

ESTUDIO DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA POR METALES
EN EL VALLE DE LA CIUDAD DE GUATEMALA, POR LA
TECNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

ESTUDIO DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA POR METALES
EN EL VALLE DE LA CIUDAD DE GUATEMALA, POR LA
TECNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

ENRIQUE MENCER SINDICARAL

Trabajo de Investigación presentado para optar
al grado académico de Licenciado, en Física.

Guatemala

1966

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

ESTUDIO DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA POR METALES
EN EL VALLE DE LA CIUDAD DE GUATEMALA, POR LA
TECNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

ENRIQUE MENCOS MENDIZABAL

Trabajo de investigación presentado para optar
al grado académico de Licenciado en Física

Guatemala

1986

Vo. Bo. :

(f) María Luisa de Boehm
Licenciada María L. de Boehm
Asesora

Tribunal:

(f) María Luisa de Boehm
Licenciada María L. de Boehm

(f) _____
Licenciado Edgardo Alvarez

(f) Efraín Figueroa S.
Licenciado Efraín Figueroa

Fecha de aprobación: 26 de mayo de 1986

CONTENIDO

		Páginas
I.	INTRODUCCION	1
II.	NIVELES DE CONTAMINACION ATMOSFERICA POR PLOMO Y HIERRO EN LA CIUDAD DE GUATEMALA EN 1980 y 1983	5
III.	CONTAMINACION ATMOSFERICA POR METALES	9
	A. Efectos dañinos de algunos metales que se encuentran en el aire y sus niveles de toxicidad	9
	B. Las emisiones automotrices como fuente de producción de contaminación del aire por metales	15
IV.	LA ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X	19
	A. Fundamentos y descripción de la técnica	19
	B. Aplicación al estudio de la contaminación atmosférica	26
V.	METODOLOGIA	29
	A. Objetivos de la investigación	29
	B. Variables consideradas en el muestreo	32
	C. Equipo de muestreo	34
	D. Variables consideradas en el análisis de las muestras	36
	E. Equipo utilizado en el análisis de las muestras	38
VI.	PROCEDIMIENTOS	41
	A. Identificación de los contaminantes	41
	B. Cuantificación del contenido de contaminantes en el aire	41
VII.	RESULTADOS	43
	A. Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en el aire	43
	B. Regresión lineal entre las concentraciones de bromo y plomo	75
	C. Test estadístico aplicado a la pendiente de la recta de regresión correspondiente a las concentraciones de bromo y plomo	76

	Páginas
D. Un intervalo de confianza para la pendiente de la recta de regresión	76
E. Análisis estadístico de los resultados de muestreos en día domingo	78
F. Total de partículas en suspensión en el aire	79
VIII. DISCUSION	81
A. Discusión del método de análisis	81
1. Optimización de los parámetros del equipo de análisis y de la geometría de excitación de las muestras	81
2. Límites de detección de las concentraciones de los elementos en los filtros y en el aire	86
3. Propagación de error	91
4. Análisis del filtro estándar por absorción atómica	96
B. Discusión de los niveles de plomo, bromo, hierro y zinc	97
1. Niveles de contaminación encontrados en las distintas localidades muestreadas	97
a. Puntos cercanos al perímetro de la ciudad	98
b. Puntos situados en zonas residenciales	100
c. Puntos cercanos a vías con alta circulación de vehículos	102
d. Comparación de los resultados de los tres tipos de localidades	105
2. Diferencia de los niveles de contaminación en días entre semana y en domingo	107
3. Comparación de los niveles de contaminación encontrados en las dos etapas de muestreo	109

	Páginas
4. Relación de las concentraciones de plomo y bromo	112
5. Total de partículas en suspensión	114
6. Comparación de los niveles de contaminación encontrados en este estudio con los niveles encontrados en otras ciudades y los resultados de estudios anteriores realizados en la ciudad de Guatemala	115
7. Comparación de los niveles de contaminación encontrados en este estudio con los límites recomendados en otras ciudades y en la ciudad de Guatemala	123
IX. RECOMENDACIONES	127
X. APENDICES	129
A. Preparación de filtros estándar	129
B. Calibración del medidor de flujo	132
C. Test para probar la existencia de una relación lineal entre dos variables	134
XI. BIBLIOGRAFIA	137

I. INTRODUCCION

Las ciudades altamente pobladas en las cuales se centralizan grandes cantidades de operaciones comerciales, bancarias, gubernamentales, etc., donde además se hallan situadas numerosas instalaciones industriales, inevitablemente son escenario de un intenso y constante desplazamiento de todo tipo de vehículos terrestres automotores.

La consecuencia directa es que diariamente se descargan a la atmósfera cantidades considerables de gases, partículas y otras especies contaminantes, produciendo seria preocupación en los grupos interesados en preservar la ecología y en legar a nuestros descendientes un mundo sin contaminación.

En la actualidad, y sobre todo en los países en desarrollo, es necesario evaluar cuantitativamente los niveles de contaminación atmosférica para poder planificar acciones que tiendan a disminuirla, contribuyendo a mejorar y a preservar la biósfera.

Para evitar el deterioro de los recursos del ambiente deben regularse las descargas de contaminantes. Para ello es necesario conocer los parámetros típicos de las fuentes de contaminación y deben ser estudiadas sus tendencias futuras, en relación con los ciclos naturales y los factores meteorológicos característicos de la región de interés.

La determinación de estándares de calidad del aire, así como el establecimiento de valores límites recomendables de concentración de contaminantes, sólo es posible si se cuenta con datos cuantitativos propios de la región a ser controlada, ya que no se considera correcto utilizar en un lugar límites y estándares aplicados en otra ciudad o país.

La Ciudad Capital de Guatemala no está indemne de la contaminación atmosférica, a pesar de que en abundantes ocasiones se argumenta que el viento limpia el valle donde se

encuentra situada. Cuando se habla de contaminación atmosférica en la Ciudad de Guatemala, la mayoría de las personas se refieren al "humo negro" que expelen los vehículos que utilizan combustible diesel y no se advierte que los vehículos que emplean gasolina también expelen considerables cantidades de contaminantes.

Existen muchas definiciones de lo que es la contaminación del aire. En general se considera contaminación a cualquier circunstancia que agregue o sustraiga constituyentes del aire, alterando sus propiedades físicas o químicas en cantidad suficiente para ser detectada por los ocupantes del medio. Es usual considerar como contaminantes sólo aquellas sustancias cuya concentración en el aire en suficiente cantidad puede producir efectos medibles en el hombre, los animales, la vegetación o en los materiales. Los contaminantes incluyen entonces casi cualquier composición de materia natural o artificial susceptible de ser transportada por el aire, en forma de partículas, pequeñas gotas líquidas, gases o varias mezclas de todas estas especies. (36)

La producción económica de carburantes con un octanaje adecuado es posible mediante la adición de compuestos químicos que contienen plomo, bromo y/o cloro. La gasolina que se expende comercialmente contiene dichos elementos en proporciones determinadas, tanto la superior como la regular, de manera que éstos forman parte de los residuos expulsados por el escape durante el funcionamiento de los motores que utilizan dicho combustible.

Existen muchos factores que impiden poner en práctica programas de monitoreo de la calidad del aire en una ciudad abarcándola en forma completa, ya que se requiere realizar gran cantidad de muestreos en un lapso breve de tiempo y posteriormente se deben analizar las muestras empleando el menor tiempo posible, con una reproducibilidad aceptable. Si no se dispone de medios para proceder de esa manera los muestreos no necesariamente son representativos de toda la ciu-

dad y el análisis consumirá demasiado tiempo. Tampoco se puede disminuir arbitrariamente la precisión de los resultados debido a que éstos son la base para la toma de decisiones.

El presente estudio se originó con la idea de continuar el estudio de contaminación por plomo en el centro de la ciudad desarrollado en 1980 por la Licenciada María Luisa Durando de Boehm para obtener su grado académico de Licenciatura en Química en la Universidad del Valle. Dicha investigación reveló por primera vez que los niveles de plomo en el centro de la Ciudad de Guatemala estaban alcanzando valores muy altos, similares a los de grandes ciudades industrializadas, así que se pensó que sería muy interesante obtener datos de todo el valle que permitirían conocer los niveles generalizados de contaminación y la distribución de dichos niveles en relación al volumen de circulación de vehículos en ciertas zonas de interés.

En coincidencia con el interés por el desarrollo de esta investigación, la Dirección General de Energía Nuclear, una dependencia del Ministerio de Energía y Minas, puso a disposición un espectrómetro para análisis por la técnica de Fluorescencia de Rayos X. Esto constituyó un aporte muy valioso puesto que esta técnica reúne muchas de las ventajas que se necesitan en un estudio de contaminación atmosférica. Con dicha instrumentación es posible analizar varios elementos simultáneamente; el análisis de cada muestra consume alrededor de media hora, la muestra no es destruida y se puede alcanzar una precisión adecuada.

A diferencia de otros estudios llevados a cabo en esta ciudad, la presente investigación contó con una estación móvil de muestreo que permitió abarcar hasta cuatro sitios distintos en un mismo día.

También se obtuvo la colaboración de la Refinería Texaco de Escuintla, que proporcionó suficiente cantidad de gasolina sin plomo para utilizarla en el generador eléctrico portátil de la estación de muestreo. Esto fue necesario para evitar

la producción de un fondo de plomo en los sitios de muestreo el cual en algunos casos hubiera impedido detectar el plomo proveniente de los vehículos automotores.

Además se tuvo la colaboración de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos, que proporcionó el medidor de flujo de aire, así como la colaboración del INSIVUMEH, que proporcionó un anemómetro.

En resumen, esta investigación fue realizada para establecer los niveles de contaminación del aire por Plomo, Bromo, Hierro y Zinc en forma general en el Valle de la Ciudad de Guatemala. Además se realizó por primera vez la calibración del equipo de análisis por Fluorescencia de Rayos X, de los laboratorios de la Dirección General de Energía Nuclear, para poder efectuar análisis de partículas depositadas en filtros.

El haber elegido analizar los cuatro elementos mencionados: Pb, Br, Fe y Zn se debe a que éstos pueden estar asociados a la circulación de vehículos, según lo revelan muchos estudios en otras ciudades. (18, 33, 42)

De éstos el plomo tiene el mayor grado de toxicidad y por ello recibe más atención que los otros tres. Sin embargo, hasta 1982 no se habían realizado investigaciones que permitieran conocer hasta que punto el Valle de la Ciudad de Guatemala es afectado por la contaminación atmosférica producida por los vehículos accionados por gasolina, y la presente investigación pretendió llenar ese vacío.

II. NIVELES DE CONTAMINACION ATMOSFERICA POR PLOMO Y HIERRO EN LA CIUDAD DE GUATEMALA EN 1980 y 1983

En el año de 1980 se llevó a cabo una investigación que aporta datos sobre los niveles de hierro y plomo en el aire en seis localidades de la zona 1 de la Ciudad de Guatemala, la cual fue desarrollada por M.L. Durando para obtener su grado académico de Licenciatura en Química en la Universidad del Valle. (5)

En dicho estudio se recolectaron las muestras en filtros Nucleoporo; el análisis de los contaminantes se hizo por medio de Absorción Atómica.

Se encontró que los contenidos de plomo en aire varían de 1.05 a 4.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en días entre semana y varían de 0.55 a 0.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en domingo. (5)

Para tener una idea de los niveles de plomo en lugares poco contaminados se tomaron dos muestras en sitios alejados de la circulación intensa de vehículos; los resultados obtenidos fueron de 0.02 y 0.18-0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En cuanto al hierro, se encontró que los contenidos en aire varían de 0.89 a 6.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en días entre semana y de 1.95 a 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en día domingo. El nivel reportado en un sitio alejado de la circulación de vehículos es en promedio 0.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Todos los muestreos se llevaron a cabo a una altura de 1.6 m del suelo, con el objeto de tener una idea de la contaminación del estrato de aire en que la mayoría de la gente respira.

Por otra parte, en 1982 y en 1983 se llevó a cabo otra investigación, desarrollada por P.C. Saravia para obtener el grado académico de Maestro (Magister Scientifiae) en Ingeniería Sanitaria en la Universidad de San Carlos. (12)

Esta investigación aporta datos sobre los niveles de

varios contaminantes, entre ellos el plomo. Las muestras fueron recolectadas según el método de Bergerhof y el análisis de plomo se llevó a cabo por Absorción Atómica. Se tomaron muestras en 10 localidades, a alturas entre 2 y 5 m del suelo, en dos épocas distintas del año.

El primer período de muestreo fue en invierno y se encontró que los niveles de plomo en el aire variaron entre 0.19 y 3.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (12)

El segundo período de muestreo fue en verano y se encontró que los niveles de plomo en el aire variaron entre 0.15 y 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (12)

En la literatura pueden encontrarse datos sobre los niveles de plomo en aire que se han medido en otras ciudades. Los valores típicos varían desde unas centésimas de microgramo por metro cúbico hasta 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En algunos casos de alta contaminación producida por vehículos se han reportado valores del orden de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (18, 24, 29, 41, 43)

En resumen puede decirse que para propósitos de comparación el nivel promedio de plomo en el aire medido en la Ciudad de Guatemala fue aproximadamente 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que es del orden de los niveles reportados en varias ciudades de los Estados Unidos de América durante los años de 1969 a 1975. (28)

El hecho de que en Guatemala se hayan encontrado niveles tan altos, a pesar de que el número de vehículos es menor que en los Estados Unidos, es atribuible al alto contenido de plomo en la gasolina que se expende en nuestro país. (28)

Además hay que tomar en cuenta que los puntos de muestreo de la investigación desarrollada en 1980 estaban situados en las calles del centro de la ciudad, las cuales son bastante estrechas y están rodeadas de construcciones de varios pisos, formando una especie de cañón donde se mezclan los contaminantes con el aire. También es importante considerar que en nuestro país los automóviles no son sometidos regularmente a controles y afinaciones del motor y esto incide en una mayor emisión de plomo.

La mayoría del hierro encontrado en el aire en el estudio realizado en 1980 proviene de hierro que se encuentra en el polvo acumulado en las calles el cual, por la acción del viento y las turbulencias provocadas por el paso de los vehículos, es incorporado a la atmósfera. Además, en los alrededores del centro de la ciudad hay muchas calles sin alfalto y el hierro que se encuentra en el polvo del suelo es transportado a distintos puntos en el aire de toda la ciudad. (28)

El promedio de hierro en la tierra, detectado en dicho estudio fue de 13045 ± 2070 ug/gr. (28)

III. DEPOSITACIÓN DE PARTICULAS EN EL SISTEMA RESPIRATORIO

- a. Efecto de la deposición de partículas en el sistema respiratorio y en el cuerpo humano.

A continuación se describen los principales efectos de los gases que pueden causar a las personas los efectos más graves en la investigación. Además se refieren los conocimientos de datos que pueden provocar una intoxicación.

Los gases se encuentran en la atmósfera como partículas que pueden afectar al cuerpo humano por contacto con la piel y los ojos, o pueden llegar al interior a través del sistema respiratorio. (8)

Las enfermedades respiratorias de mayor importancia que pueden ser causadas por la inhalación de la contaminación del aire son bronquitis, asma, cáncer de pulmón y cáncer de laringe. (9)

En el caso de las partículas contaminantes de menor tamaño, éstas pueden ingresar a la circulación sistémica a través de los pulmones y luego actuar efectivamente en el resto del cuerpo y órganos.

Para comprender el transporte de los contaminantes dentro del sistema respiratorio se conviene dividir este en tres partes principales: la estructura nasofaríngea, el sistema bronco-pulmonar y la estructura pulmonar donde se realiza el intercambio de oxígeno y dióxido de carbono.

Generalmente la deposición de las partículas en el sistema respiratorio se lleva a cabo por impacto, interceptación, sedimentación o por difusión por movimiento browniano. Los tres primeros mecanismos dependen de la velocidad de las partículas de tamaño 10μ o más. El último de estos mecanismos tiene influencia principalmente de la deposición de las partículas pequeñas de tamaño 0.5μ a 1μ o menor. En este rango de tamaño las partículas ext

III. CONTAMINACION ATMOSFERICA POR METALES

A. Efectos dañinos de algunos metales que se encuentran en el aire y sus niveles de toxicidad.

A continuación se describen los principales efectos dañinos que pueden causar a las personas los metales estudiados en esta investigación. Además se reportan las concentraciones de éstos que pueden provocar una intoxicación.

Los metales se encuentran en la atmósfera como pequeñas partículas que pueden afectar al cuerpo humano por contacto con la piel y los ojos, o pueden llegar al interior a través del sistema respiratorio. (9)

Las enfermedades respiratorias de mayor importancia que pueden sobrevenir como resultado de la contaminación del aire son bronquitis, enfisema, asma y cáncer de pulmón. (9)

En el caso de las partículas contaminantes de menor tamaño, éstas pueden ingresar a la circulación sistémica a través de los pulmones y luego acumularse selectivamente en ciertos tejidos y órganos.

Para comprender el transporte de los contaminantes dentro del sistema respiratorio es conveniente dividir a éste en tres partes principales: la estructura naso-faríngea, el sistema traqueo-bronquial y la estructura pulmonar donde se realiza el intercambio de oxígeno y dióxido de carbono.

Generalmente la deposición de las partículas en el tracto respiratorio se lleva a cabo por impacto, intercepción, sedimentación o por difusión por movimiento Browniano. Los tres primeros mecanismos gobiernan la remoción de las partículas de tamaño $1\mu\text{m}$ o más. El último de estos mecanismos tiene influencia principalmente en el comportamiento de las partículas pequeñas de tamaño 0.5 a $1\mu\text{m}$ o menor. En este rango de tamaño las partículas experimentan

una agitación térmica suficientemente grande como para producir un movimiento de difusión significativo comparado con otros efectos, si existe un gradiente de concentración de partículas cerca de una superficie. (27, 34)

Al inhalar aire las partículas suspendidas son transportadas desde la nariz hacia la parte inferior de los pulmones. Las partículas de tamaño mayor de aproximadamente $1\mu\text{m}$ son atrapadas en las secciones superiores del sistema respiratorio por los mecanismos de impacto, intercepción y sedimentación, mientras que las partículas de tamaño menor de aproximadamente $0.5\mu\text{m}$ pueden penetrar hasta los sacos alveolares en los pulmones, antes de ser depositadas en las paredes alveolares por difusión Browniana. (27,34)

El plomo, luego de ser incorporado a la circulación sistémica, puede llegar a causar daños a nivel cerebral, deficiencia mental y problemas de conducta, así como cólicos gastro-intestinales, cambios funcionales en los riñones y anemia. En general estos efectos tóxicos se conocen con el nombre de saturnismo. (15, 24)

Los efectos recién mencionados son el resultado de una intoxicación aguda, o sea la acumulación de una gran cantidad de plomo en un tiempo relativamente corto. También se dan efectos crónicos, que pueden aparecer luego de una intoxicación aguda, o pueden resultar de una acumulación lenta del plomo incorporado en un período de varios años; el mejor conocido de estos efectos es la nefritis crónica. (24)

Otro efecto que se presenta como resultado de la sobre-exposición crónica al plomo es una afección de los nervios periféricos, principalmente los nervios motores de las extremidades. (24)

La mayoría de las partículas de plomo que se encuentran en el aire tienen tamaños menores de $1\ \mu\text{m}$, lo cual facilita su absorción a través de las cavidades alveolares. Es importante mencionar que aproximadamente del 30% al 50% del plomo inhalado llega al flujo sanguíneo. Si en promedio una persona normal respira $20\ \text{m}^3$ de aire al día, al encontrarse en una atmósfera cuya concentración de plomo es de $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, absorberá de 6 a $10\ \mu\text{g}$ de plomo al día. Si la concentración de plomo en aire fuese $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, absorbería de 30 a $50\ \mu\text{g}$ de plomo al día. Y si la concentración de plomo en aire fuese de $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, absorbería de 60 a $100\ \mu\text{g}$ de plomo al día. (15)

La información anterior permite observar que si una persona permanece en una zona con mucha congestión de tránsito, donde el aire contenga entre 5 y $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ como concentración promedio de plomo, está muy cerca del nivel de incorporación considerado tóxico, que va de 100 a $300\ \mu\text{g}$ de plomo al día (excluyendo lo incorporado por otras vías). (15)

Los efectos del hierro y sus compuestos transportados en el aire son difíciles de determinar porque el óxido de hierro, el compuesto de este metal que se encuentra en mayor cantidad en la atmósfera, raramente se encuentra solo. Usualmente está asociado a otras partículas, especialmente silicatos. Los daños a la salud causados por la inhalación frecuente de óxido de hierro se atribuyen a su interacción con otros agentes, más que al hierro en sí mismo. (14)

El hierro puede afectar los tejidos intersticiales pulmonares y las estructuras linfoides adjuntas, o puede ser transferido a la linfa o a la sangre. (15)

El hierro también se ha identificado como uno de los contaminantes que producen neumoconiosis, una enfermedad que se caracteriza por el endurecimiento de los tejidos pulmonares (fibrosis), acompañado de la disminución de las funciones pulmonares. (15, 36)

En las personas que laboran en minas, que están habitualmente expuestas a la inhalación de óxido de hierro, se presenta una enfermedad relativamente poco maligna, llamada siderosis, en la cual los pulmones presentan una coloración rojo ladrillo. (15, 36)

El hierro es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza. Se ha calculado que el hierro representa cerca del 6% del contenido de la corteza terrestre. La mayor fuente de contaminación atmosférica son las industrias del hierro y del acero. (14)

En mediciones efectuadas cerca de algunas plantas industriales de este tipo se encontraron concentraciones de hierro entre 44 y 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (15)

Otras fuentes de emisión de hierro son los hornos de arco eléctrico, las soldaduras, la incineración y el quemado de "fuel oil". La Red Nacional de Muestreo del Aire de los Estados Unidos de América, en 1964, reportó una concentración promedio de hierro de 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con un máximo de 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (15)

Un adulto normalmente absorbe menos de 5 mg de hierro cada día. El exceso de hierro es guardado en el hígado y en el bazo.

Aún cuando no se menciona explícitamente un nivel de toxicidad, se pudo observar en la literatura consultada que el hierro produce efectos a la salud cuando se inhala en grandes cantidades, tal es el caso de los obreros en minas de hierro, en industrias de hierro y de acero.

El zinc se encuentra en la Tierra en cantidades relativamente pequeñas, como ZnS, asociado con sulfuros de hierro y de plomo. Es un elemento esencial muy importante que se requiere para la función de muchas enzimas. Tiene además un papel muy importante en el desarrollo normal de la piel y el esqueleto. (15)

El contenido total de zinc en una persona es entre 1.2 y 3 g. La ingestión diaria promedio en la dieta es de 10 a 15 mg. Los niveles normales de este elemento en la sangre son casi constantes, entre 0.8 y 1.6 ppm. (15)

El rol del zinc como un contaminante del aire es difícil de determinar, ya que comunmente se halla asociado a otros contaminantes tóxicos, especialmente cadmio y plomo. Es emitido principalmente como vapores de óxido de zinc en fábricas que producen cobre, plomo y acero, en procesos de galvanización y en la incineración de materiales que lo contienen.

En experimentos con animales se ha demostrado que la dosis tóxica varía con la clase de animal y la clase de compuesto de zinc. Por ejemplo, en ratas la inhalación de óxido de zinc en concentraciones de 400 a 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ por 10 a 120 minutos produce daños a los pulmones y al hígado, con desenvolvimientos fatales en el 10% de casos. Los perros y gatos, por otro lado, pueden tolerar concentraciones de hasta 1 g al día de óxido de zinc, con sólo daños leves, especialmente en el páncreas. (15)

Para los humanos el zinc usualmente no resulta tóxico en atmósferas abiertas, pero dentro de las fábricas la inhalación de zinc o alguno de sus compuestos, en concentraciones de 48 a 74 mg/m^3 durante 10.5 a 12 minutos, respectivamente, ha dado origen a fiebres. (15)

En la literatura consultada no se mencionan los efectos tóxicos que podría producir el bromo expelido por la combustión de gasolina en los vehículos. Tampoco se encontró niveles de toxicidad en el aire y en la sangre, así como recomendaciones sobre su concentración límite para preservar la calidad del aire. Sin embargo debe recordarse que el bromo está presente en algunos de los compuestos que se forman al reaccionar el tetraetilo de plomo con el resto de compuestos que integran los aditivos antidetonantes de la gasolina, tal es el caso del $PbBrCl$ formado a partir del tetraetilo de plomo, el dicloruro de etileno y el dibromuro de etileno. (16)

A manera de resumen puede decirse que de los cuatro elementos mencionados, Pb, Br, Fe y Zn el plomo es el más importante por su nivel de toxicidad para las personas y por el riesgo que representa que sea expelido por los vehículos a gasolina en áreas extensas en las ciudades y en las carreteras. Sin embargo, todos estos elementos constituyen fuentes de contaminación del aire como resultado de algunas actividades humanas.

