, Cr) en la Ciudad de Hermosillo, Sonora, México, durante un periodo anual. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 29(4), 269-283.
- Di Guardo, A., S. Zaccara, B. Cerabolini, M. Acciarri, G. Terzaghi and D. Calamari. (2003). Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere* 52 (5): 789-797.
- Fernández A., Ternero M., Barragán F., and Jiménez J. (2000). An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere – Global Change Science* 2, 123–136.
- Ferrer G., J. (1968). *Nuestros árboles forestales*. Ed. Colosol, Madrid, España. pp. 28-30.
- Gadd G. (1992) *Heavy metals pollutants: environments and biotechnological aspects*. Academic Press Inc., 9: 174-185.
- Gaikwad, U. S., Ranade, C. D., and Gadgil, J. M. (2006). Plants as Bio-indicators of Automobile Exhaust Pollution- a Case Study of Sangli City. *Journal of the Institution of Engineers(India), Part EN, Environmental Engineering Division*, 86, 26-28.
- Galán, E., and Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 10, 48-60.

- García-Lestón, J., Méndez, J., Pásaro, E., and Laffon, B. (2010). Genotoxic effects of lead: an updated review. *Environment International*, 36(6), 623-636.
- Gjorgieva D., T. Kadifkova-Panovska, K. Baceva and T. Stafilov. (2011). Assessment of heavy metal pollution in Republic of Macedonia Using a Plant Assay. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 60: 233-240.
- Hawksworth, D. L. (1992). Litmus tests for ecosystem health: the potential of bioindicators in the monitoring of biodiversity. *Biodiversity: implications for global food security.*, 184-204.
- Hawksworth, D. L., Iturriaga, T., y Crespo, A. (2005). Líquenes como bioindicadores inmediatos de contaminación y cambios medio-ambientales en los trópicos. *Revista Iberoamericana de micología*, 22(2), 71-82.
- Henry, J. G., Heinke, G. W., y Escalona, H. J. (1999). *Ingeniería ambiental*. Pearson Educación.
- He, Z. L., Yang, X. E., and Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of trace elements in medicine and biology*, 19(2-3), 125-140.
- Hellström, A., H. Kylin, W. M. J. Strachan and S. Jensen. (2004). Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe. *Environmental Pollution* 128 (1-2): 29-48.
- Hernández Bárcenas, G., Castillo, F. Ávalos Borja, M., y Martínez Villegas, N. V. (2017). Síntesis de arseniatos de calcio (guerinita, haidingerita y farmacolita) morfológicamente similares a los encontrados en suelos contaminados. *Revista nternacional de contaminación ambiental*. 33:153-163.
- Herrera-Márquez.(2002). Determinación de indicadores de calidad del agua en el arroyo "del pueblo" de Saltillo, Coahuila. UAAAN. Tesis de Licenciatura.
- Hinwood, A., Callan, A. C., Heyworth, J., McCafferty, P., and Sly, P. D. (2014). Children's personal exposure to PM10 and associated metals in urban, rural and mining activity areas. *Chemosphere*, 108, 125-133.
- INEGI. (1998). Cuaderno Estadístico Municipal. Saltillo, Estado de Coahuila.