B. Las emisiones automotrices como fuente de producción de contaminación del aire por metales

Las emisiones de los automóviles y otros vehículos que utilizan gasolina como combustible contienen plomo, pues este elemento es parte integrante de los aditivos antidetonantes que se agregan para aumentar el octanaje. Se ha estimado que cerca del 90% de las emisiones de plomo a la atmósfera provienen de los motores de los vehículos. (15)

[Con las operaciones convencionales de tratamiento de petróleos crudos en refinería resulta muy caro producir carburantes con un número de octano elevado, de manera que desde 1922 se ha puesto en práctica la adición de compuestos orgánicos y organo-metálicos (hierro, plomo, estaño, yodo, selenio) que tienen la propiedad de retardar la detonación de los carburantes. De los aditivos el tetrametilo y el tetraetilo de plomo son los que representan más ventajas y por eso se les utiliza hoy en día en forma extensa tanto en gasolinas destinadas a la aviación como en gasolinas para vehículos terrestres. (16)]

La cantidad de tetraetilo de plomo que se añade a la gasolina es variable, dependiendo del destino que se da al combustible, así como de las regulaciones de los organismos encargados de establecer límites para proteger la salud de los habitantes de los distintos países. En algunos casos se llega a utilizar en proporción de 8/10000 en volumen. (16)

En los Estados Unidos de América se tenía en enero de 1975 un límite de 1.7 gramos de plomo por galón de gasolina; posteriormente se establecieron límites más estrictos, llegando a tenerse en enero de 1979 un límite de 0.5 gramos de plomo por galón de gasolina. (1)

[La gasolina llamada libre de plomo, que es utilizada en vehículos especialmente acondicionados, contiene un máximo de 0.1 gramo por litro. (5)]

En el estudio realizado durante 1980 en la Universidad del Valle se incluye un análisis del contenido de plomo en las gasolinas superior y regular. Los resultados son 2.3 gramos por galón y 1.4 gramos por galón, respectivamente. (5)

A través de la Dirección General de Hidrocarburos, del Ministerio de Energía y Minas, se logró establecer que en 1985 la Refinería Texaco de Escuintla agregaba 0.65 gramos de plomo por galón de gasolina regular y 2.65 gramos por galón de gasolina superior, aproximadamente.

No es posible inferir fácilmente qué cantidad del plomo de la gasolina es expulsado a la atmósfera, ya que esto depende del estado de afinación del motor y de la forma de conducir.

[Para evitar la acumulación de plomo en el motor los aditivos antidetonantes suelen incluir dibromuro de etileno, cuya función es eliminar el plomo en forma de dibromuro de plomo, volátil, con los gases del escape. De tal manera que durante la combustión de gasolina también se elimina bromo en proporción relacionada con el contenido de este elemento en el combustible.]

Estudios realizados en otras ciudades reportan relaciones entre las concentraciones de bromo y plomo en el aire, e incluso se propone que podría utilizarse la determinación de bromo para estimar la concentración de plomo y sus posibles fuentes. En Berkeley, California un estudio de Bowman et. al., 1972, reporta una relación Br/Pb de 0.31. En Toronto, Canadá, un estudio de Paciga et. al., 1975, reporta un valor de 0.32. En Texas un estudio de Rhodes et. al., 1972, reporta una relación de 0.39. En Pittsburgh un estudio realizado por Wedberg et. al., 1974, reporta relaciones entre 0.77 y 0.83 en mediciones efectuadas en un túnel y en sitios abiertos reporta un valor de 0.31. (18, 32, 41, 43, 46)

Los vehículos no son una fuente importante de hierro a través de sus emisiones, sin embargo pueden levantar el hierro presente en el suelo por la acción del rodamiento de

las llantas y por la acción de la emisión de los escapes sobre el polvo de las calles. Este último efecto es notorio en el caso de los autobuses grandes y el transporte pesado, ya que los gases del escape producen turbulencias que levantan grandes cantidades de polvo, sobre todo durante la puesta en marcha del vehículo. (5)

Otro metal que puede estar asociado a la circulación de vehículos es el zinc, ya que se le encuentra en el hule de las llantas y en las emisiones del motor aunque en muy baja concentración. (32, 33)

1969

1969
1969
1969

1969
1969
1969

1969
1969
1969

1969
1969
1969

1969
1969
1969

1969

1969

1969

1969

1969

1969

1969

IV. LA ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

A. Fundamentos y descripción de la técnica.

Desde su descubrimiento por W. Röntgen en 1895, los rayos X han sido objeto de innumerables estudios y aplicaciones en la medicina, las ciencias físicas y la tecnología en diversos campos.

Las principales investigaciones para el estudio de la naturaleza, propiedades y aplicaciones fundamentales de los rayos X fueron realizadas en el período que va de 1895 a 1949. (2)

Es importante destacar que en 1913 H.G.J. Moseley demostró la relación entre las longitudes de onda de las líneas espectrales y el número atómico de los elementos químicos, lo cual constituyó la base para la realización de los análisis espectroquímicos. (2)

A pesar de que en el período antes mencionado hubo valiosas investigaciones que contribuyeron al desarrollo de la espectrometría de rayos X, fue hasta en 1948 que se construyó el primer prototipo de espectrómetro comercial de rayos X. En las dos décadas que abarcan de 1949 a 1969 esta técnica se transformó en un método instrumental de análisis firmemente establecido, con la capacidad de realizar análisis de elementos con número atómico mayor de 11, en concentraciones del orden de 0.1%. (2)

A partir de 1970 esta técnica se ha visto beneficiada por la incorporación de nueva tecnología, que incluye detectores de estado sólido de alta resolución, analizadores multicanales con convertidores analógico-digitales de alta frecuencia y se ha simplificado el procedimiento de análisis con el empleo de programas de computación que permiten cuantificar muchos elementos simul-

táneamente con gran precisión y en corto tiempo.

[El análisis de espectrometría por fluorescencia de rayos X consiste en excitar los rayos X característicos de los elementos que se desea analizar y posteriormente medir su energía e intensidad.

Los fotones de energías de rayos X suelen ser utilizados como medio de excitación de los rayos X característicos. En ese caso dichos fotones pueden interactuar con los electrones de los elementos de la muestra por efecto fotoeléctrico y producir rayos X característicos pero también puede ocurrir dispersión coherente e incoherente de otra fracción de los fotones de la fuente, lo cual da origen a un fondo continuo que dificulta el análisis.] (21,31,32)

Los métodos clásicos utilizan como medio de excitación flujos de electrones acelerados o rayos X producidos por tubos. En ambos casos el análisis se realiza difractando en un cristal los rayos X característicos, los cuales se hacen incidir sobre un detector colocado en ángulos definidos por la ley de Bragg, para medir su intensidad.

Las radiaciones emitidas por radioisótopos también pueden ser usadas para excitar los rayos X característicos de un elemento. Este hecho ya era conocido en 1946, pero fue hasta la década de 1960 a 1970 que se inició su utilización práctica en análisis espectrométrico. (2)

Los equipos que no utilizan un cristal difractor basan su funcionamiento en un detector de estado sólido que produce pulsos electrónicos de altura proporcional a la energía de los rayos X incidentes. (22)

Estos pulsos son en su mayoría el resultado de la interacción fotoeléctrica de los rayos X característicos con los electrones de los átomos del detector. En dicho proceso un fotón entrega toda su energía en una sola interacción. Pero también puede ocurrir dispersión coheren-

te e incoherente de los rayos X característicos en el detector, dando como resultado una contribución al fondo continuo la cual se suma al fondo que se produce en la muestra. (20, 21, 32)

Posteriormente los pulsos electrónicos son amplificados, seleccionados por su altura y almacenados en la memoria de un analizador multicanal, a efecto de identificarlos por su energía y de cuantificar el total de pulsos que corresponden a cada línea de emisión bajo estudio.

Los rayos X pueden definirse como radiación electromagnética con longitud de onda entre 10^{-5} y 10^2 Angstrom, aproximadamente. Suelen ser producido por desaceleración de electrones de alta energía en el ánodo de los tubos de rayos X, lo cual da origen a un continuo de longitudes de onda que contiene una longitud mínima llamada longitud de corte. Si este continuo se somete a filtración adecuada se puede obtener un continuo más estrecho ya que el filtro puede absorber los fotones de bajas energías; el espectro filtrado contiene proporcionalmente más fotones de longitud de onda cercana a la longitud de corte. (6)

También se obtienen rayos X a partir de las transiciones electrónicas en las capas internas de los átomos, tal es el caso de los rayos X característicos, los cuales se producen como resultado de transiciones electrónicas hacia las capas K, L y M, principalmente. (6)

Es importante señalar que en la espectrometría de rayos X convencional la región espectral de interés va de 0.1 a 20 Angstrom, aproximadamente. (2)

Ahora bien, de acuerdo con la mecánica cuántica, los electrones en el átomo ocupan estados de energía estacionarios, lo cual significa que la energía de los electrones en el átomo está cuantizada y sólo puede variar en forma discreta cuando se da una transición entre dos estados.

Cada estado de energía está definido por los números cuánticos n (principal), l (angular), s (spin) y j (angular total), los cuales sólo pueden tomar ciertos valores permitidos: $n=1,2,3\dots$; $l=1,2,\dots(n-1)$; $s=\pm\frac{1}{2}$; $j=l+s$. Los valores de n definen las llamadas capas electrónicas, que se nombran K para $n=1$, L para $n=2$, M para $n=3$, etc. (6)

Si una partícula o fotón tiene suficiente energía como para interactuar con algún electrón de las capas K, L o M, transfiriéndole energía cinética superior a la energía potencial de enlace, el electrón sale de su estado fundamental y abandona el átomo o pasa a otro estado ligado. Al quedar vacante un orbital, electrones de las capas más externas pueden llegar a ocuparlo y a su vez otros ocupar la nueva vacante. Durante este proceso se emiten rayos X cuya energía es igual a la diferencia de energía de los orbitales entre los cuales se produjeron las transiciones. Los rayos X producidos de esta manera reciben el nombre de Característicos, pues cada elemento emite un espectro particular que lo distingue de otros. (6)

Debe advertirse que no es posible cualquier transición de electrones de un orbital a otro. Esto se rige por el siguiente conjunto de reglas de selección: (6)

$$\begin{aligned} \Delta m &\neq 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (1)$$

Las líneas del espectro característico se nombran, en primer lugar, con la letra que identifica a la capa hacia donde ocurre la transición, es decir, la línea K para transiciones hacia la capa K, etc.

También se utilizan dos subíndices: una letra griega y un número arábigo, los que indican de donde procede el electrón. Si se traslada a la capa K un electrón de la capa L, la línea se nombra K_{α} , mientras que si la transición fue desde la capa M, la línea se denomina K_{β} . El subíndice numérico se utiliza porque, por ejemplo, en la capa L hay dos

electrones con números cuánticos que les permiten realizar la transición K_{α} . Así, el electrón con números cuánticos $n=2$, $l=1$, $j=3/2$, que pasa a la capa K, da origen a la línea K_{α_1} , mientras que el electrón con iguales números n y l que el anterior, pero con $j=1/2$, daría origen a la línea K_{α_2} . (2)

Los rayos X también se producen en procesos de decaimiento (desintegración) radioactivo, especialmente en el proceso denominado captura electrónica.

Este proceso ocurre cuando el núcleo "absorbe" uno de los electrones orbitales del átomo. Los electrones que tienen más probabilidad de ser absorbidos son los de mayor cercanía al núcleo, en especial los de la capa K. Al producirse la captura electrónica se crea una vacante en un orbital, los restantes electrones se reacomodan y se emiten rayos X característicos. Ahora bien, durante la captura en el núcleo se neutraliza un protón, entonces un elemento con número atómico Z se transforma en el elemento inmediato anterior de la tabla periódica, pues queda con $Z-1$ cargas en el núcleo, de modo que los rayos X característicos emitidos corresponden al nuevo elemento. (2)

Los rayos X característicos tienen la propiedad de ser, en principio, monocromáticos. Por lo tanto, una fuente radioactiva que decae por captura electrónica puede usarse como fuente excitadora con radiación monocromática. Tal es el caso del Cd-109 usado en la presente investigación.

Cabe aclarar que la mayor eficiencia de excitación se logra usando radiación con energía levemente superior a la energía de enlace de la capa que se desea excitar. (2)

Moseley fue el primero en observar la regularidad de los espectros de emisión de rayos X. En 1913 hizo una investigación sobre las longitudes de onda de las líneas K_{α} y L_{α} de varios elementos (aunque no pudo resolver en K_{α_1} , K_{α_2} , L_{α_1} , y L_{α_2}) y descubrió que dichas longitudes de onda pueden ser representadas dentro de la precisión experimental

usando las fórmulas empíricas siguientes: (6)

$$\text{para } K_{\alpha}: \quad \frac{1}{\lambda} = C_{K\alpha} (Z - 1)^2 \quad (2)$$

$$\text{para } L_{\alpha}: \quad \frac{1}{\lambda} = C_{L\alpha} (Z - 7.4)^2 \quad (3)$$

en donde Z es el número atómico del elemento en cuestión. $C_{K\alpha}$ y $C_{L\alpha}$ son constantes cuyos valores son del orden de la constante de Rydberg para un núcleo infinitamente pesado, R_{∞} , definida por:

$$R_{\infty} = \frac{m e^4}{4\pi^2 c h^3} \quad (4)$$

Moseley interpretó sus resultados basado en la teoría de Bohr, la cual predice que la energía de un electrón en la capa n , para un núcleo infinitamente pesado es:

$$E_n = -R_{\infty} h c \frac{Z^2}{n^2} \quad (5)$$

Al ocurrir una transición electrónica entre los niveles inicial, "i", y final, "f", la ecuación (5) permite calcular el cambio de energía respectivo:

$$\Delta E = R_{\infty} h c Z^2 \left(\frac{1}{m_i^2} - \frac{1}{m_f^2} \right) \quad (6)$$

Este cambio de energía es igual al negativo de la energía del cuanto de rayos X emitido durante la transición. Por lo tanto, utilizando la relación conocida $E = \frac{hc}{\lambda}$, se tiene que:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = R_{\infty} h c Z^2 \left(\frac{1}{m_f^2} - \frac{1}{m_i^2} \right) \quad (7)$$

para un cuanto de rayos X emitido, de donde se obtiene:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{m_f^2} - \frac{1}{m_i^2} \right) \quad (8)$$

Cuando la transición ocurre entre $n = 2$ y $n = 1$, que es el caso de K_{α} , la teoría de Bohr predice:

$$\frac{1}{\lambda} = [R_{\infty} (\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2})] Z^2 \quad (9)$$

y, de manera similar, para $L\alpha$ ($n_i=3, n_f=2$) se tiene:

$$\frac{1}{\lambda} = [R_{\infty} (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2})] Z^2 \quad (10)$$

En ambos casos las constantes entre corchetes concuerdan bastante bien con las constantes $C_{K\alpha}$ y $C_{L\alpha}$ de las ecuaciones (2) y (3). Moseley explicó el hecho de que las ecuaciones empíricas (2) y (3) contengan $(Z-1)$ y $(Z-7.4)$, respectivamente, en vez de Z , atribuyéndolo a que los electrones blindan o apantallan la carga nuclear, lo cual no fue considerado por Bohr.

La descripción de Moseley respecto a este apantallamiento se relaciona con la descripción más precisa que se da en la teoría de Hartree. (6)

Así, Moseley dió un paso fundamental en el análisis espectrométrico por fluorescencia de rayos X, pues relacionó el número atómico de un elemento con la longitud de onda de su espectro característico.

B. Aplicación al estudio de la contaminación atmosférica.

El estudio cuantitativo de la contaminación atmosférica requiere la determinación no sólo de la cantidad total de partículas presentes en el aire, sino además de su composición química. Es necesario determinar simultáneamente varios elementos para revelar e identificar las fuentes de contaminación del aire por partículas. Para realizar el análisis multielemental de gran cantidad de muestras de partículas en el aire, la técnica utilizada debe ser rápida y lo más económica posible. Estas condiciones se imponen por los especialistas en el estudio de la contaminación atmosférica, como un requisito indispensable, pues sólo de esa manera es posible establecer programas de vigilancia en áreas extensas. (43)

Las técnicas convencionales de análisis tales como gravimetría, colorimetría, espectroscopía de emisión y la espectrofotometría de absorción atómica, generalmente pueden proporcionar la sensibilidad adecuada para la detección de contaminantes metálicos en el aire, pero consumen mucho tiempo en preparar la muestra. Es necesario que las determinaciones las realice un analista experimentado, aún en los análisis de rutina. Además, no permiten la preservación de la muestra luego de analizada, ya que ésta debe ser disuelta. (43)

La espectrometría por fluorescencia de rayos X reúne muchas ventajas que la hacen adecuada para el estudio de la contaminación atmosférica por partículas, especialmente cuando se emplea una fuente radiotópica sellada para excitar los rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, ya que generalmente estas fuentes emiten radiación monocromática. Cuando se utiliza un tubo de rayos X para excitar se obtiene mayor intensidad de radiación pero en un espectro continuo que puede interferir con los rayos X provenientes de la muestra, haciendo más laborioso el proceso de análisis.

Si se desea utilizar un tubo de rayos X como una fuente de radiación monocromática, debe emplearse un filtro monocromador. Si no se dispone de un filtro de esa naturaleza no es posible analizar a la vez muchos elementos con poca inversión de tiempo y esfuerzo.

El desarrollo que ha tenido en los años recientes la instrumentación electrónica permite disponer de sistemas de detección de radiación y análisis de información altamente sensibles y precisos. En los sistemas de espectrometría por fluorescencia de rayos X excitados por fuentes radioisotópicas se ha encontrado muy ventajoso utilizar detectores de estado sólido, generalmente de Silicio-Litio, ya que estos tienen una resolución intrínseca del orden de los 200 keV, que es suficiente para realizar análisis multielemental con poca interferencia entre elementos que tienen fotopicos de emisión de rayos X característicos de energías muy parecidas.

Los convertidores de pulsos analógico-digitales y los analizadores multicanales permiten discriminar pulsos electrónicos provenientes del detector y almacenarlos en una memoria suficientemente amplia para proceder a su procesamiento estadístico y matemático en pocos minutos. (19, 25, 38)

Otra ventaja que tiene este método de análisis es que la muestra necesita poca o ninguna preparación. Cuando la muestra ha sido recolectada en filtros, tal es el caso del estudio de la contaminación atmosférica, no se necesita ninguna preparación y además, por estar los contaminantes formando una capa muy delgada, no se presentan efectos de autoabsorción ni de interferencia entre elementos. (43)

La sensibilidad del método es satisfecha ampliamente por la técnica en mención, ya que se pueden determinar concentraciones del orden de 10 ng/m^3 . (32)

Sus desventajas son básicamente las mismas de las técnicas convencionales de espectrometría de rayos X y se derivan principalmente de la generación de radiación indeseable como producto de la interacción de los rayos X primarios con el material del blanco o muestra; es lo que se suele llamar "fondo". (2)

Un requisito indispensable para contribuir a la validez del análisis es que los estándares tengan concentraciones similares en magnitud a las de las muestras, lo cual implica que se deben tener estimaciones o mediciones previas para conocer los rangos de concentración con que conviene trabajar. Además los estándares deben ser preparados en la misma matriz que las muestras (en este caso los filtros constituyen la matriz). (2)

Entre los elementos que son susceptibles de análisis pueden mencionarse el calcio, manganeso, hierro, cobre, zinc, plomo y bromo. (37)

V. METODOLOGIA

A. Objetivos de la investigación.

1. Objetivos Generales.

1. Establecer los niveles de contaminación del aire por Plomo, Bromo, Hierro y Zinc, en forma global en el Valle de la Ciudad de Guatemala.
2. Calibrar adecuadamente el equipo de análisis por Fluorescencia de Rayos X de los laboratorios de la Dirección General de Energía Nuclear, para el estudio de partículas recolectadas en filtros.

2. Objetivos Específicos.

1. Determinar los valores de los parámetros que deben ser fijados en los componentes del equipo de análisis por fluorescencia de rayos X, a fin de obtener resultados adecuadamente reproducibles en el análisis de partículas en filtros.
2. Determinar las condiciones geométricas de excitación de las muestras a fin de obtener resultados reproducibles.
3. Establecer los límites de detección que son razonablemente alcanzables al medir las concentraciones de Pb, Br, Fe y Zn en filtros por medio del equipo de análisis por fluorescencia de rayos X de la Dirección General de Energía Nuclear.

4. Establecer los límites de detección que son razonablemente alcanzables al medir las concentraciones de Pb, Br, Fe y Zn en el aire, considerando todas las variables empleadas en este estudio.
5. Comparar la concentración de plomo en el filtro estándar obtenida con los cálculos usados en su preparación con la correspondiente concentración medida por Absorción Atómica, a fin de determinar la necesidad de usar factores de corrección para los resultados de las muestras.
6. Establecer la diferencia de los niveles de contaminación por Pb, Br, Fe y Zn entre puntos cercanos al perímetro del valle de la ciudad, puntos cercanos a las principales vías de alta circulación de vehículos y puntos situados en zonas residenciales.
7. Establecer la diferencia de los niveles de contaminación por Pb, Br, Fe y Zn en días entre semana y en domingo.
8. Establecer la diferencia de los niveles de contaminación por Pb, Br, Fe y Zn entre dos meses que difieren por la magnitud de los vientos predominantes.
9. Determinar la relación de las concentraciones de Br y Pb en el aire y compararla con los valores encontrados en otras ciudades.
10. Establecer los niveles de concentración del Total de Partículas en Suspensión en el aire.

11. Comparar los niveles de contaminación encontrados en este estudio con los niveles encontrados en otras ciudades y los niveles encontrados en anteriores estudios realizados en la Ciudad de Guatemala.
12. Comparar los niveles de contaminación encontrados en este estudio con los límites de seguridad recomendados en otras ciudades y los límites recomendados para la Ciudad de Guatemala.

B. Variables consideradas en el muestreo.

El proceso de muestreo involucra la selección de lugares a ser estudiados, así como de los parámetros con que se van a relacionar posteriormente los resultados.

En cuanto a las localidades o sitios de muestreo, se escogieron tres tipos distintos, en función de la cantidad de vehículos que circulan en sus cercanías. Para los lugares de poca o ninguna circulación se seleccionaron puntos cercanos al perímetro del valle de la ciudad, al norte, sur, este y oeste. Los puntos al norte y al sur estaban muy alejados de vías de circulación, para tener una idea de cómo es el aire que entra y sale del valle.

Para los puntos de mediana circulación se escogieron principalmente algunas colonias y zonas residenciales distribuidas en todo el valle.

Para las zonas de alta circulación de vehículos se escogieron puntos cercanos a aquellas vías que son paso obligado para comunicar distintos sitios de la ciudad. También se seleccionaron intersecciones de calles muy transitadas.

En todos los casos se midió la velocidad del viento a lo largo del período de muestreo, así como en los casos en que procedía hacerlo se contó el número aproximado de vehículos que circulaban por minuto.

Todas las muestras fueron tomadas a 1.5 m del suelo, por considerar que esa altura es representativa del estrato atmosférico donde la mayoría de la gente respira.

También se midió el volumen de aire muestreado, ya que este dato es primordial para poder expresar los resultados como una concentración por unidad de volumen. La medida del flujo se hizo entre el sistema de recolección (filtro) y la bomba de vacío.

La duración del muestreo está determinada por el equipo de recolección y la sensibilidad del método analítico a usar.

Tomando en cuenta que en el estudio realizado en 1980 en la Universidad del Valle se detectaron cantidades de plomo del orden de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en la presente investigación se utilizó ese dato para estimar los tiempos de muestreo y los tiempos de análisis de las muestras recolectadas, así como para la preparación de estándares, ya que éstos deben tener concentraciones similares a las que se espera encontrar en los filtros de las muestras. Así, los muestreos fueron de 2 y 3 h.

Las muestras fueron recolectadas en filtros Nucleoporo, los cuales son muy recomendables en este tipo de estudios por tener uniformidad en el tamaño de poro, así como en la distribución de los poros en toda la superficie. Estos filtros tienen muy pocas impurezas y por ser fabricados de polycarbonatos constituyen una matriz de elementos de bajo número atómico que no absorbe significativamente ni la radiación X primaria proveniente de la fuente de excitación, ni los rayos X característicos emitidos por los elementos en la muestra.(2)

El utilizar los mencionados filtros permite conocer de antemano la eficiencia de retención para las partículas de interés, en función del tamaño de poro escogido. (39, 45)

El primer grupo de muestras se recolectó durante los meses de Diciembre de 1982 y Enero de 1983. El segundo grupo de muestras fue recolectado en los meses de Mayo y Junio de 1983. Ambos grupos difieren principalmente por las condiciones climatológicas, especialmente por la velocidad del viento.

Como información complementaria se midió en todos los casos la temperatura y la humedad relativa, aunque estos factores no tienen el mismo grado de importancia que la velocidad del viento y la intensidad de la circulación de vehículos.

Algunas muestras fueron tomadas en día domingo para determinar la influencia de la disminución del tránsito de vehículos, especialmente en sitios residenciales.

C. Equipo de Muestreo.

Como medio de recolección se usaron filtros Nucleoporo con tamaño de poro de $0.4 \mu\text{m}$ en la primera etapa de muestreo y de $0.8 \mu\text{m}$ en la segunda etapa. La diferencia en tamaño de poro no tiene mayor influencia en la eficiencia de recolección ya que en ambos casos ésta es del 100% en partículas de $0.1-1 \mu\text{m}$. (45)

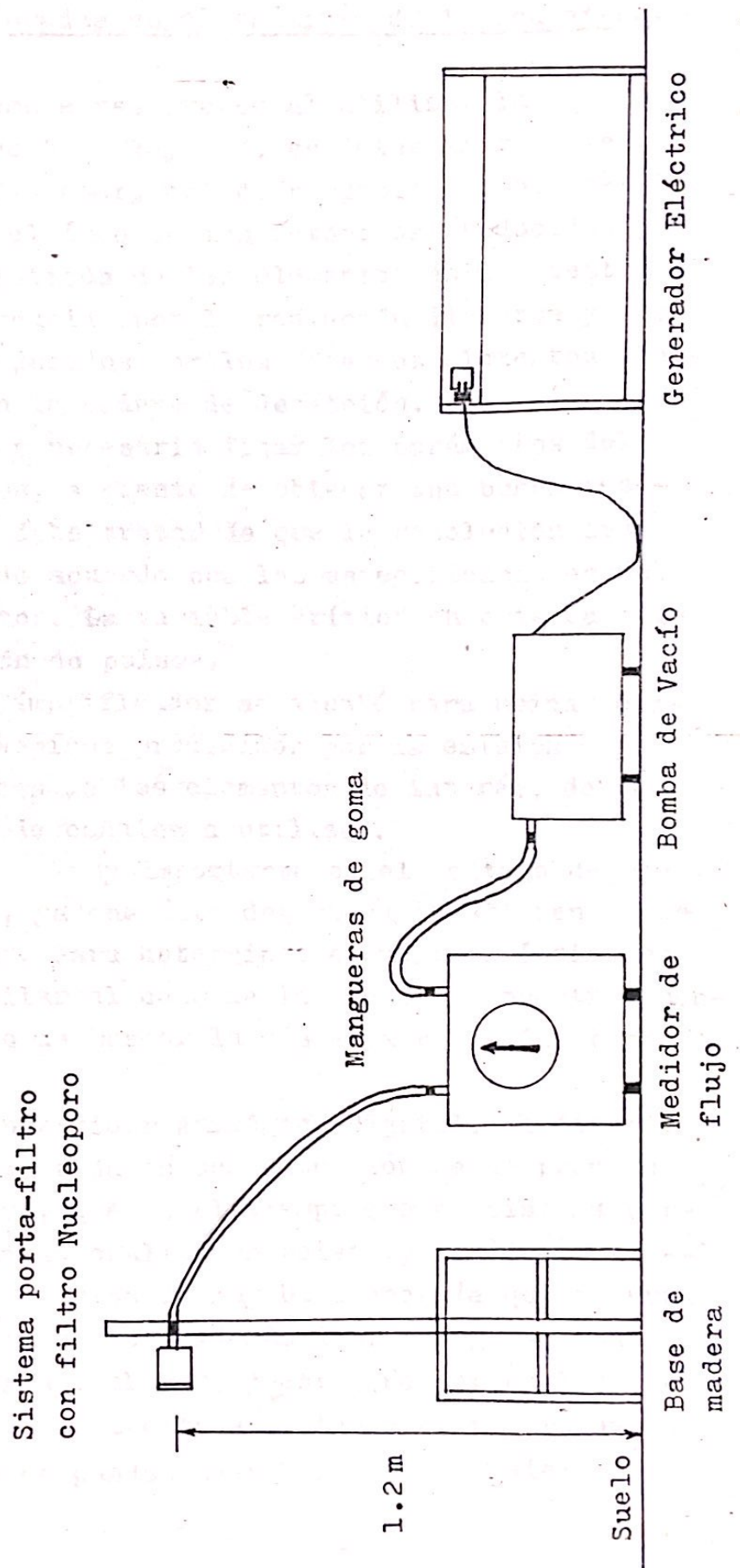
El hecho de que se hayan utilizado filtros distintos en el tamaño de poro se debió únicamente a razones de disponibilidad de existencias. Ambos tipos de filtros tienen un diámetro total de 4.7 cm.

Para producir el flujo de aire a través del filtro se utilizó una bomba de vacío de 110 l/min (Dayton Speedaire modelo 4Z335), la cual estaba conectada en serie con un medidor de flujo volumétrico, del tipo empleado para medir flujo de gas seco (Aktiebolaget Nordgas No. 504337). Este daba las lecturas directas del aire muestreado en metros cúbicos, pero fue necesario calibrarlo para conocer su imprecisión (ver apéndice C). La imprecisión determinada fue del 1%.

La energía eléctrica para la bomba de vacío se obtuvo usando un electro-generador portátil (Suzuki modelo 1800), el cual se hacía funcionar con gasolina sin plomo. Previamente a la realización de los muestreos se analizó la gasolina por espectrometría de fluorescencia de rayos X, para confirmar la ausencia de plomo.

La velocidad del viento se midió con un anemómetro del tipo que usa hemiesferas huecas (Wilh. Lambrecht KG). Este instrumento tiene una escala en unidades de m/s y las velocidades menores de 5 m/s deben ser corregidas según un certificado proporcionado por el fabricante. Además, todas las lecturas reportadas se tomaron cuando la escala oscilaba ± 1 m/s alrededor de un valor determinado, de manera que la imprecisión fuera la misma en toda la escala.

FIGURA # 1
EQUIPO DE MUESTREO DEL AIRE



D. VARIABLES CONSIDERADAS EN EL ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.

El primer problema a resolverse al utilizar la Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X, es determinar la geometría Fuente-Muestra-Detector, con el propósito de obtener la mejor relación entre el área de los fotopicos producidos por los rayos X característicos de los elementos en la muestra y el área de fondo, producida por la radiación dispersa y los pulsos espúreos introducidos por los diversos elementos electrónicos que componen la cadena de detección.

Por otro lado, es necesario fijar los parámetros del amplificador de pulsos, a efecto de obtener una buena resolución, es decir, se debe tratar de que la resolución sea lo más alta posible de acuerdo con las especificaciones del fabricante del detector. La variable crítica en este caso es el tiempo de formación de pulsos.

La ganancia del amplificador se ajustó para ubicar convenientemente los fotopicos producidos por la emisión de rayos X característicos de los elementos de interés, de acuerdo con el número de canales a utilizar.

Otro factor muy importante es el voltaje de polarización del detector, ya que éste determina la eficiencia de recolección de cargas. Para determinar el voltaje óptimo se procede en forma similar al caso de la geometría muestra-fuente-detector, tratando de buscar la más alta relación "pico-fondo".

En cuanto al Convertidor Analógico-Digital, el discriminador de nivel bajo se fija en una situación de compromiso entre el tiempo muerto, que es el tiempo que el sistema permanece inactivo mientras analiza un pulso, y la efectiva eliminación de la información de muy baja energía que se produce en la cadena electrónica. Además debe escogerse con cuántos canales se va a trabajar, puesto que por un lado se desea tener una buena resolución aumentando el número de canales, y por otro no se pueden usar más canales de a-

quellos con que trabaja el programa de análisis para identificación de picos y cuantificación de áreas.

Por último, en cuanto al Convertidor Analógico-Digital (ADC), conviene mencionar que el discriminador de nivel alto puede fijarse completamente al máximo, ya que la información de alta energía que no se desea analizar puede dejarse fuera utilizando un valor conveniente de ganancia en el amplificador.

El sistema se calibra utilizando dos fotopicos de rayos X característicos bien conocidos, cuyas energías abarquen lo más ampliamente posible el rango de energías con que se va a trabajar. Los fotopicos pueden ser de Titanio y Molibdeno.

Es necesario que el sistema sea calibrado antes del análisis, pues de otra manera es imposible identificar los elementos y proceder a su cuantificación. Una vez el sistema ha sido calibrado, a cada canal le corresponde un valor distinto de energía según una función lineal.

Otro factor muy importante es el tiempo de excitación, que depende en gran parte de la actividad de la fuente excitadora y de la concentración de los elementos en la muestra. Para determinar este tiempo es necesario calcular la reproducibilidad de los resultados obtenidos con una misma muestra. Por lo general se trata de que no sea un tiempo muy largo, pero como se mencionó anteriormente el factor limitante principal es la actividad de la fuente.

Lo que se ha mencionado hasta aquí forma parte de lo que se conoce como "poner a punto el sistema", cuyo fin es obtener la mejor reproducibilidad en el análisis.

El análisis propiamente dicho empieza con la identificación de los picos almacenados en la memoria del multicanal y la determinación de sus respectivas áreas.

Para la identificación es necesario conocer la energía característica de cada pico de cada elemento, lo cual es posible mediante tablas adecuadas. (7)

La cuantificación de las áreas se realiza determinando el centroide del fotopico y su ancho máximo a media altura. El área que se asigna es la sumatoria de todos los pulsos almacenados en la región de la memoria comprendida en los canales que abarca el ancho máximo a media altura. Además se debe determinar el fondo en toda la región donde se hizo la suma, a efecto de sustraerlo.

En esta investigación se utilizó un programa de computadora para automatizar la identificación de picos y la cuantificación de sus áreas. Este programa, denominado AXIL, fue provisto por el Organismo Internacional de Energía Atómica a la Dirección de Energía Nuclear como parte del sistema de análisis por fluorescencia de rayos X.

En el caso de muestras recolectadas en filtros, en capa delgada no es necesario considerar efectos de matriz y efectos inter-elementos, lo que permite relacionar las áreas de los fotopicos y las concentraciones del estándar y de la muestra desconocida mediante una proporción directa. (2,32,33,43)

E. Equipo utilizado en el análisis de las muestras.

Se utilizó un detector de estado sólido, de Si(li), con diámetro activo de 6 mm y profundidad sensitiva de 5 mm (ORTEC modelo 7013-06175), optimizado para usarlo en el rango de energías de 1 a 60 keV. El detector consiste en un diodo de silicio con litio difundido, formando el volumen sensitivo; un preamplificador criogénico de bajo ruido, un criostato y un depósito de nitrógeno líquido. Tanto el diodo como un transistor de efecto de campo ^{que} forma la primera etapa de preamplificación, están montados en el criostato y son operados a una temperatura muy cercana a la del nitrógeno líquido para optimizar su funcionamiento.

La resolución del sistema se midió, dando un resultado de 184 eV para el pico de 5.9 keV, K_{α} , de Manganese, a 1000 cuentas/s.

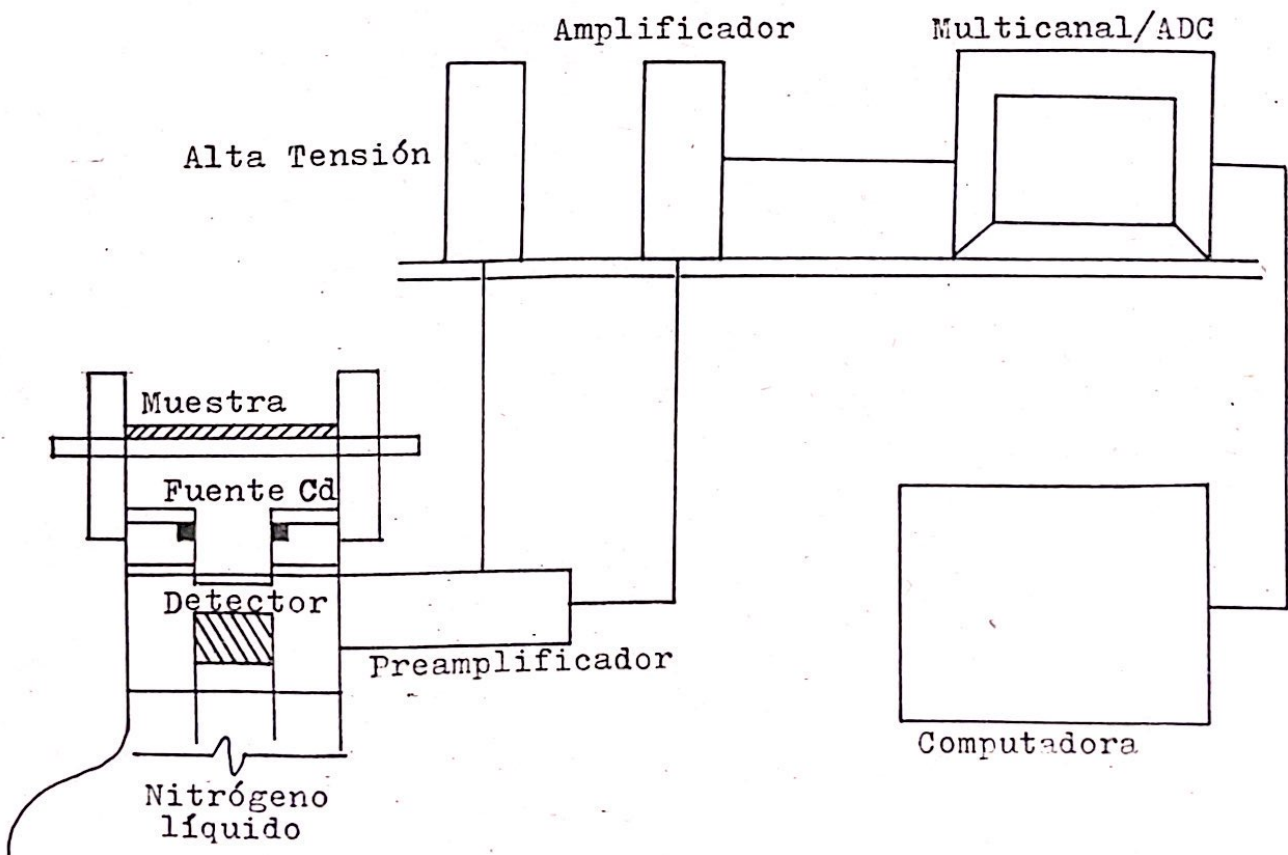
El voltaje de polarización del detector se proporcionó utilizando una fuente de alta tensión de corriente continua (Ortec modelo 459) operada a 800 V.

El amplificador usado fue del tipo especialmente diseñado para espectroscopía (CANBERRA modelo 2020). El multi--canal con un convertidor analógico--digital incorporado tenía un máximo de 4096 canales (CANBERRA modelo 40), siendo operado con 1024 para que fuera compatible con el programa de análisis de la computadora (DIGITAL--Professional 325).

Como fuente de excitación se usó una fuente sellada de Cd-109, que emite rayos X característicos de Ag, de 22 y 25 keV principalmente (NEN modelo NER-466A). Esta fuente tiene forma anular y su actividad era de 9.8 mCi al mes de julio de 1985, durante el cual se realizaron los análisis definitivos.

FIGURA # 2

EQUIPO DE ANALISIS DE MUESTRAS



1. El primer punto de la lista
 El primer punto de la lista es el más importante. Se trata de un tema que ha sido discutido en varias ocasiones. El objetivo de este punto es analizar los aspectos más relevantes de la situación actual. En primer lugar, es necesario tener en cuenta los factores que han contribuido a la formación de esta situación. En segundo lugar, es importante evaluar el impacto de estas circunstancias en la sociedad y en la economía. Por último, se debe considerar las medidas que se deben tomar para resolver estos problemas de manera efectiva y sostenible.

2. El segundo punto de la lista
 El segundo punto de la lista se refiere a la necesidad de implementar reformas estructurales. Estas reformas deben ser profundas y llegar a la raíz de los problemas. En particular, es necesario mejorar el sistema de justicia y fortalecer el estado de derecho. Además, se debe promover la transparencia y la rendición de cuentas en la gestión pública. Estas medidas son esenciales para generar confianza en las instituciones y asegurar un futuro próspero para todos.

3. El tercer punto de la lista
 El tercer punto de la lista aborda el tema de la educación y la formación de recursos humanos. La educación es la base para el desarrollo de un país. Por lo tanto, es fundamental garantizar que todos los ciudadanos tengan acceso a una educación de calidad. Esto implica invertir en infraestructura educativa, mejorar los salarios de los docentes y actualizar los planes de estudio para que estén alineados con las necesidades del mercado laboral. Además, se debe fomentar la educación técnica y profesional para formar una fuerza de trabajo calificada y competitiva.

B. El cuarto punto de la lista

El cuarto punto de la lista se refiere a la importancia de la cooperación internacional. En un mundo globalizado, los problemas no conocen fronteras. Por lo tanto, es necesario trabajar en conjunto con otros países para abordar desafíos comunes. Esto puede incluir la cooperación en áreas como el comercio, la ciencia y tecnología, la cultura y el medio ambiente. Además, es importante fortalecer los lazos diplomáticos y promover el diálogo entre naciones. La cooperación internacional es clave para lograr un mundo más pacífico y próspero.

VI. PROCEDIMIENTOS

A. Identificación de los contaminantes.

- a) Se alimenta la memoria del multicanal con dos picos de emisión de rayos X de energías conocidas, que abarquen el rango de energías a ser detectado en el análisis.
- b) En base a las energías de los picos almacenados en la memoria y a los números de canal correspondientes a sus centroides, se define una función lineal que asigne a cada número de canal de la memoria un valor de energía.
- c) Se excita la muestra durante un tiempo suficiente para que se formen los picos de rayos X característicos de los elementos de interés.
- d) Se determina el número de canal correspondiente al centroide de cada pico formado al excitar la muestra. Luego se determina su energía por medio de la función lineal mencionada en el punto (b) anterior.
- e) La identificación de los elementos se hace mediante tablas que contienen las energías de cada línea característica de rayos X de todos los elementos químicos. (2, 17, 7)

B. Cuantificación del contenido de contaminantes en el aire.

- a) Se procede a realizar los pasos (a) a (c) descritos en la sección inmediata anterior (A), con la salvedad de que en el punto (c) mencionado se incluye la excitación de un filtro estándar previamente preparado y de un filtro "blanco", el cual debe ser del mismo lote de filtros usados en la investigación y debe estar libre de contaminación.
- b) Se determina la altura del centroide de los fotopicos de interés de la muestra y los correspondientes del estándar.

- c) Se determina el ancho máximo a media altura de los picos mencionados en el paso anterior.
- d) Para cada pico considerado se suman todos los pulsos almacenados en la región de la memoria comprendida en los canales que abarca el ancho máximo a media altura. Este resultado se denomina Area Bruta.
- e) Se suman todos los pulsos correspondientes al filtro "blanco", en la misma región de la memoria que se usó para calcular el Area Bruta de cada pico. Este resultado se denomina Fondo. De esta manera a cada pico le corresponde un Fondo.
- f) A cada Area Bruta se le sustrae el valor de Fondo respectivo. Este resultado se denomina Area Neta y se identificará arbitrariamente por la letra I. En forma estricta es adimensional pero por razones de comodidad en los cálculos se le asigna la unidad de "cuentas".
- g) Se calcula la concentración en aire de un elemento, en una muestra dada usando la expresión: (2, 33)

$$C_{em} = \frac{I_m}{I_s} \cdot c_{es} \cdot \frac{A_m}{V_m}$$

que al emplear las unidades adecuadas viene dada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

I_m es el área neta de un pico correspondiente a la muestra. I_s es el área neta del pico análogo al anterior, correspondiente al estándar.

A_m es el valor del área impregnada de contaminantes en el filtro muestra.

V_m es el volumen de aire muestreado en la localidad bajo estudio.

c_{es} es la concentración del elemento de interés en el filtro estándar.

VII. RESULTADOS

A. Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en el aire.

Las muestras fueron recolectadas en dos etapas. La primera etapa comprendió los meses de diciembre de 1982 y enero de 1983. La segunda etapa comprendió los meses de mayo y junio de 1983.

Se muestrearon tres tipos de localidades: sitios cercanos al perímetro de la ciudad, zonas residenciales y sitios cercanos a calles con alta circulación de vehículos.

En todos los casos la velocidad del viento se midió con una incerteza de 1 m/s. Los valores reportados de esta variable corresponden a un promedio de 8 o 12 medidas, según la duración del muestreo.