- INEGI., (2015). Principales resultados de las Encuestas Intercensal 2015. Coahuila de Zaragoza. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México.
- Jiménez, B. E. (2001). La contaminación ambiental en México. Editorial Limusa. Pp: 48-72.
- Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soils and plants. CRC press.
- Maldonado, J. (2009). Ciudades y contaminación ambiental. Revista de Ingeniería, (30).
- Kord B., A. Mataji and S. Babaie. (2010). Pine (*Pinus eldarica* Medw.) needles as indicator for heavy metals pollution. International Journal of Environmental Science and Technology, 7 (1): 79-84.
- Maldonado, J. (2009). Ciudades y contaminación ambiental. Revista de Ingeniería, (30).
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., and Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). Atmospheric Environment, 35(27), 4639-4650.
- Markert B. (2007). Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metal in the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 21: 77-82.
- Mendoza, J. (2001). Crecimiento y especialización en la región Saltillo-Ramos Arizpe. Comercio Exterior, 51(3), 250-258.
- Mohanraj, R., Azeez, P. A., and Priscilla, T. (2004). Heavy metals in airborne particulate matter of urban Coimbatore. Archives of environmental contamination and toxicology, 47(2), 162-167.
- Morales-García, S. S., Rodríguez-Espinosa, P. F., Jonathan, M. P., Navarrete-López, M., Herrera-García, M. A., and Muñoz-Sevilla, N. P. (2014). Characterization of As and trace metals embedded in PM 10 particles in Puebla City, México. Environmental monitoring and assessment, 186(1), 55-67.
- Noriega, P., Medici, A., Murillo, A., Bedón, J., Haro, F., y Galecio, G. (2008). Estudio de la concentración de cadmio y plomo en el aire de la ciudad de Quito, empleando briofitas como biomonitores. LA GRANJA. Revista de Ciencias de la Vida, 8(2), 17-24.

- Özcan M. M., M. Harmankaya and S. Gezgin. (2012). Mineral and heavy metal contents of the outer and inner tissues of commonly used fruits. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184: 313-320.
- Pachón, J. E., y Vela, H. S. (2008). Análisis espacio-temporal de la concentración de metales pesados en la localidad de Puente Aranda de Bogotá-Colombia. *Revista Facultad de Ingeniería*, (43), 120-133.
- Padmavathiamma, P. K., and Li, L. Y. (2007). Phytoremediation technology hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1-4), 106-12.
- Piccardo, M. T., M. Pala, B. Bonaccorso, A. Stella, A. Redaelli, G. Paola and F. Valerio. (2005). *Pinus nigra* and *Pinus pinaster* needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution* 133 (2): 293-301.
- Pohl, K., Therrell, M. D., Blay, J. S., Hernandez, J. J. C., Castro, S. D., Oviedo, E. C., and Salazar, S. B. (2003). A cool season precipitation reconstruction for Saltillo, Mexico 11th North American Dendroecological Fieldweek, Climatic Reconstruction Research Group, Saltillo, Mexico, August 2001. *Tree-ring research*, 59(1), 11-19.
- Pugh, R. E., Dick, D. G., and Fredeen, A. L. (2002). Heavy metal (Pb, Zn, Cd, Fe and Cu) contents of plant foliage near the Anvil range lead/zinc mine, Faro, Yukon Territory. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52, 273–279.
- Ramírez-Leal, R. (1986). Estudio preliminar de evaluación de la calidad del aire, en la Cd. de Saltillo, Coah., México. Tesis de Maestría.
- Roy, S., Labelle, S., Mehta, P., Mihoc, A., Fortín, N, Masson, C, Leblan, R., Cha, G., Sura, C, Gallipeau, C, Olsen, C, Delisle, S., Labrecque, M., Greer, C. W. (2005). Phytoremediation of heavy metal and PAH-contaminated brownfield sites. *Plant and Soil*. 272: 277-290.
- Rucandio M. I., Ma. D. Petit-Domínguez, C. Fidalgo-Hijano and R. García-Giménez. (2011). Biomonitoring of chemical element in an urban environment using arboreal and bush plant species. *Environmental Science and Pollution Research*, 18: 51-63.
- SEMA. (2017). Programa de gestión para mejorar la calidad del aire del Estado de Coahuila de Zaragoza 2017-2026. 05-03-2019, SEMARNAT.
- Shcherbenko, T. A., Koptsik, G. N., Groenenberg, B. J., Lukina, N. V., and Livantsova, S. Y. (2008). Uptake of nutrients and heavy metals by pine