Con el fin de simplificar la presentación de los resultados a cada localidad se le identificará por una letra mayúscula seguida de un número, como se indica a continuación:

<u>LOCALIDAD</u>	<u>CODIGO</u>
Cerro al final de la Finca El Zapote	A1
Entrada a Universidad del Valle, z 15	A2
Buolev. Ciudad Sn. Cristóbal y 13 av.	A3
Camino de Sn. Miguel Petapa a V. Hermosa	A4
Parque Morazán y Anillo Periférico	B1
Ampliación Calzada Roosevelt y 41 av., z 11	B2
Calzada Sn. Juan y Anillo Periférico	B3
Plaza Bolívar, z. 1, al centro de la plaza.	B4
El Trebol, parte superior (Roosv.-A. Batres, z 11)	B5
Plaza Tecún Umán, sobre Blv. Liberación, z 13	B6
Torre del Reformador, sobre la 2ª calle	B7
Calzada Aguilar Batres y Anillo Periférico, z 12	B8

<u>LOCALIDAD</u>	<u>CODIGO</u>
Avenida de Petapa, 200 m al sur entrada USAC	B9
Avenida de las Américas y 4a. calle	B10
Avenida Elena, cerca entrada Hosp. Sn. J. de Dios	B11
2ª av. 13-49 z 6 de Mixco, Col. Sn. Francisco	D1
21 av. y 2ª calle z 1, Col. Las Victorias	D2
41 av. y 15 calle z 5, Jardines de la Asunción	D3
18 av. 7-59 z 11, Col. Miraflores	D4
3ª av. y 4ª calle z 9	D5
11 av. y 17 calle z 12, La Reformita	D6
8ª av. y 16 calle z 10	D7
5ª av. y 15 calle z 14, Col. El Campo	D8

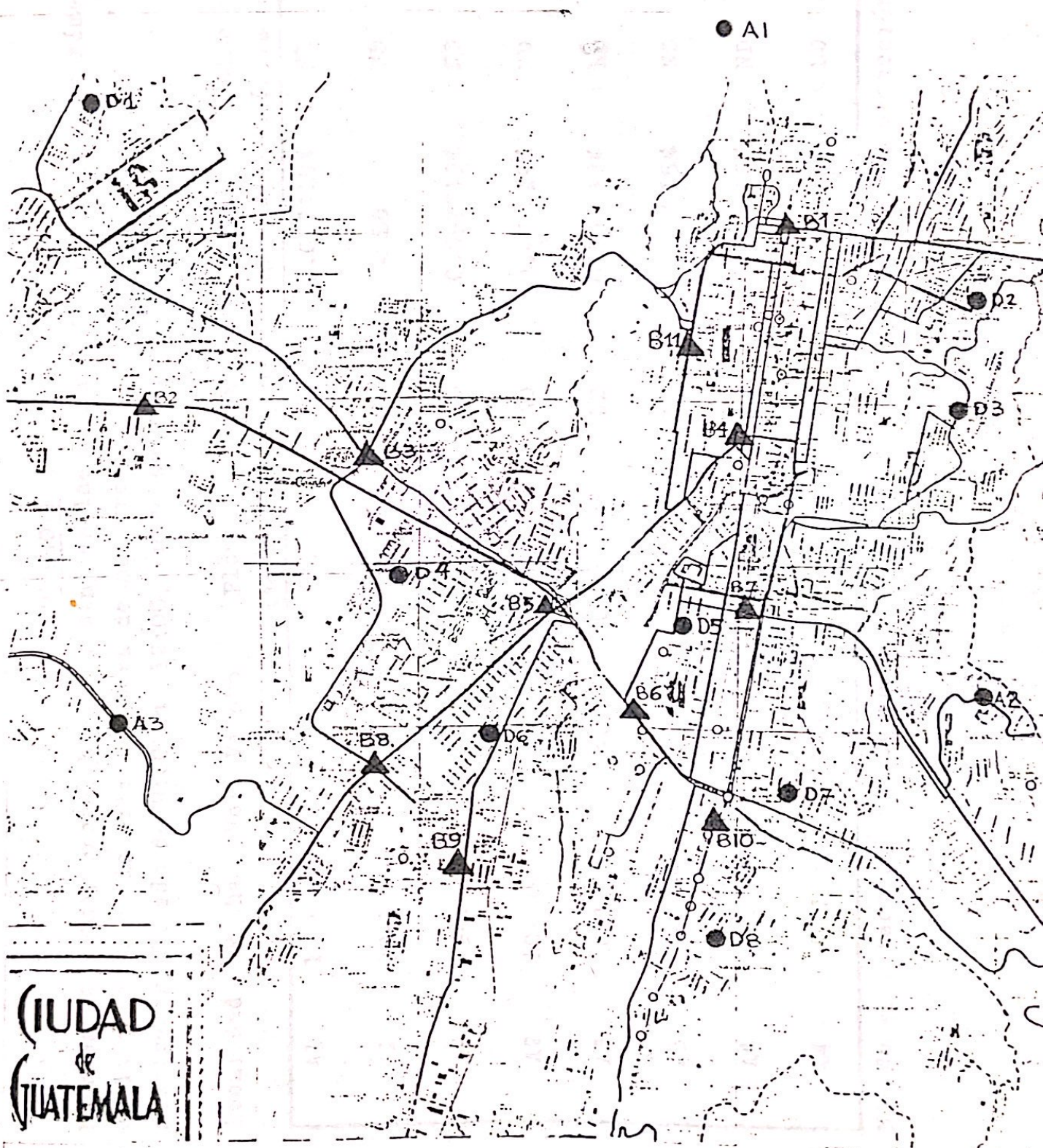
Las localidades designadas con la letra A se muestrearon sólo en la primera etapa; dos veces cada una.

Las localidades designadas con la letra B se muestrearon en las dos etapas; dos veces cada una. La localidad B11 se muestreó en día domingo una vez en la primera etapa.

Las localidades designadas con la letra D se muestrearon en las dos etapas; tres veces cada una en la primera etapa y dos veces cada una en la segunda. Las localidades D4 y D8 se muestrearon en día domingo una vez en la primera etapa.

Cabe aclarar que en la segunda etapa no se tomaron todas las muestras que se tenía previsto debido al inicio de la temporada lluviosa, ya que el equipo de muestreo no está diseñado para ser usado en condiciones de lluvia.

FIGURA # 3
LOCALIZACION DE LOS PUNTOS DE MUESTREO



● A4

CUADRO 1

Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en las localidades cercanas al perímetro de la ciudad, en la primera etapa de muestreo.
Muestreo realizado de 9:00 a 12:00, entre semana.

Localidad	Fecha	Vel. Viento (m/s)	Plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bromo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hierro ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zinc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
A1	15-12-82	1.1	ND	ND	0.097 \pm 19%	ND
A1	30-12-82	1.7	ND	ND	< LD	ND
A2	9-12-82	1.9	< LD	ND	0.097 \pm 19%	ND
A2	10-1-83	1.5	< LD	ND	0.47 \pm 19%	ND
A3	10-12-82	4.3	0.084 \pm 15%	ND	0.60 \pm 18%	< LD
A3	6-1-83	6.7	< LD	ND	3.4 \pm 15%	ND
A4	24-12-82	1.8	< LD	ND	3.0 \pm 15%	ND
A4	7-1-83	5.9	< LD	ND	0.54 \pm 18%	< LD

ND: No se detectó; < LD: Concentración menor o igual que límite de detección.

CUADRO 2

Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en las localidades situadas en zonas residenciales, en la primera etapa de muestreo.

Puntos D1, D3, D4 y D6 muestreados de 10:30 a 12:30, entre semana.

Puntos D2, D5, D7 y D8 muestreados de 16:00 a 18:00, entre semana.

#: muestreo en día domingo, de 9:00 a 12:00.

Localidad	Fecha	Vel. Viento (m/s)	Plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bromo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hierro ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zinc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
D1	3-12-82	0.90	0.15 \pm 15%	< LD	3.2 \pm 15%	0.20 \pm 19%
D1	17-12-82	3.3	< LD	< LD	2.5 \pm 15%	< LD
D1	28-12-82	2.9	< LD	< LD	1.5 \pm 16%	ND
D2	29-12-82	0.90	< LD	< LD	0.46 \pm 19%	< LD
D2	3-1-83	1.6	0.12 \pm 15%	< LD	3.8 \pm 15%	0.081 \pm 19%
D3	22-12-82	0.60	< LD	< LD	2.9 \pm 15%	< LD
D3	31-12-82	2.6	< LD	< LD	0.92 \pm 18%	< LD
D3	5-1-83	2.1	< LD	ND	1.5 \pm 17%	ND
D4	7-12-82	3.6	0.49 \pm 15%	0.21 \pm 15%	3.2 \pm 15%	< LD
D4	16-12-82	3.3	0.18 \pm 15%	< LD	3.0 \pm 15%	< LD
D4	29-12-82	1.8	0.20 \pm 15%	0.18 \pm 15%	2.1 \pm 15%	< LD
✱ D4	9-1-83	1.0	0.76 \pm 14%	0.46 \pm 13%	2.9 \pm 15%	< LD
D5	9-12-82	1.6	1.0 \pm 14%	0.46 \pm 15%	1.9 \pm 15%	< LD
D5	16-12-82	2.3	0.78 \pm 15%	0.33 \pm 15%	0.78 \pm 18%	< LD
D5	4-1-83	1.1	0.95 \pm 14%	0.36 \pm 15%	2.2 \pm 15%	< LD
D6	13-12-82	4.3	0.22 \pm 15%	< LD	6.7 \pm 15%	0.21 \pm 19%
D6	21-12-82	1.8	0.19 \pm 15%	< LD	7.1 \pm 15%	0.26 \pm 19%
D6	27-12-82	1.4	< LD	< LD	0.74 \pm 19%	< LD
D7	13-12-82	1.0	0.24 \pm 15%	0.14 \pm 15%	0.43 \pm 19%	< LD
D7	21-12-82	0.30	0.45 \pm 15%	0.18 \pm 15%	1.4 \pm 17%	< LD
D7	6-1-83	1.7	< LD	< LD	0.63 \pm 19%	< LD
D8	20-12-82	1.5	0.30 \pm 15%	0.082 \pm 15%	3.6 \pm 15%	< LD
D8	28-12-82	0.70	< LD	< LD	1.5 \pm 17%	< LD
D8	5-1-83	1.4	0.30 \pm 15%	0.14 \pm 15%	2.6 \pm 15%	< LD
✱ D8	2-1-83	1.6	< LD	< LD	0.52 \pm 19%	< LD

ND: No se detectó; <LD: Concentración menor o igual que límite de detección.

CUADRO 3

Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en las localidades situadas en zonas residenciales, en la segunda etapa de muestreo.

Puntos D1, D3, D4 y D6 muestreados de 10:30 a 12:30, entre semana.

Puntos D2, D5, D7 y D8 muestreados de 16:00 a 18:00, entre semana.

Localidad	Fecha	Vel. Viento (m/s)	Plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bromo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hierro ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zinc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
D2	9- 5-83	2.4	<LD	<LD	3.1 \pm 15%	<LD
D2	24- 5-83	2.0	<LD	ND	1.6 \pm 16%	ND
D3	1- 6-83	0.40	0.24 \pm 15%	<LD	0.40 \pm 19%	<LD
D4	27- 5-83	1.2	<LD	<LD	2.2 \pm 15%	<LD
D5	11- 5-83	0.50	0.79 \pm 15%	0.30 \pm 15%	4.3 \pm 15%	<LD
D5	26- 5-83	0.75	0.40 \pm 15%	0.17 \pm 15%	2.1 \pm 15%	0.091 \pm 19%
D6	5- 5-83	1.9	<LD	<LD	7.2 \pm 15%	<LD
D6	26- 5-83	1.4	<LD	<LD	13 \pm 15%	0.060 \pm 19%
D7	25- 5-83	1.1	0.22 \pm 15%	0.10 \pm 15%	0.43 \pm 19%	<LD
D7	27- 5-83	0.50	0.39 \pm 15%	<LD	1.6 \pm 18%	<LD
D8	3- 5-83	1.8	0.14 \pm 15%	0.084 \pm 15%	11 \pm 15%	<LD
D8	10- 5-83	2.0	0.24 \pm 15%	<LD	3.8 \pm 15%	<LD

ND: No se detectó; <LD: Concentración menor o igual que límite de detección.

CUADRO 4

Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en puntos cercanos a calles con alta circulación de vehículos, en la primera etapa de muestreo.

Puntos B2, B4, B5, B8 y B10 muestreados de 8:00 a 10:00, entre semana.

Puntos B1, B3, B6, B7 y B9 muestreados de 13:30 a 15:30, entre semana.

Punto B11 muestreado de 10:30 a 12:30, entre semana.

*: muestreo en día domingo, de 9:00 a 12:00.

Localidad	Fecha	Vel. Viento (m/s)	Circulación (vehic/min)	Plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bromo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hierro ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zinc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
B1	14-12-82	1.1	40	1.2 \pm 13%	0.76 \pm 13%	0.88 \pm 18%	< LD
B1	3- 1-83	0.88	41	0.59 \pm 15%	0.42 \pm 15%	0.93 \pm 18%	< LD
B2	17-12-82	4.1	40	1.5 \pm 12%	1.1 \pm 11%	9.6 \pm 15%	0.25 \pm 19%
B2	29-12-82	2.2	36	1.7 \pm 11%	1.4 \pm 10%	4.7 \pm 15%	0.37 \pm 19%
B3	16-12-82	2.8	52	1.7 \pm 11%	1.2 \pm 11%	4.4 \pm 15%	< LD
B3	29-12-82	2.2	60	1.3 \pm 13%	1.1 \pm 12%	1.7 \pm 16%	< LD
B4	14-12-82	1.0	--	0.47 \pm 15%	0.32 \pm 15%	0.54 \pm 19%	< LD
B4	3- 1-83	1.5	--	0.41 \pm 15%	0.24 \pm 15%	0.48 \pm 19%	ND
B5	23-12-82	0.56	70	3.0 \pm 9%	1.2 \pm 11%	13 \pm 15%	0.61 \pm 19%
B5	27-12-82	2.0	74	0.87 \pm 15%	0.48 \pm 15%	8.6 \pm 15%	0.20 \pm 19%
B6	28-12-82	1.8	65	< LD	0.08 \pm 15%	0.67 \pm 19%	< LD
B6	4- 1-83	2.7	80	3.5 \pm 9%	2.0 \pm 10%	1.7 \pm 17%	< LD
B7	9-12-82	1.5	42	0.26 \pm 15%	0.22 \pm 15%	0.68 \pm 19%	ND
B7	20-12-82	1.6	52	0.50 \pm 15%	0.34 \pm 15%	0.46 \pm 19%	< LD
B8	21-12-82	4.0	49	2.1 \pm 11%	1.1 \pm 11%	4.8 \pm 15%	0.15 \pm 19%
B9	13-12-82	3.5	30	0.75 \pm 15%	0.38 \pm 15%	4.1 \pm 15%	< LD
B9	21-12-82	3.3	30	1.2 \pm 13%	0.74 \pm 13%	10 \pm 15%	0.71 \pm 19%
B10	20-12-82	1.4	30	1.4 \pm 13%	0.72 \pm 13%	1.2 \pm 17%	< LD
B10	4- 1-83	2.8	26	0.44 \pm 15%	0.18 \pm 15%	1.2 \pm 17%	< LD
B11	14-12-82	1.9	31	1.5 \pm 12%	0.90 \pm 12%	1.7 \pm 16%	LD
B11	23-12-82	0.88	29	2.3 \pm 10%	1.3 \pm 10%	4.1 \pm 15%	0.073 \pm 19%
B11	3- 1-83	2.9	33	1.7 \pm 12%	0.84 \pm 13%	3.3 \pm 15%	< LD
*B11	19-12-82	1.9	13	2.1 \pm 9%	0.89 \pm 10%	3.3 \pm 15%	< LD

ND: No se detectó; < LD: Concentración menor o igual que límite de detección.

CUADRO 5

Niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en puntos cercanos a calles con alta circulación de vehículos, en la segunda etapa de muestreo.
 Puntos B4, B5, B8 y B10 muestreados de 8:00 a 10:00, entre semana.
 Puntos B1, B3, B6 y B9 muestreados de 13:30 a 15:30, entre semana.
 Punto B11 muestreado de 10:30 a 12:30, entre semana.

Localidad	Fecha	Vel. Viento (m/s)	Circulación (vehic/min)	Plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bromo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hierro ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zinc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
B1	24-5-83	2.0	40	0.40 \pm 15%	0.17 \pm 15%	1.4 \pm 17%	< LD
B1	2-6-83	1.1	43	0.85 \pm 15%	0.28 \pm 15%	0.91 \pm 19%	0.093 \pm 19%
B5	11-5-83	1.3	47	1.2 \pm 13%	0.70 \pm 13%	5.3 \pm 15%	< LD
B4	24-5-83	1.2	--	0.21 \pm 15%	0.17 \pm 15%	0.79 \pm 19%	< LD
B4	2-6-83	1.1	--	0.16 \pm 15%	0.091 \pm 15%	1.1 \pm 18%	< LD
B5	27-5-83	1.2	85	0.68 \pm 15%	0.32 \pm 15%	5.3 \pm 15%	0.093 \pm 19%
B6	25-5-83	1.4	56	1.9 \pm 10%	1.0 \pm 12%	0.93 \pm 18%	< LD
B6	27-5-83	1.1	96	0.87 \pm 14%	0.44 \pm 15%	1.2 \pm 17%	< LD
B8	26-5-83	3.7	51	1.6 \pm 11%	0.89 \pm 11%	8.1 \pm 15%	0.094 \pm 19%
B9	5-5-83	2.4	34	0.94 \pm 14%	* *	12 \pm 15%	0.47 \pm 19%
B9	26-5-83	1.4	28	1.1 \pm 13%	0.54 \pm 14%	9.1 \pm 15%	0.36 \pm 19%
B10	1-6-83	0.38	20	1.8 \pm 11%	0.78 \pm 12%	1.5 \pm 17%	< LD
B10	3-6-83	0.31	20	1.3 \pm 12%	0.56 \pm 14%	2.1 \pm 15%	* *
B11	24-5-83	1.2	27	1.8 \pm 11%	0.96 \pm 11%	8.6 \pm 15%	0.23 \pm 19%
B11	2-6-83	1.0	24	1.3 \pm 13%	0.60 \pm 13%	1.7 \pm 16%	< LD

<LD: Concentración menor o igual que límite de detección.

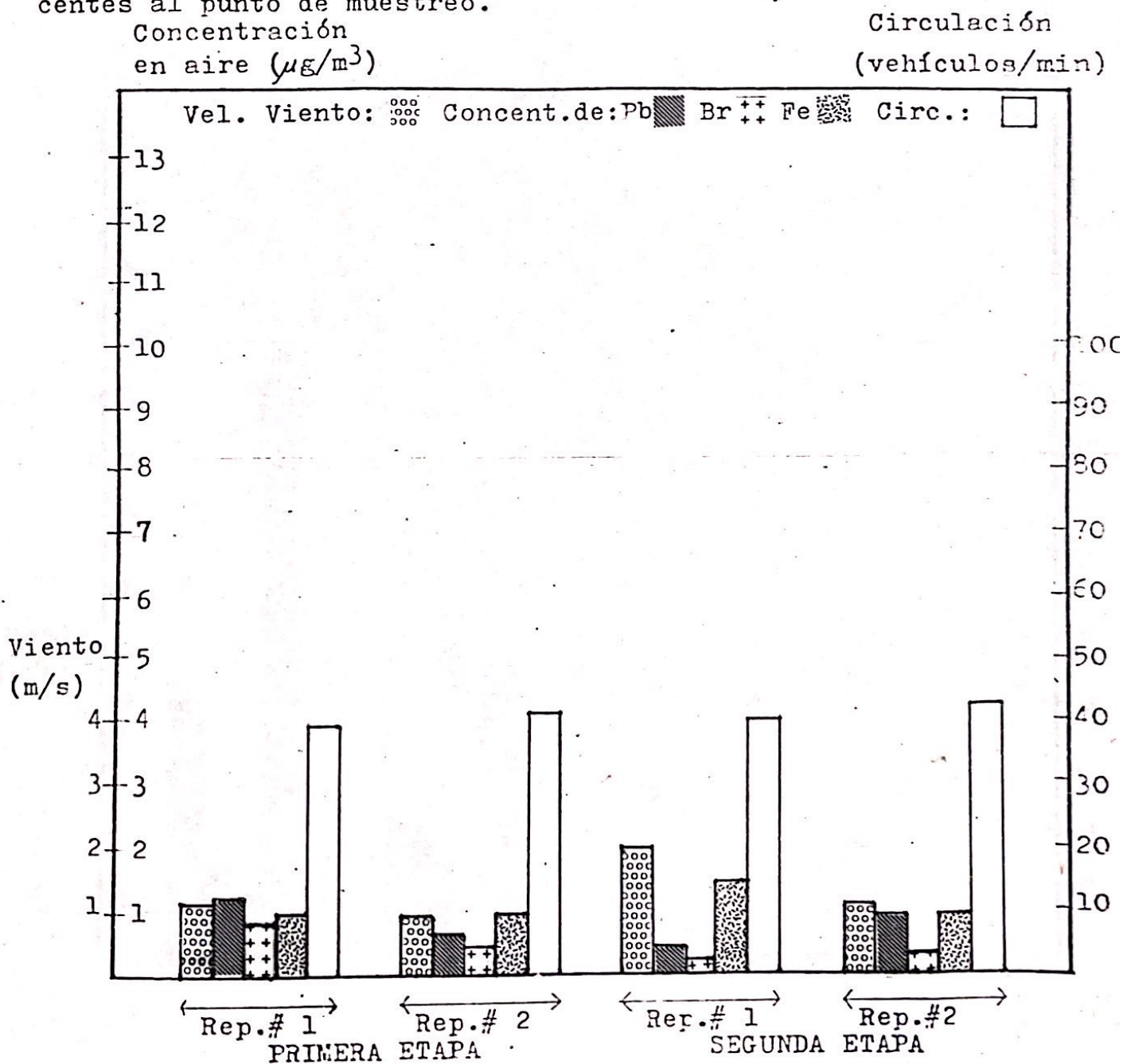
* * : Dato extraviado.

FIGURA # 4

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Parque Morazán y Anillo Periférico

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



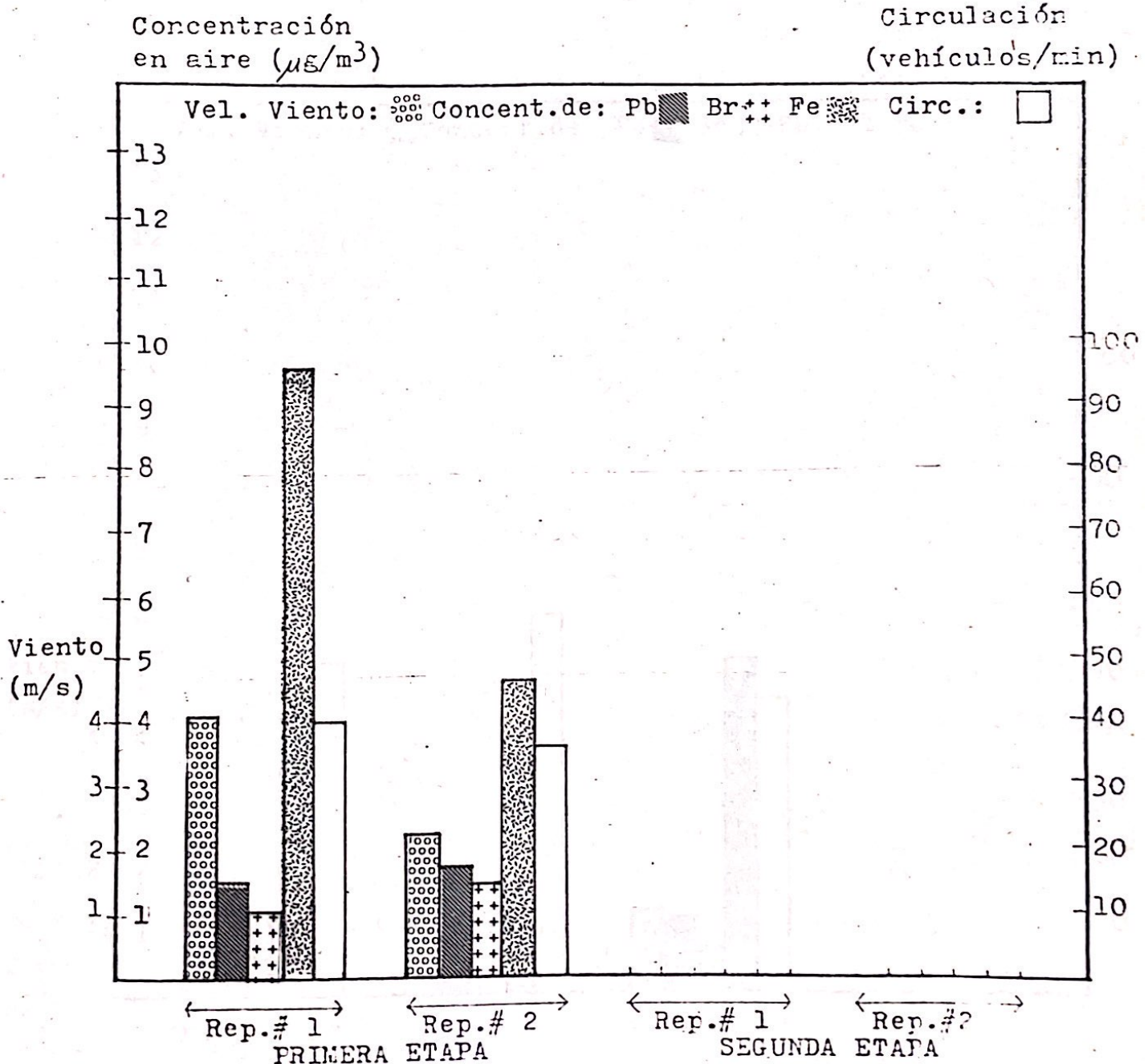
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 5

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Ampliación Calzada Roosevelt y 41 av. z. 11

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



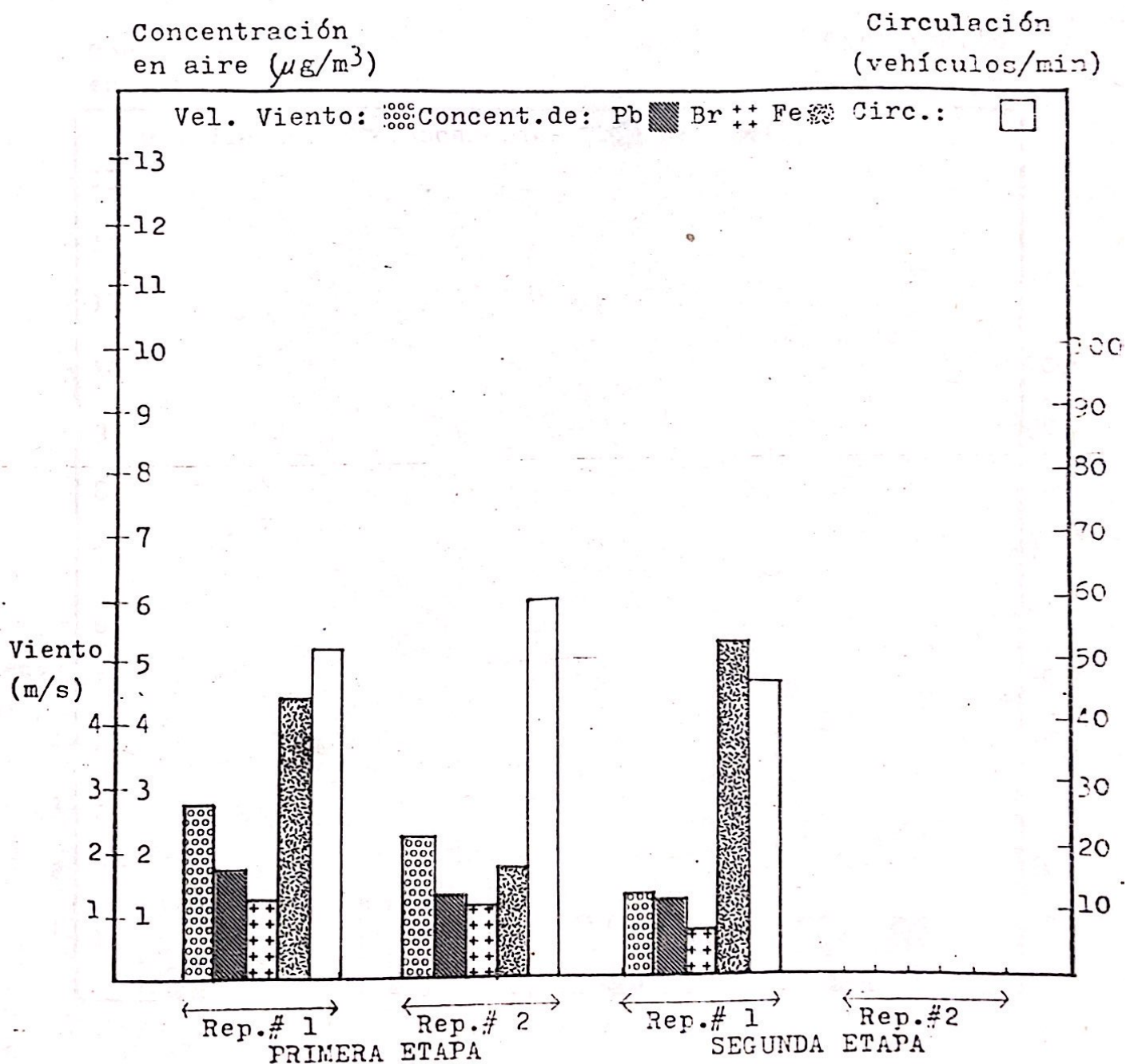
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 6

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Calzada San Juan y Anillo Periférico

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

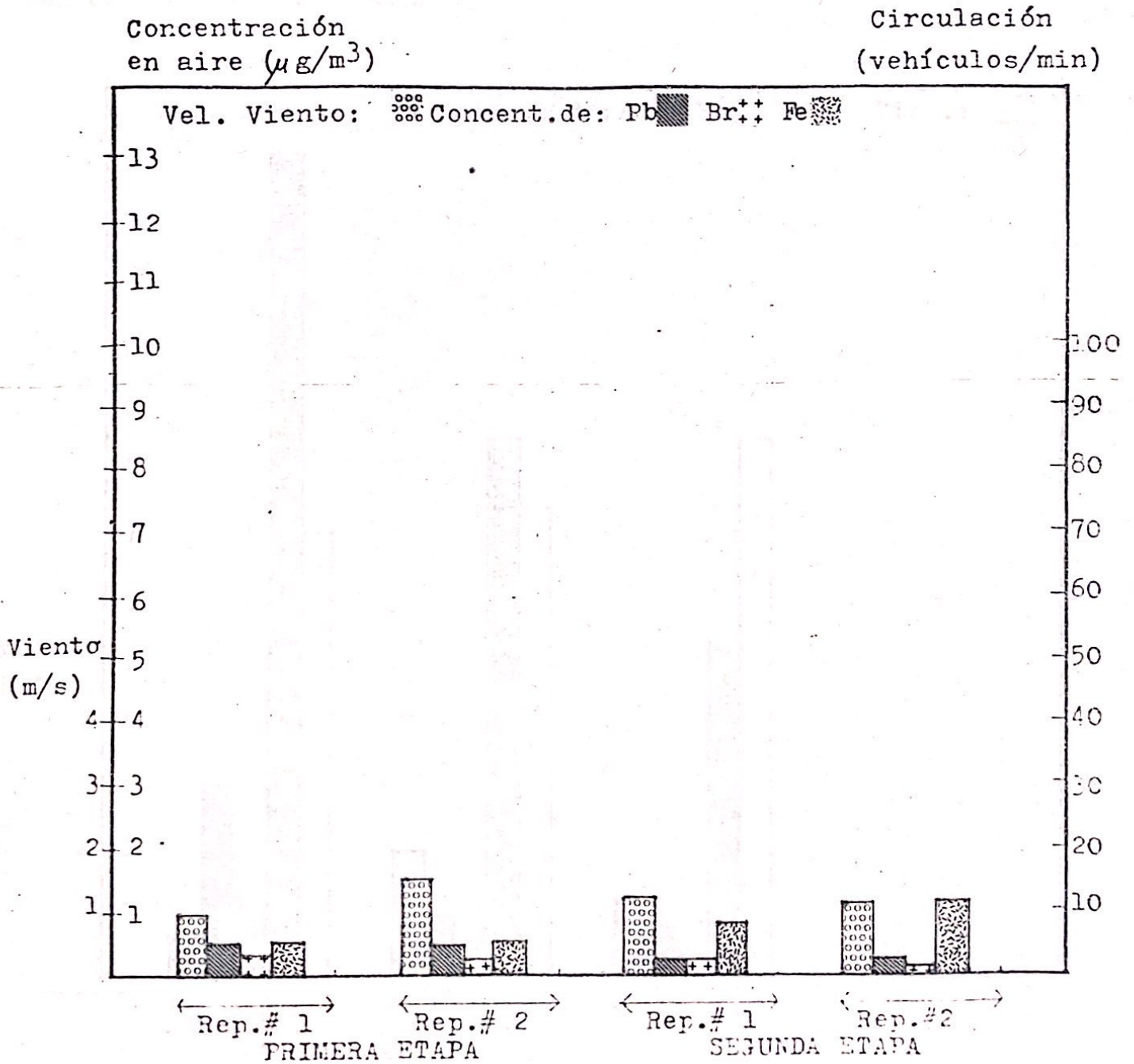
FIGURA # 7

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Plaza Bolívar, zona 1, al centro de la plaza.

Se incluye la velocidad del viento.

No se incluye circulación de vehículos.



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

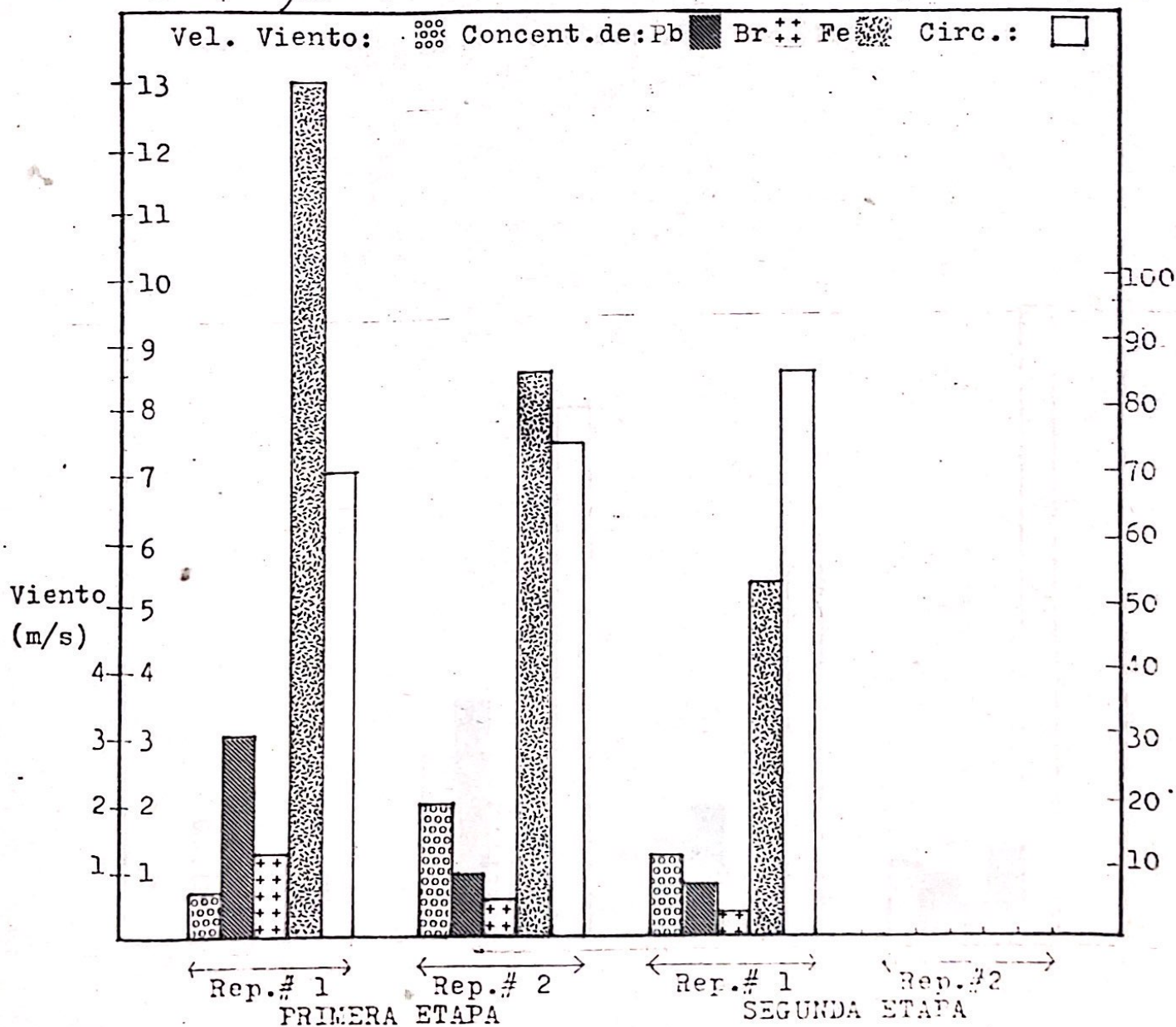
FIGURA # 8

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: El Trébol, parte superior (Roosv.-A. Batres, zona 11).

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.

Concentración en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Circulación (vehículos/min)



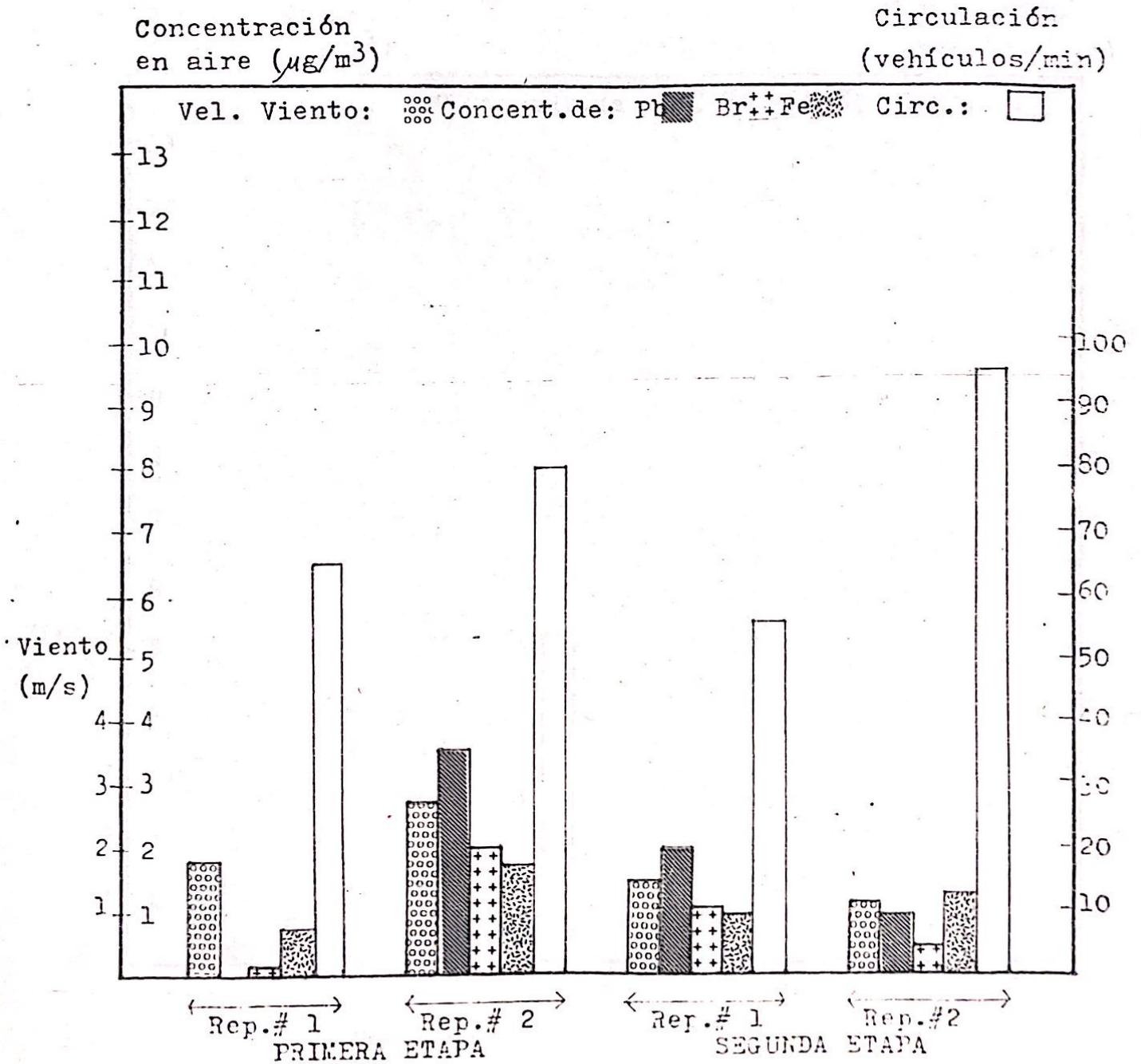
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 9

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Plaza Tecún Umán, sobre Blv. Liberación, z. 13

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



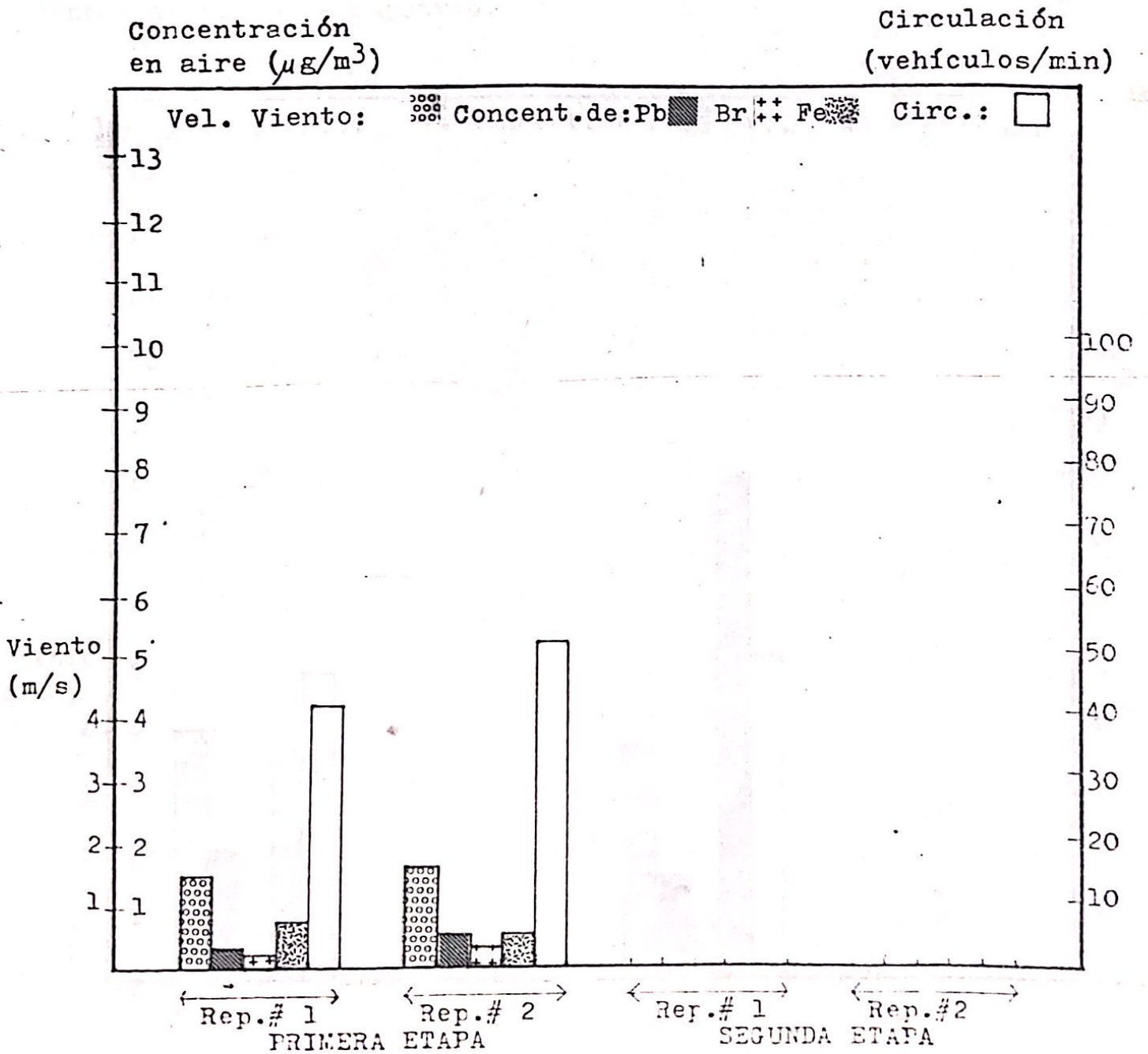
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 10

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Torre del Reformador, sobre la 2ª calle.

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.

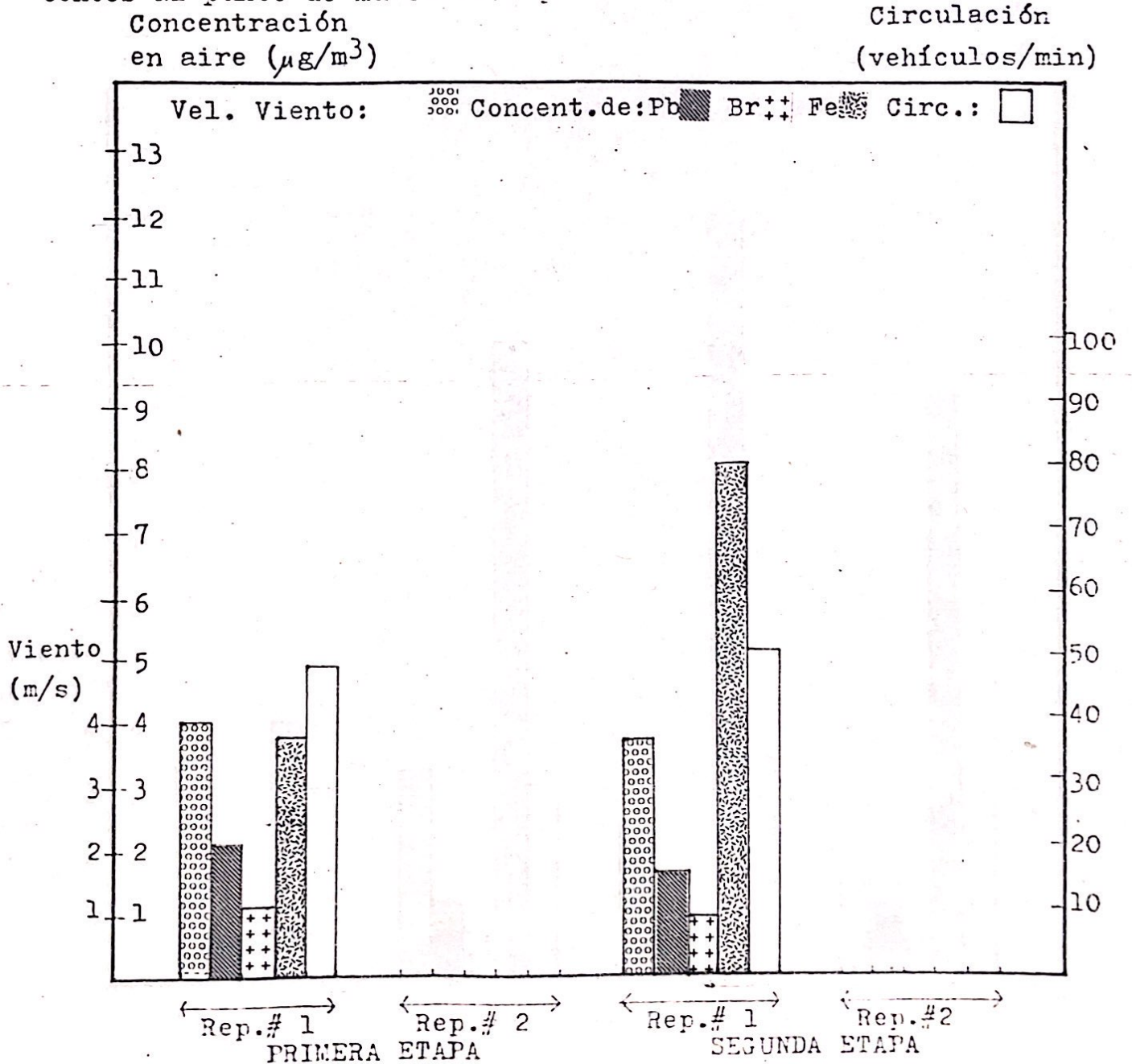


La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 11

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: Calzada Aguilar Batres y
 Anillo Periférico, zona 12.