- trees under atmospheric pollution. Moscow University Soil Science Bulletin, 63(2), 51-59.
- Spiegel H. (2002). Trace element accumulation in selected bioindicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube Lowland. Turk. Journal Chemistry. 26: 815-823.
- Sun F. F., D. Wen, Y. Kuang, J. Li, J. Li and W. Zuo. (2010). Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in needles of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) growing nearby different industrial sources. Journal of Environmental Sciences, 22 (7): 1006-1012.
- Tomašević M., S. Rajšić, D. Đordović, M. Tasić, J. Krstić and V. Novaković. (2004). Heavy metals accumulation in tree leaves from urban areas. Environmental Chemistry Letters, 2: 151-154.
- Tomašević M., Vukmirović Z., Rajšić S., Tasić M. and B. Stevanović. (2005). Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area. Chemosphere. 61: 1178-1185.
- Trejo Calzada, R., García Olvera, N., Flores Hernández, A., Arreola Ávila, J., Santamaría César, E., y Gutiérrez Acosta, G. (2006). Evaluación de niveles de contaminación con plomo en suelos de Bermejillo Dgo. Revista Chapingo Serie Zonas Áridas. 2:225-229.
- Uzu G., S. Sobanska, G. Sarret, M. Munoz and C. Dumat. (2010). Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts. Environmental Science and Technology 44: 1036-1042.
- Valls M., De Lorenzo V. (2002) Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. FEMS Microbiology Reviews, 26: 327-338.
- Vardanyan, L. G., Ingole, B. S. (2006). Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. Environment International. 32: 208-218.
- Volke, S. T.; Velasco, J. A.T.; De la Rosa, P. D. A. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología.
- Vullo, D. L. (2003). Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. Química Viva, 2(3).
- Windfinder. (2019). Datos meteorológicos históricos y observaciones. Recuperado 22 de Octubre de 2019, de Estadísticas del viento y del

tiempo Saltillo/Ramos Arizpe website:  
[https://es.windfinder.com/windstatistics/salttillo\\_ramos\\_arizpe](https://es.windfinder.com/windstatistics/salttillo_ramos_arizpe)

Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., and Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, 159 (1), 84-91.

## Anexos

$\mu\text{g kg}^{-1}$	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
Clave	Cd	Cd	Cr	Cr	V	V	Pb	Pb
1-ph y 1-ph-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-cs y 1-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-pg y 1-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-ph y 2-ph-d	ND	ND	60.52	12.9824805	ND	ND	138.265	124.8255601
2-cs y 2-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-pg y 2-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-ph y 3-ph-d	ND	ND	75.74	36.4018571	ND	ND	ND	ND
3-cs y 3-cs-d	ND	ND	63.345	4.9426764	59.485	59.485	ND	ND
3-pg y 3-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-ph y 4-ph-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-cs y 4-cs-d	54.57	6.46295598	129.295	2.496086938	115.095	3.358757211	783.67	9.461088732
4-pg y 4-pg-d	ND	ND	ND	ND	54.23	5.982123369	ND	ND
5-ph y 5-ph-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5-cs y 5-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5-pg y 5-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-ph y 6-ph-d	ND	ND	68.605	26.31144333	ND	ND	ND	ND
6-cs y 6-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-pg y 6-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7-ph y 7-ph-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7-cs y 7-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7-pg y 7-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8-ph y 8-ph-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8-cs y 8-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8-pg y 8-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9-ph y 9-ph-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9-cs y 9-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9-pg y 9-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10-ph y 10-ph-d	ND	ND	76.95	38.11305551	ND	ND	ND	ND
10-cs y 10-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10-pg y 10-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11-ph y 11-ph-d	ND	ND	54.21	5.953839098	ND	ND	ND	ND
11-cs y 11-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11-pg y 11-pg-d	ND	ND	69.875	3.599173516	ND	ND	ND	ND
12-ph y 12-ph-d	ND	ND	64.335	8.322646815	ND	ND	ND	ND
12-cs y 12-cs-d	ND	ND	76.28	4.398204179	ND	ND	ND	ND
12-pg y 12-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13-ph y 13-ph-d	ND	ND	57.53	ND	ND	ND	ND	ND
13-cs y 13-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13-pg y 13-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14-ph y 14-ph-d	ND	ND	54.465	6.314463556	51.925	2.722361108	ND	ND
14-cs y 14-cs-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14-pg y 14-pg-d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15-ph y 15-ph-d	ND	ND	74.03	33.9835519	ND	ND	ND	ND
15-cs y 15-cs-d	ND	ND	63.935	1.19501046	ND	ND	119.545	98.3514822