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



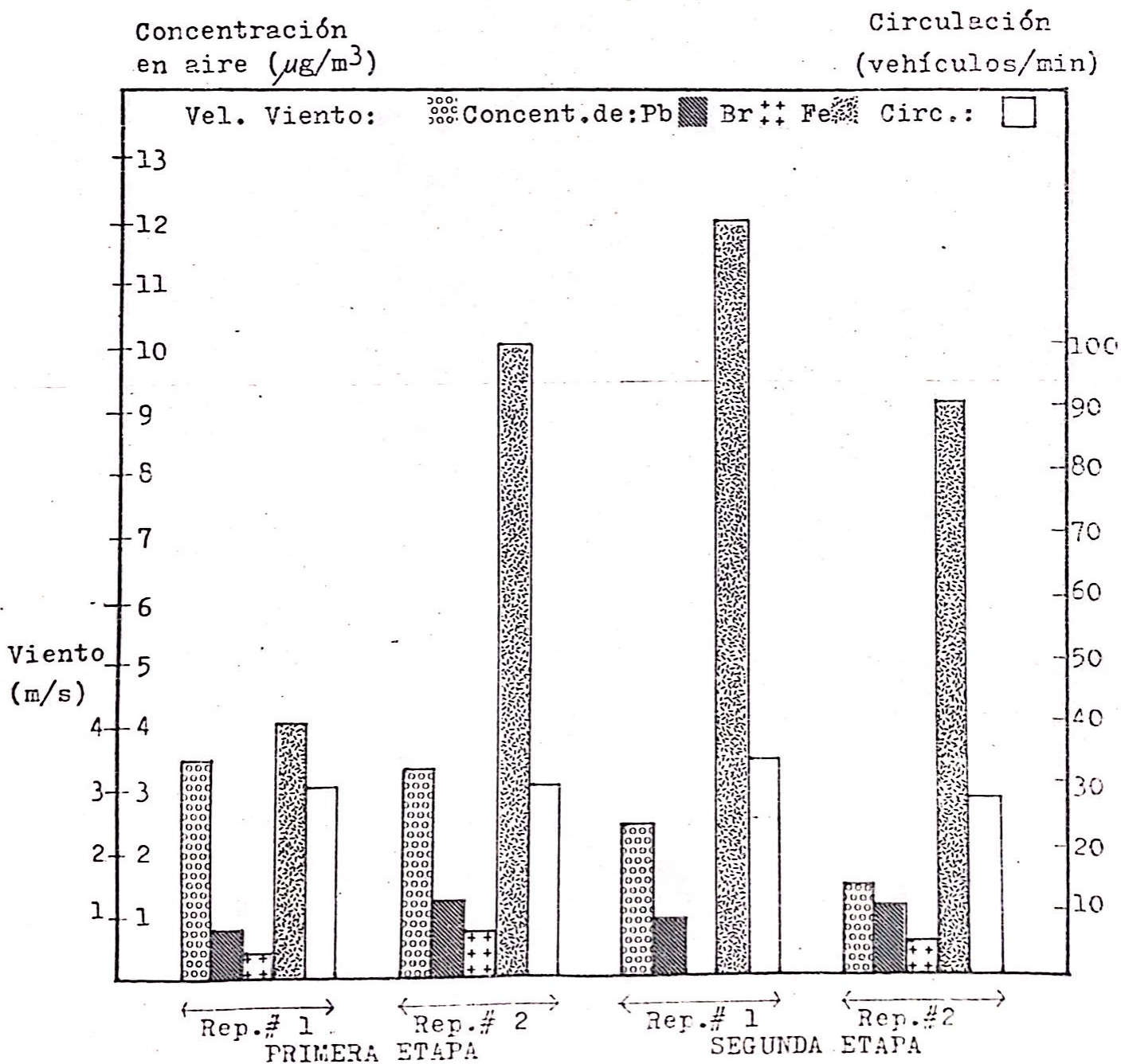
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 12

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Avenida de Petapa, 200 m al sur de la entrada a la Universidad de San Carlos de G.

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



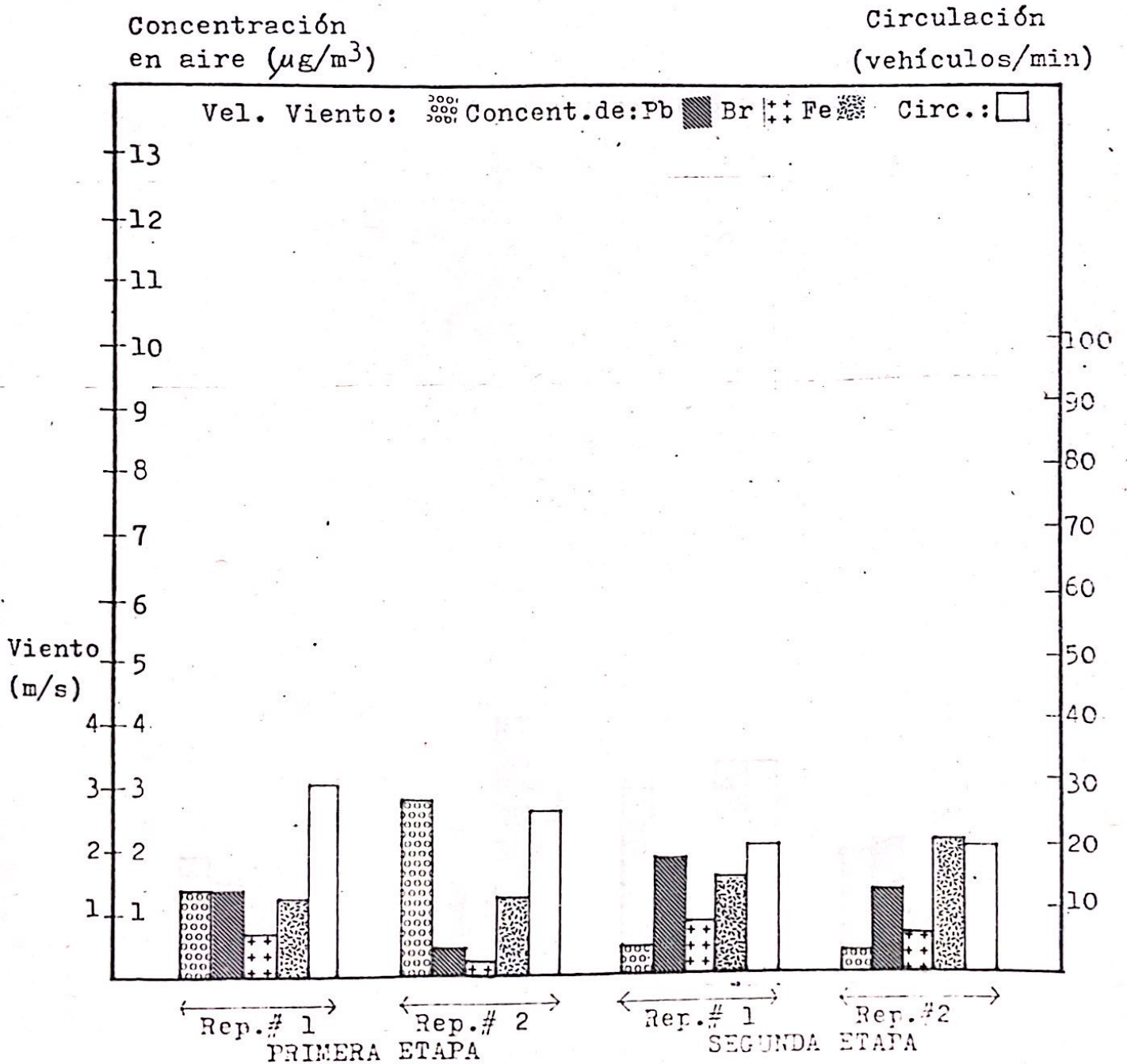
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 13

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Avenida de las Américas y 4ª calle.

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.

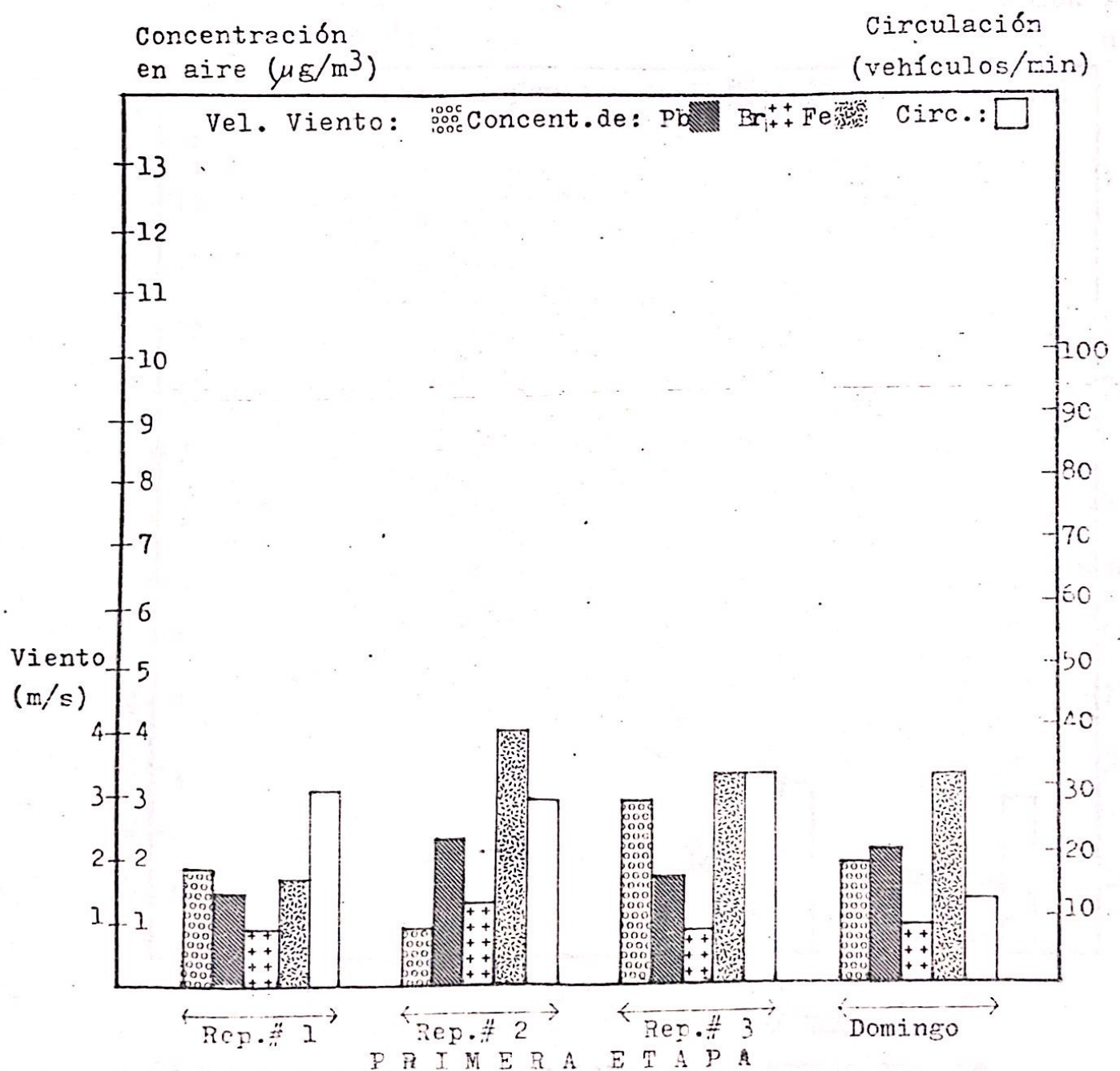


La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 14

Niveles de plomo, bromo y hierro.
Localidad: Avenida Elena cerca
entrada Hosp. Sn. Juan de Dios.

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada
de vehículos por minuto que circulaban en las calles adya--
centes al punto de muestreo.



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

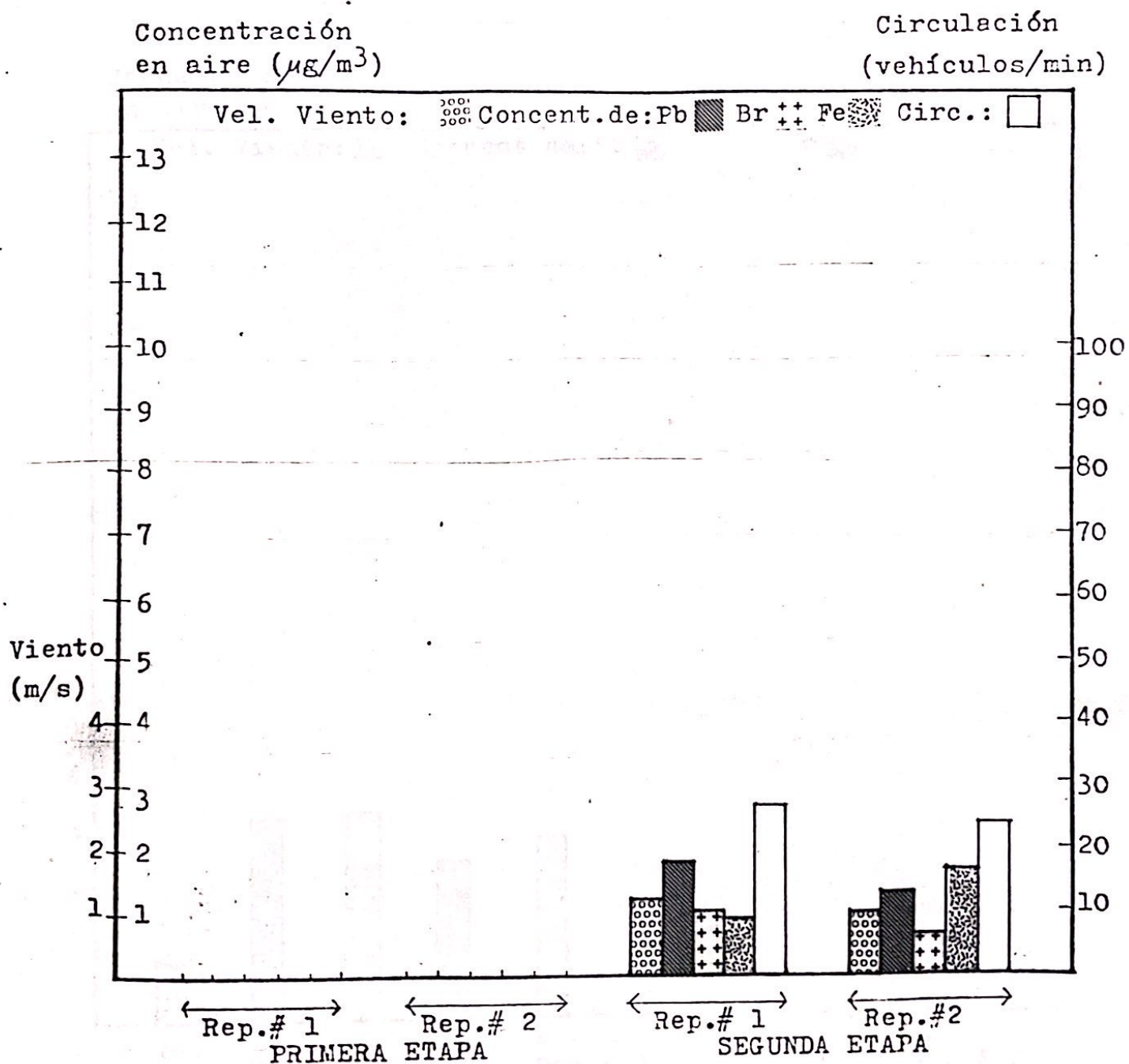
FIGURA # 15

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: Avenida Elene cerca

entrada Hosp. Sn. Juan de Dios.

Se incluye la velocidad del viento y la cantidad aproximada de vehículos por minuto que circulaban en las calles adyacentes al punto de muestreo.



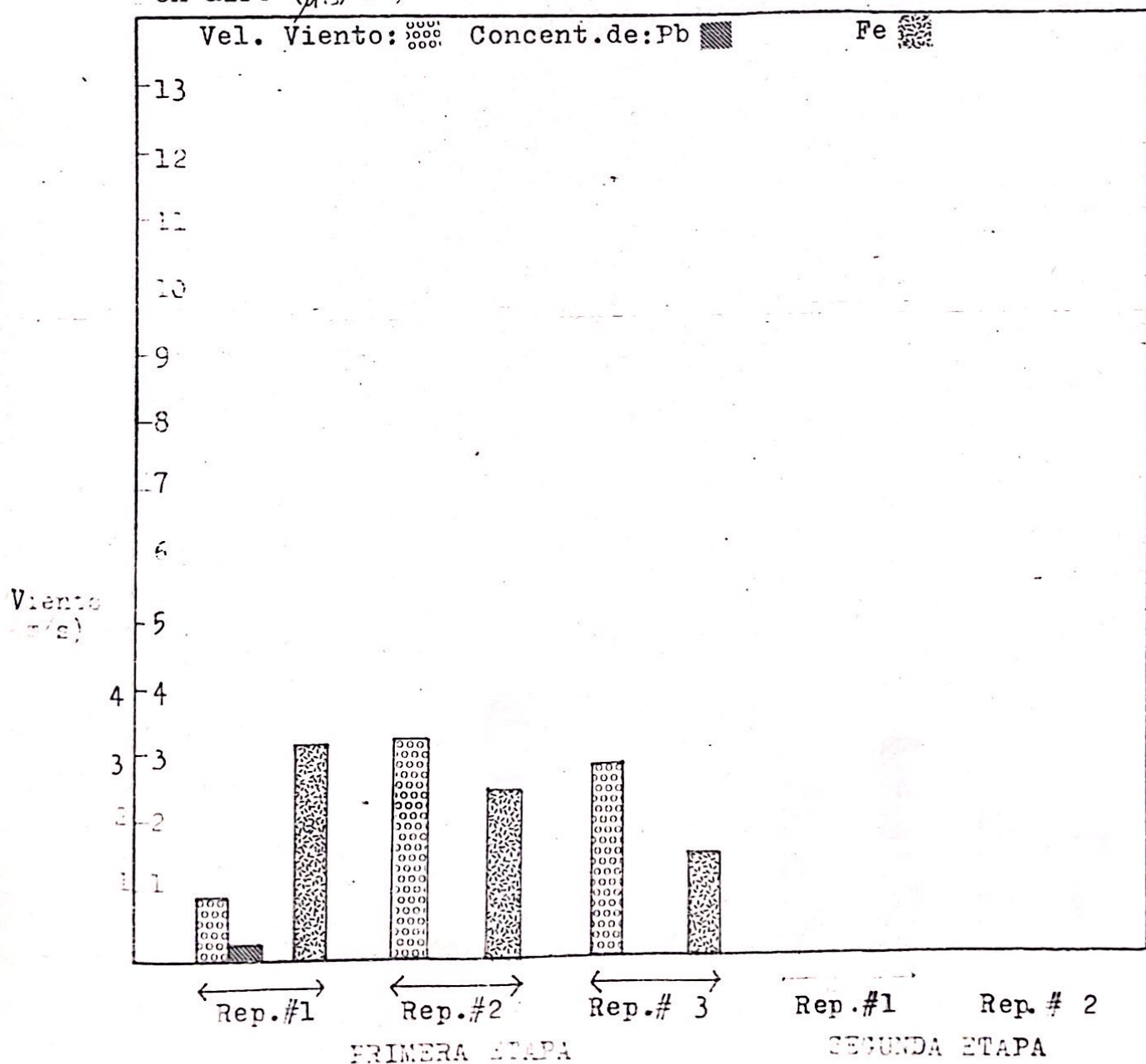
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 16

Niveles de plomo, bromo y hierro.
Localidad: 2ª av. 13-49 z. 6 de Mixco.
Col. San Francisco.

Se incluye la velocidad del viento.

Concentración
en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



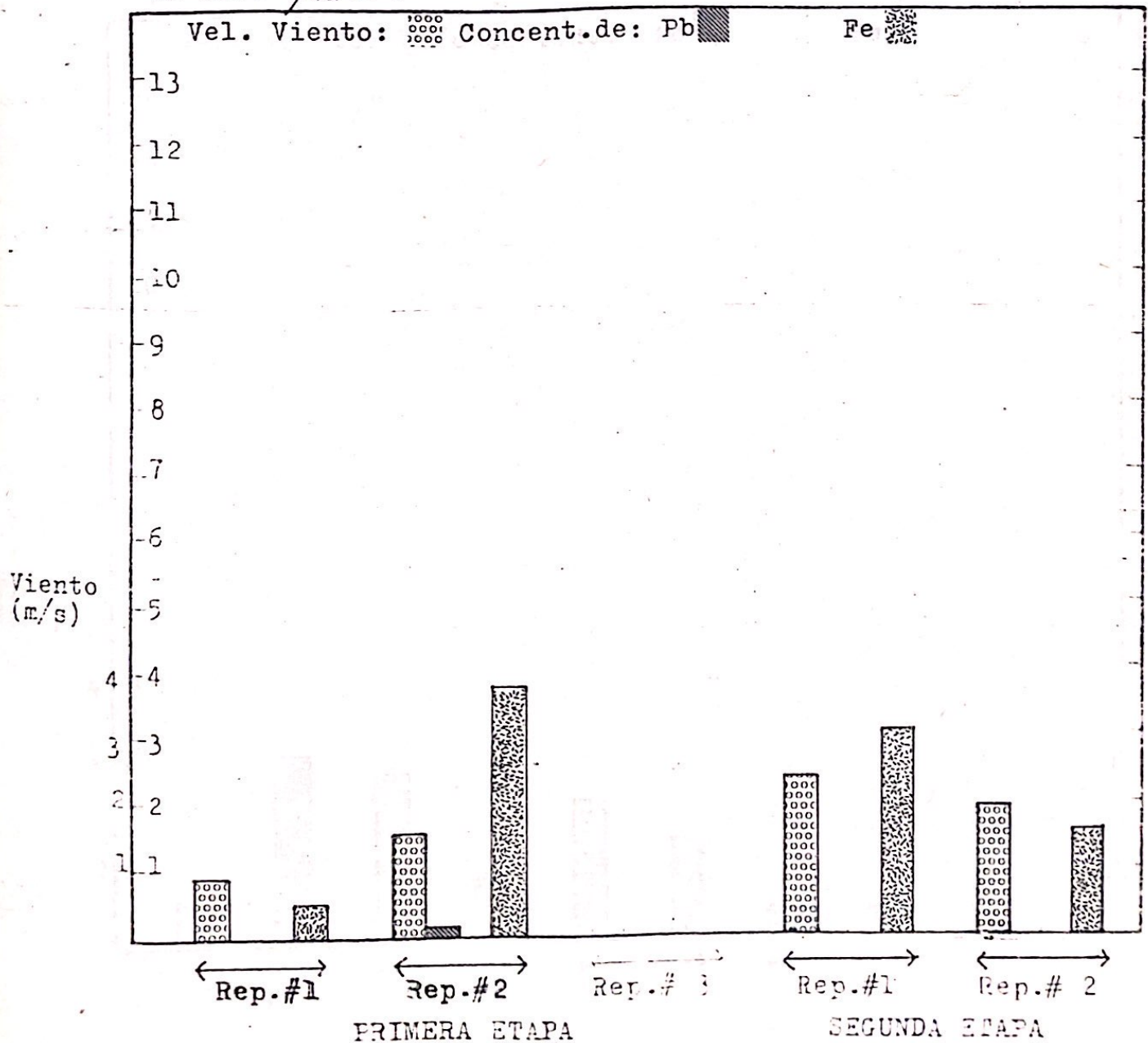
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 17

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: 21 av. y 2ª calle z. 1
 Col. Las Victorias.

Se incluye la velocidad del viento.

Concentración
 en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 18

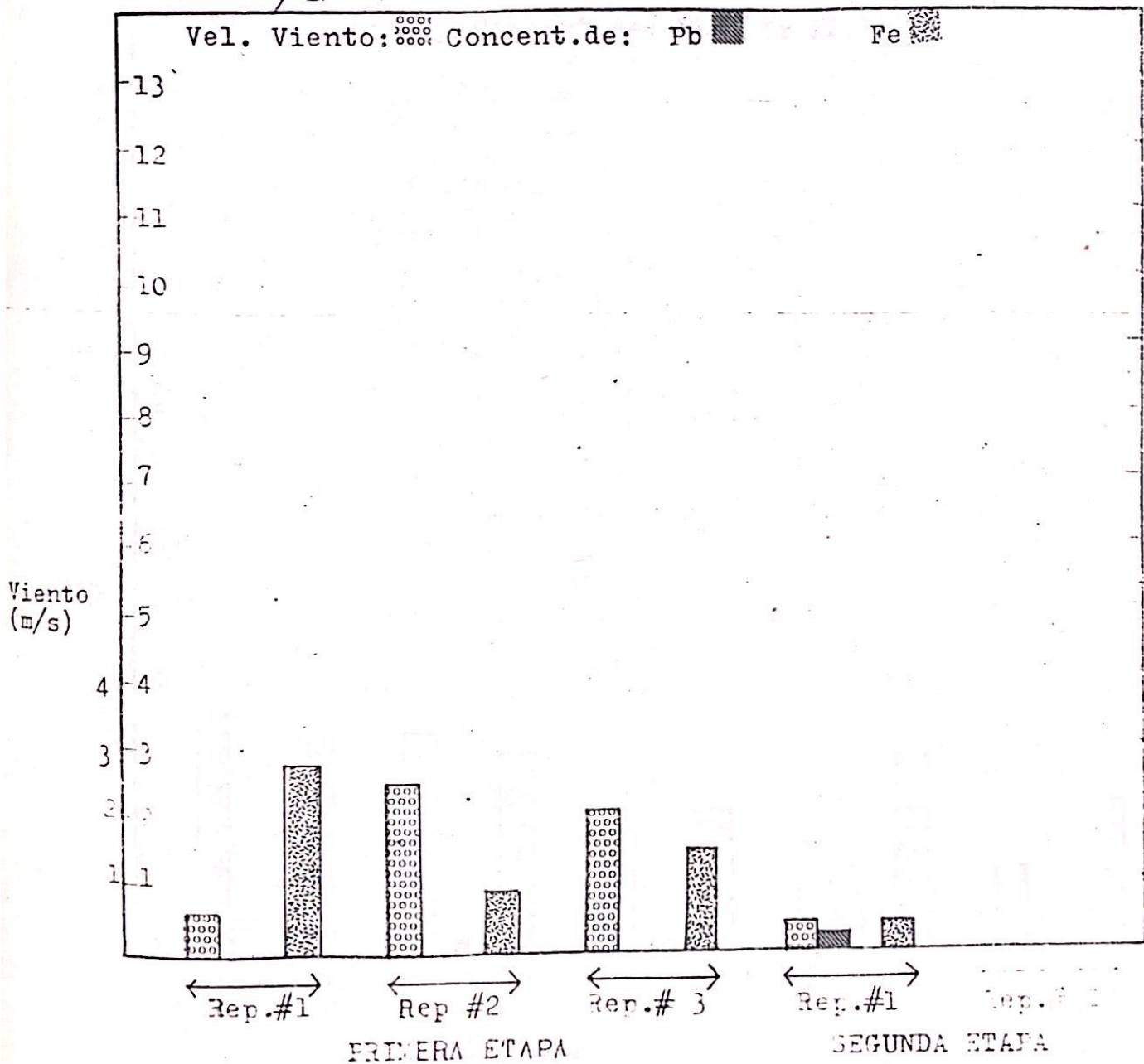
Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: 41 av. y 15 calle z. 5

Jardines de la Asunción.

Se incluye la velocidad del viento.

Concentración
en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



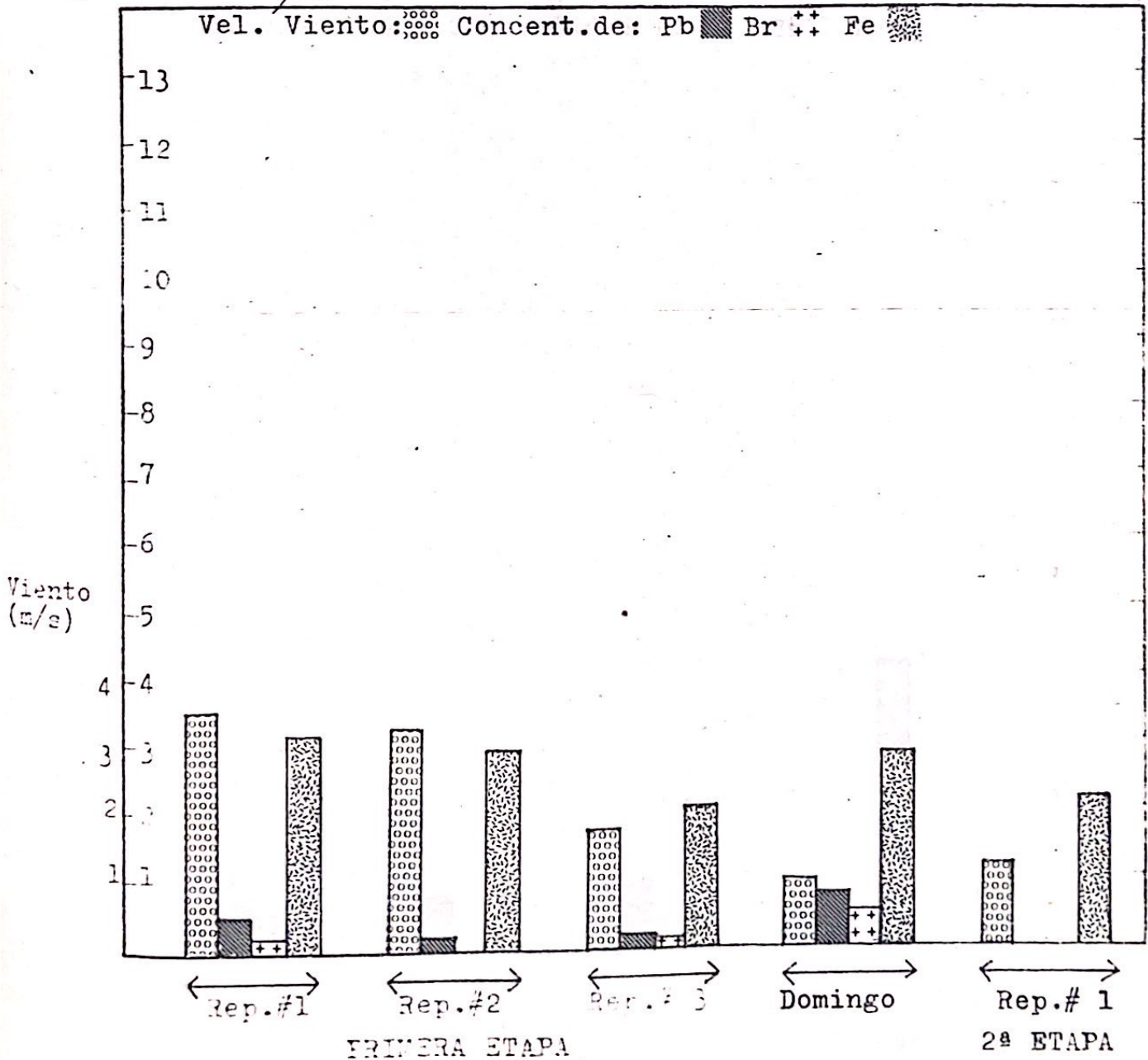
La abreviación Rép. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 19

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: 18 av.7-59 z. 11
 Col. Miraflores.

Se incluye la velocidad del viento.

Concentración
 en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

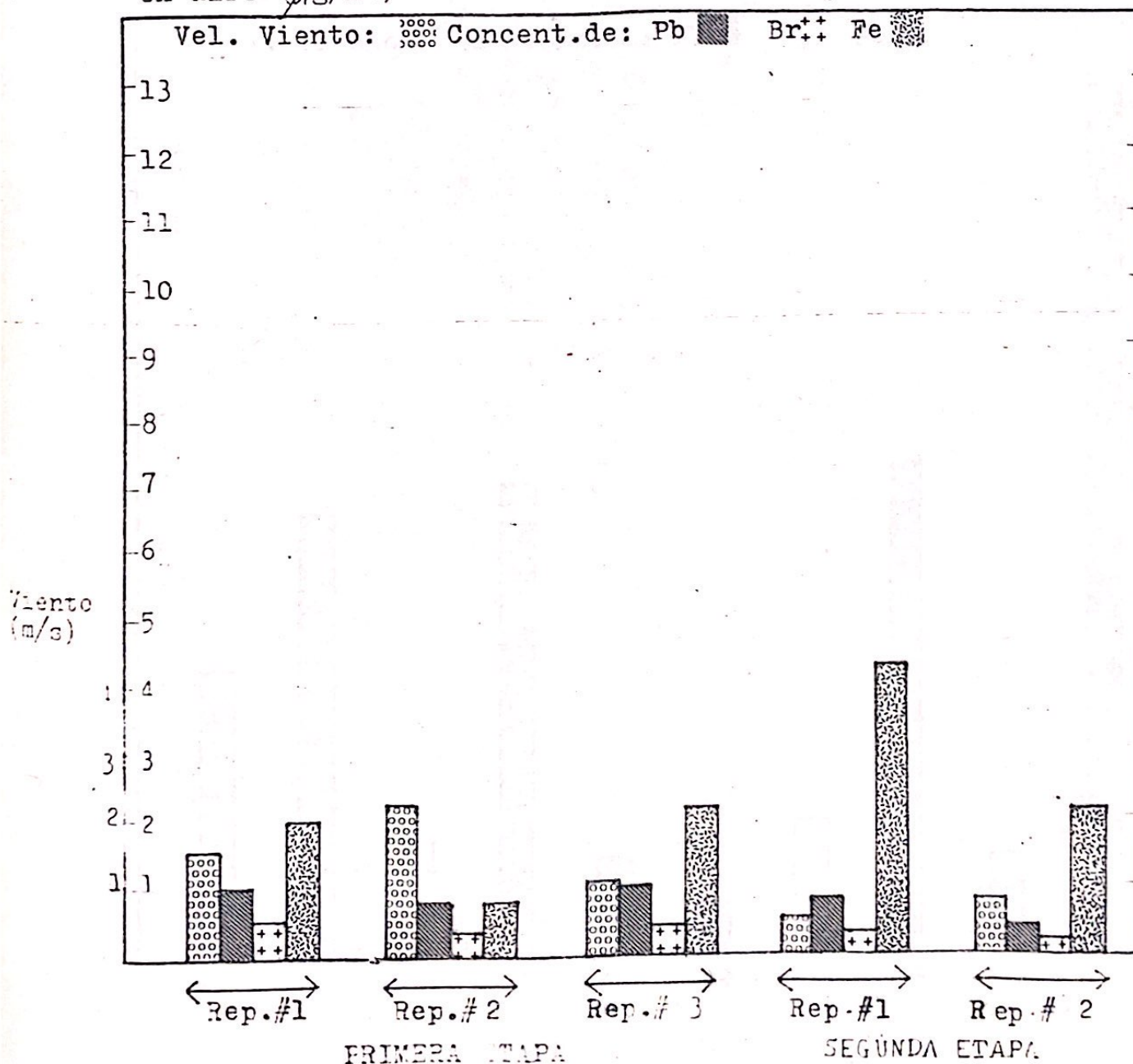
FIGURA # 20

Niveles de plomo, bromo y hierro.

Localidad: 3ª av. y 4ª calle z.9

Se incluye la velocidad del viento.

Concentración
en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

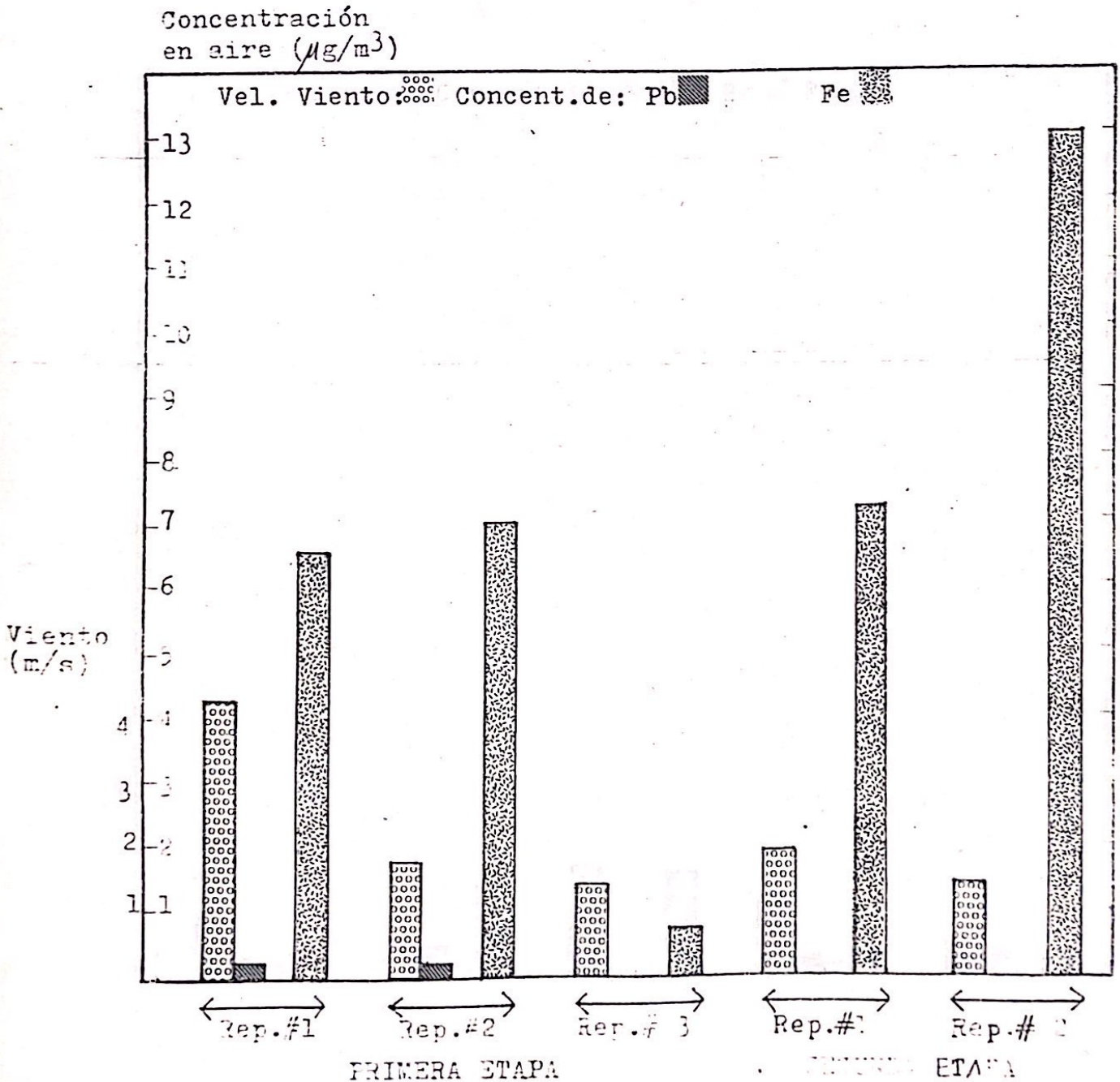


La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 21

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: 11 av. y 17 calle z.12
 La Reformita.

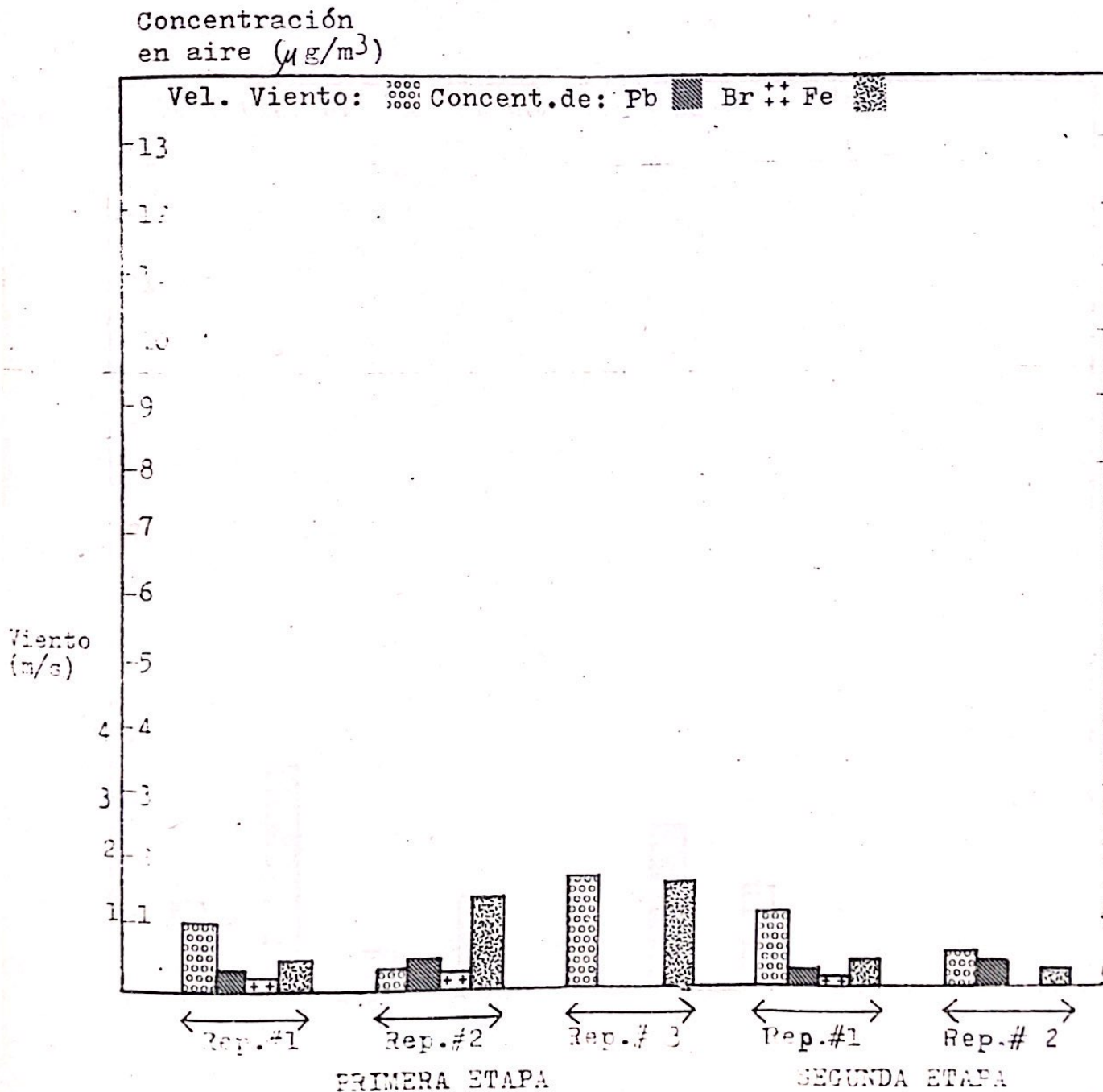
Se incluye la velocidad del viento.



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 22

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: 8ª av. y 16 calle z. 10.
 Se incluye la velocidad del viento.



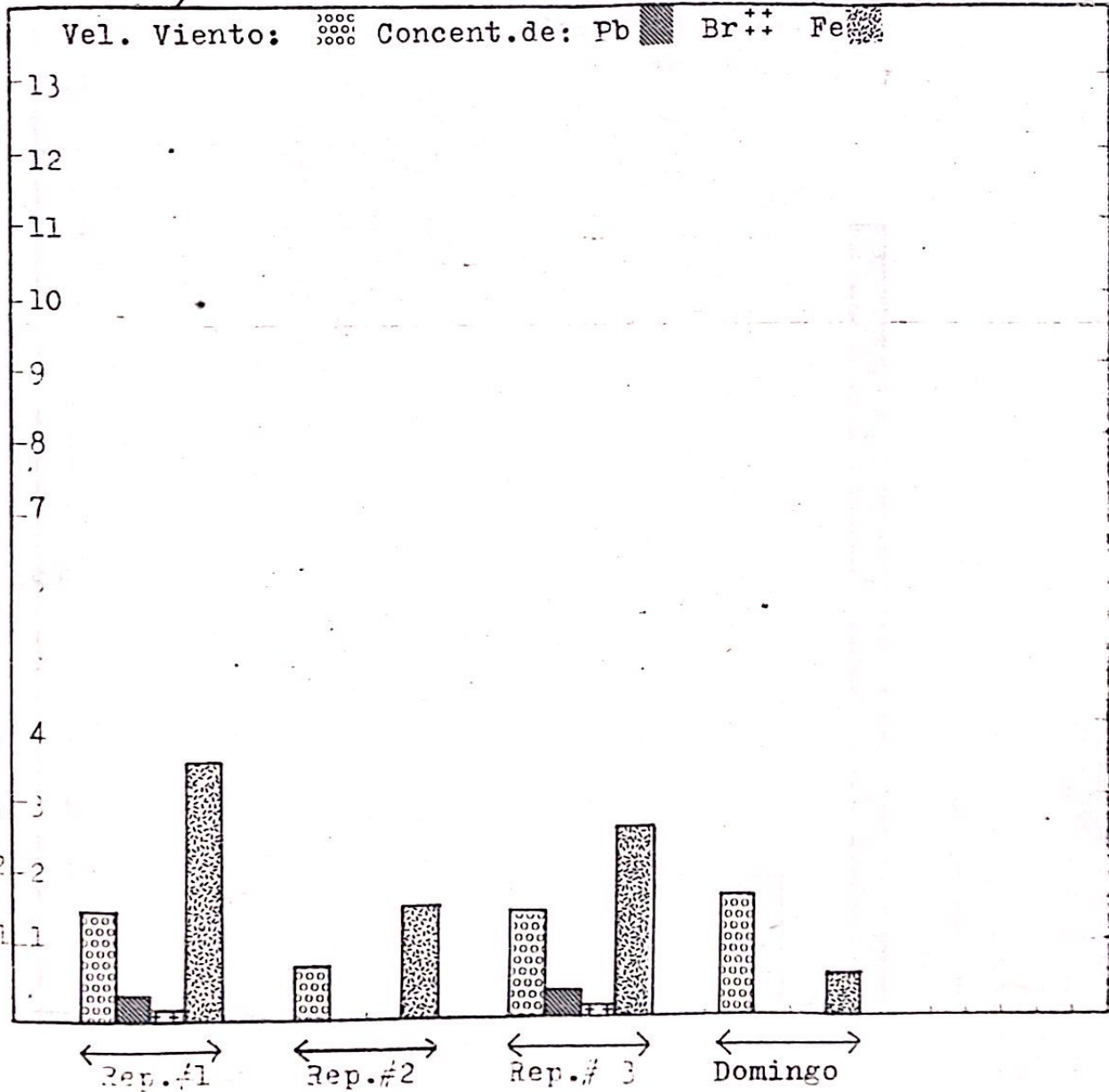
La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 23

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: 5ª av. y 15 calle z. 14
 Col. El Campo.

Se incluye la velocidad del viento.

Concentración
 en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



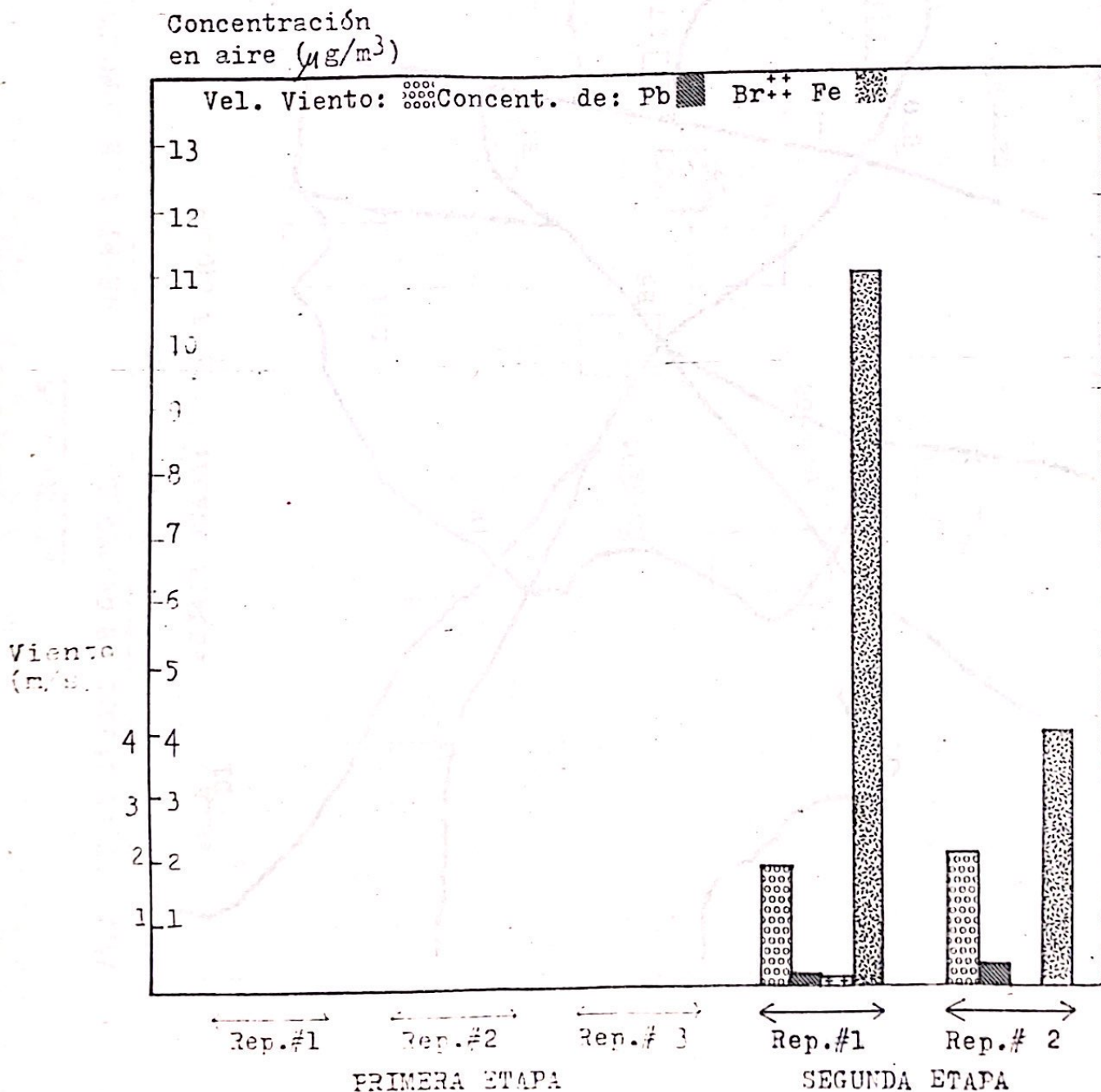
PRIMERA ETAPA

La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 24

Niveles de plomo, bromo y hierro.
 Localidad: 5ª av. y 15 calle z. 14.
 Col. El Campo.

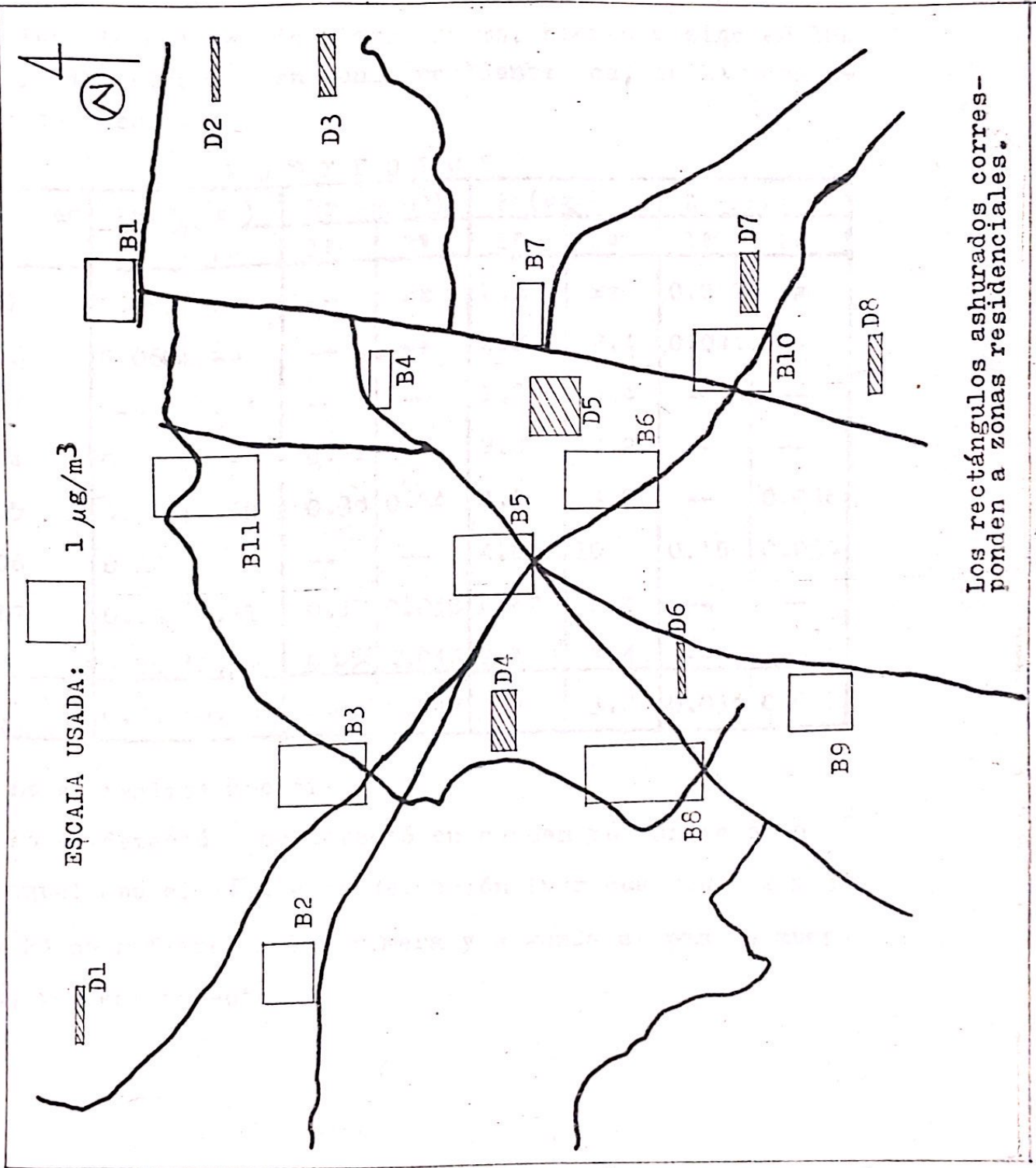
Se incluye la velocidad del viento.



La abreviación Rep. se refiere a las repeticiones de muestreo llevadas a cabo en cada etapa.

FIGURA # 25

VALLE DE LA CIUDAD DE GUATEMALA GRAFICA DE CONCENTRACIONES DE Pb



CUADRO 6

Promedios de niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en las localidades situadas en zonas residenciales, en las dos etapas de muestreo.

P R O M E D I O S

Localidad	Pb($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Br($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fe($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Zn($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
D1	0.050	xx	--	xx	2.4	xx	0.067	xx
D2	0.060	--	--	--	2.1	2.4	0.041	--
D3	--	0.24	--	--	1.8	0.4	--	--
D4	0.40	--	0.21	--	2.8	2.2	--	--
D5	0.91	0.60	0.38	0.24	4.9	3.2	--	0.046
D6	0.14	--	--	--	4.8	10	0.16	0.030
D7	0.23	0.31	0.11	0.050	0.82	1.0	--	--
D8	0.15	0.19	0.056	0.042	2.1	7.4	--	--
Promedios totales	0.24	0.19	0.095	0.047	2.7	3.8	0.034	0.011

xx: no se realizó muestreo

--: no se detectó o se detectó en concentración menor o igual que el límite de detección (ver cuadros # 2 y 3).

1ª y 2ª se refieren a la primera y segunda etapas de muestreo, respectivamente.

CUADRO 7

Promedios de niveles de plomo, bromo, hierro y zinc en los puntos cercanos a calles con alta circulación de vehículos, en las dos etapas de muestreo.

P R O M E D I O S

Localidad	Pb($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Br($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fe($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Zn($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
B1	0.90	0.63	0.59	0.22	0.90	1.2	--	0.46
B2	1.6	xx	1.2	xx	7.2	xx	0.31	xx
B3	1.5	1.2	1.1	0.70	3.0	5.3	--	--
B4	0.44	0.19	0.28	0.13	0.51	0.94	--	--
B5	1.9	0.68	0.84	0.32	11	5.3	0.40	0.46
B6	1.7	1.4	1.0	0.72	1.2	1.1	--	--
B7	0.38	xx	0.28	xx	0.57	xx	--	xx
B8	2.1	1.6	1.1	0.89	4.8	8.1	0.15	0.094
B9	0.98	1.0	0.56	0.54	7.0	11	0.36	0.42
B10	0.92	1.5	0.45	0.67	1.2	1.8	--	--
B11	1.9	1.5	0.98	0.78	3.1	5.2	0.018	0.12
Promedios totales	1.3	1.1	0.76	0.55	3.7	4.4	0.11	0.16

xx: no se realizó muestreo

--: no se detectó o se detectó en concentración menor o igual que el límite de detección (ver cuadros # 4 y 5)

1ª y 2ª se refieren a la primera y segunda etapas de muestreo, respectivamente.

B. Regresión lineal entre las concentraciones de bromo y plomo.

CUADRO 8

Parejas de valores de concentraciones de plomo y bromo encontradas en puntos cercanos a calles con alta circulación de vehículos y en localidades situadas en zonas residenciales.

C O N C E N T R A C I O N E S

Nº pareja	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Br ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nº pareja	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Br ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0.49	0.21	26	0.26	0.22
2	0.20	0.18	27	0.50	0.34
3	0.76	0.46	28	2.1	1.1
4	1.0	0.46	29	0.75	0.38
5	0.78	0.33	30	1.2	0.74
6	0.95	0.36	31	1.4	0.72
7	0.24	0.14	32	0.44	0.18
8	0.45	0.18	33	1.5	0.90
9	0.30	0.082	34	2.3	1.3
10	0.30	0.14	35	1.7	0.84
11	0.79	0.30	36	2.1	0.89
12	0.40	0.17	37	0.40	0.17
13	0.22	0.10	38	0.85	0.28
14	0.14	0.084	39	0.21	0.17
15	1.2	0.76	40	0.16	0.091
16	0.59	0.42	41	0.68	0.32
17	1.5	1.1	42	1.9	1.0
18	1.7	1.4	43	0.87	0.44
19	1.7	1.2	44	1.6	0.89
20	1.3	1.1	45	1.1	0.54
21	0.47	0.32	46	1.8	0.78
22	0.41	0.24	47	1.3	0.56
23	3.0	1.2	48	1.8	0.96
24	0.87	0.48	49	1.3	0.60
25	3.5	2.0	50	1.2	0.70

La ecuación de la recta de regresión correspondiente a las parejas de valores de concentraciones de Br y Pb es:

$$y = 0.0091 + 0.533x$$

donde "y" es la concentración de bromo y "x" es la concentración de plomo; ambas expresadas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

El intercepto de la recta, 0.0091 viene dado en μg de bromo/ m^3 de aire.

La pendiente de la recta, 0.533 viene dada en μg de bromo/ μg de plomo.

C. Test estadístico aplicado a la pendiente de la recta de regresión correspondiente a las concentraciones de bromo y plomo.

Dada la pendiente de la recta, $b = 0.533$, se aplica un test (ver apéndice C) para probar la hipótesis nula $H_0: b = 0$, contra la hipótesis alternativa $H_1: b \neq 0$. (10)

Con las concentraciones de Br y Pb del cuadro 8 y el valor obtenido de la pendiente se calcula el estadístico t correspondiente, cuyo valor resulta ser 18.21, el cual es mayor que $t_{\alpha/2}$ en la distribución de Student, para 48 grados de libertad, en el nivel de significación de 0.05, que tiene un valor de 2.01.

Por lo tanto se rechaza la hipótesis $H_0: b = 0$. Esto permite afirmar con 95% de confiabilidad que existe una relación lineal entre las concentraciones de bromo y plomo encontradas en este estudio.

D. Un intervalo de confianza para la pendiente de la recta de regresión.

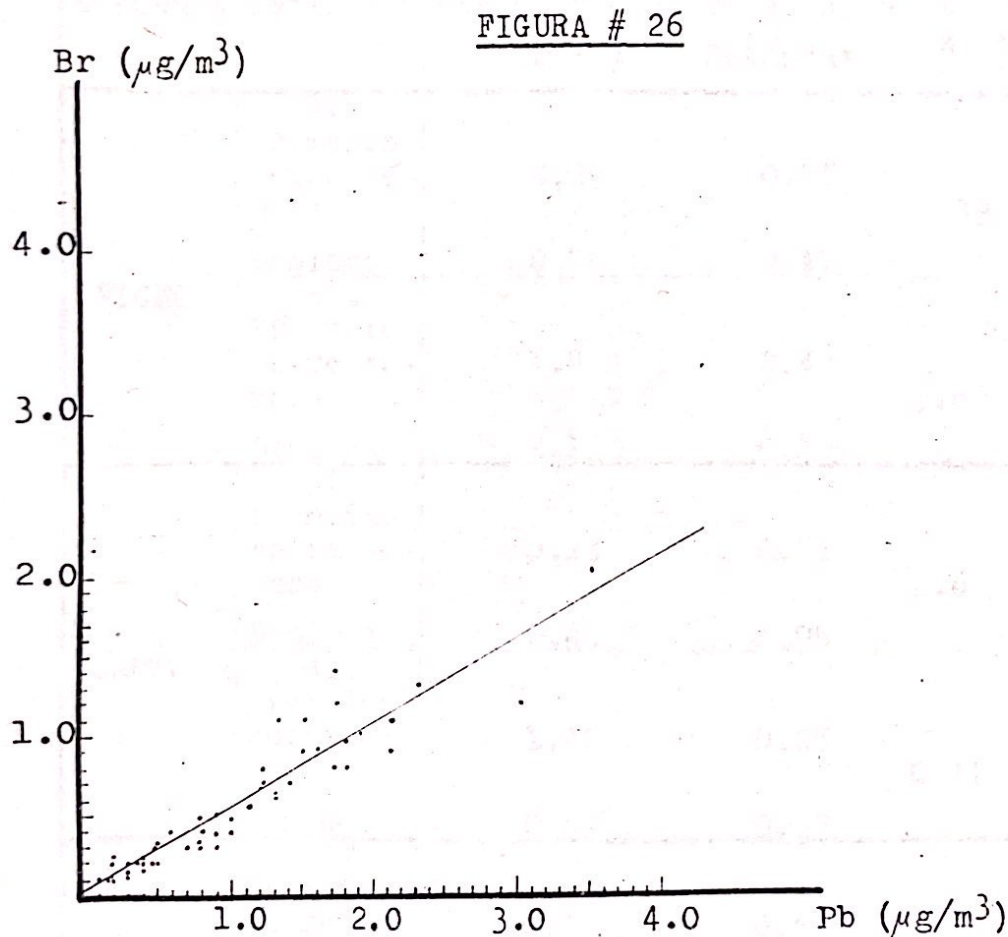
A continuación se calculan los límites del intervalo de confianza de la pendiente de la recta de regresión de las concentraciones de Br y Pb, usando la expresión: (10)

$$b \pm t_{\alpha/2} \cdot \text{Se} \cdot \sqrt{\frac{n}{S_{xx}}}$$

donde "b" es la pendiente de la recta y las demás variables tienen el mismo significado que en el apéndice C.

Al realizar los cálculos con los valores correspondientes se tiene que al nivel de significación de 0.05 el intervalo de confianza para b es:

$$0.533 \pm 0.059$$



Concentraciones de Bromo vs. concentraciones de Plomo correspondientes; representación de la recta de regresión asociada.

E. Análisis estadístico de los resultados de muestreos en día domingo.

CUADRO 9

Análisis estadístico de los niveles de plomo, bromo y hierro correspondientes a muestras tomadas en día domingo, en relación a las muestras tomadas entre semana, en la 1ª etapa.

Elemento	Localidad	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desviación Estándar	t	Diferencia * significativa.
PLOMO	D4 Promedio entre se- mana	0.29	0.17	2.39	no
	Domingo	0.76	0.11		
	B11 Promedio entre se- mana	1.8	0.42	0.62	no
	Domingo	2.1	0.19		
BROMO	D4 Promedio entre se- mana	0.13	0.11	2.6	no
	Domingo	0.46	0.06		
	B11 Promedio entre se- mana	1.01	0.25	0.41	no
	Domingo	0.89	0.09		
HIERRO	D4 Promedio entre se- mana	2.7	0.64	0.27	no
	Domingo	2.9	0.43		
	D8 Promedio entre se- mana	2.6	1.1	1.6	no
	Domingo	0.52	0.10		
	B11 Promedio entre se- mana	3.0	1.2	0.22	no
	Domingo	3.3	0.5		

*: el valor de t_c para $p=0.05$, con 2 grados de libertad es 4.30

CUADRO 10

Total de Partículas en Suspensión en el aire en todas las localidades, en ambas etapas de muestreo. Todos los resultados se reportan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con una incerteza promedio de 1.6%.

F. Total de partículas en suspensión en el aire.

Localidad	Muestras 1ª Etapa			Domingo	Muestras 2ª Etapa	
	la.	2a.	3a.		1a.	2a.
A1	# #	8				
A2	18	24				
A3	4	148				
A4	147	45				
D1	113	81	123		114	75
D2	45	72	110		40	
D3	85	57	64		75	
D4	# #	169	199	78	179	78
D5	116	126	87		274	366
D6	218	164	97		33	78
D7	64	55	31		379	140
D8	105	101	82	44		
B1	# #	71			82	62
B2	319	209			179	
B3	276	116			86	48
B4	30	44			204	
B5	420	211			22	92
B6	26	68				
B7	43	60				
B8	318	308			273	287
B9	270	347			375	86
B10	94	190			84	# #
B11	167	166	166	125	283	# #

#: dato extraviado.
Donde no aparece resultado ni alguna indicación es porque no se muestreó.

CUADRO 11

Promedios del Total de Partículas en Suspensión en el aire, de todas las localidades, en ambas etapas de muestreo. Para los cálculos no se incluyeron las muestras tomadas en los domingos. Todos los resultados se reportan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Localidad	Promedios 1ª Etapa	Promedios 2ª etapa
A1	8 *	
A2	21	
A3	76	
A4	96	
Promedio total	50	
D1	106	94
D2	76	40 *
D3	69	75 *
D4	184	128
D5	110	320
D6	160	56
D7	50	260
D8	96	
Promedio total	106	139
B1	71 *	72
B2	264	
B3	196	179 *
B4	37	67
B5	316	204 *
B6	47	57
B7	52	
B8	313	273 *
B9	308	331
B10	142	85
B11	166	283 *
Promedio total	174	172

*: estos valores no son promedios; son resultados de un solo muestreo ya que en algunos de esos casos sólo se tomó una muestra y en otros se extraviaron los resultados de los demás muestreos. Se reportan aquí a fin de hacer comparaciones.

Donde no aparece resultado ni alguna indicación es porque no se muestreó.

VIII DISCUSION

A. Discusión del método de análisis.

1. Optimización de los parámetros del equipo de análisis y la geometría de excitación de las muestras.

Uno de los principales factores que limitan la sensibilidad de la espectrometría por fluorescencia de rayos X es la presencia del fondo, o sea el número de cuentas acumuladas en los canales correspondientes a un pico, debidas a la dispersión de la radiación en la muestra y el detector. (2,31,37)

Para evaluar la influencia de este factor se determina la relación "pico-fondo", lo cual es el cociente del área neta de un pico al área del fondo en esos mismos canales. En la práctica esto se traduce en evaluar los parámetros que gobiernan el comportamiento de cada componente del espectrómetro, a fin de obtener la mayor relación pico-fondo. (2)

Este proceso de evaluación consiste en dejar fijos todos los parámetros, excepto aquel que se somete a evaluación, el cual se hace variar en un rango dado hasta obtener el mayor valor para el cociente antes mencionado. El objetivo es fijar todos los parámetros independientemente unos de otros por un proceso de optimización experimental.

Por otro lado, al no poder afirmar con certeza que existe total independencia de los efectos producidos por los distintos parámetros, se debe cuantificar la variabilidad estadística de las áreas asignadas a los picos de interés en el filtro estándar luego de hacer sucesivos análisis de este filtro en las condiciones consideradas óptimas. (35)

Además, la evaluación de estos parámetros fue muy importante por sus consecuencias en el análisis de las muestras, ya que al inicio de este estudio se fijó una meta: cada muestra debería ser analizada una sola vez con la mayor reproducibilidad posible (una incerteza aproximada del 10%

a una desviación estándar).

Conviene aclarar que esta meta se fijó para poder contar en el futuro con un método de análisis que permita analizar muchos filtros en corto tiempo, así el sistema será muy útil para desarrollar programas de monitoraje de la calidad del aire. Un programa de ese tipo requiere tomar periódicamente muestras en áreas extensas, dando origen a gran cantidad de información que debe ser procesada en corto tiempo.

Siguiendo estos lineamientos se encontró que los parámetros óptimos de los componentes del equipo de fluorescencia de rayos X de la Dirección de Energía Nuclear, para el caso de análisis de partículas en filtros, son los siguientes:

voltaje de polarización del detector:	800 V
tiempo de formación de pulsos:	10 μ s
ganancia del ADC:	1024 canales
discriminador de nivel bajo:	20%
tiempo de conteo:	1000 s (tiempo vivo)

Luego de analizar el filtro estándar en estas condiciones 35 veces distribuidas en 7 días, se determinó la incerteza en la medida de las áreas de los siguientes picos: L_{α} de plomo (10.55 keV) una incerteza del 6%. K_{α} de bromo (11.92 keV) una incerteza del 7%. K_{α} de hierro (6.4 keV) una incerteza del 14% y K_{α} de zinc (8.64 keV) una incerteza del 14%. La identificación de los elementos en las muestras y el cálculo de sus concentraciones se hizo en base a estos mismos picos.

Las concentraciones superficiales calculadas para cada elemento en el filtro estándar fueron: Pb 2.21 μ g/cm², Br 0.873 μ g/cm², Fe 0.624 μ g/cm² y Zn 0.699 μ g/cm². Esto da una idea de la reproducibilidad alcanzada para este nivel de concentraciones en los filtros.

Es importante destacar que dichas incertezas se calcularon siguiendo un criterio conservador puesto que el cómputo se hizo como el promedio de los errores fraccionales porcen-

tuales de las medias aritméticas obtenidas cada día:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{i=1}^7 \frac{\sigma_i}{\bar{X}_i} \times 100\%}{7}$$

donde:

$\bar{\epsilon}$ es la incerteza (expresada en porcentaje) correspondiente a la media aritmética general de las medidas del área neta de un pico de interés en el filtro estándar.

\bar{X}_i es la media aritmética del área neta del pico de interés en el filtro estándar, correspondiente al conjunto de medidas de un mismo día.

σ_i es la desviación estándar correspondiente a \bar{X}_i

i varía de 1 a 7 ya que el filtro estándar se analizó durante siete días en total.

Sin embargo, por tratarse de conjuntos independientes de medidas de las mismas variables, a la media aritmética general se le podría asignar la incerteza en base al llamado error estándar o error típico en la media; eso daría por resultado incertezas menores que las reportadas. Con este criterio, al área del pico L_{α} de plomo le correspondería una incerteza del 2% en vez del 6%, al área del pico K_{α} de bromo le correspondería 3% en vez de 7%, al área del pico K_{α} de hierro le correspondería 4% en vez de 14% y al área del pico K_{α} de zinc le correspondería 10% en vez de 14%.

Como se dijo anteriormente, se tuvo un criterio conservador al asignar las incertezas en el filtro estándar debido a que posteriormente esas mismas incertezas fueron utilizadas para asignar las correspondientes incertezas a

las áreas de los picos de las muestras luego de analizarlas una sola vez. Más adelante en esta sección se ampliará la discusión de este punto.

Otro factor cuya influencia es determinante para obtener una alta relación pico-fondo es la geometría de la posición fuente excitadora-muestra-detector. En la figura No. 2 se puede observar la geometría utilizada en este estudio y en la figura No. 27 se encuentra un esquema del dispositivo porta-muestras, cuya pieza de lucite fue construida por personal de la Sección de Mantenimiento de Equipo Electrónico de la Dirección General de Energía Nuclear.

La utilización de esta geometría de tipo coaxial fue consecuencia del empleo del dispositivo porta-fuentes disponible, el cual permite únicamente acercar o alejar la muestra de la fuente y el detector en la dirección del eje del detector.

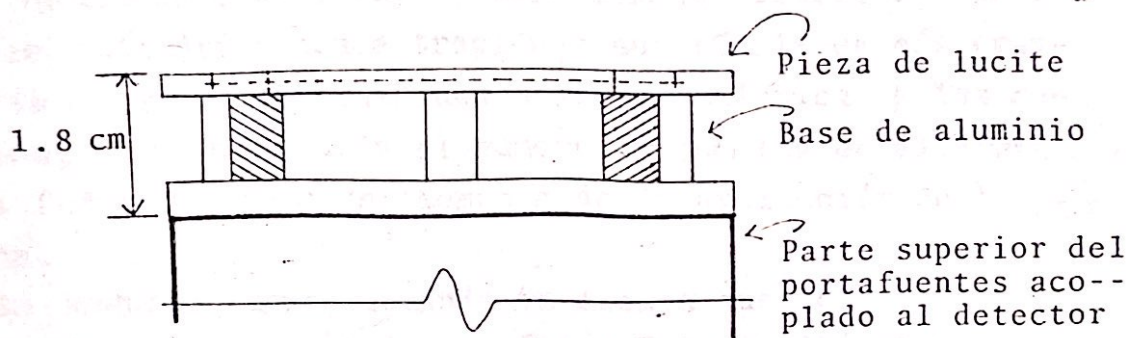
La pieza utilizada como porta-muestras fue seleccionada luego de hacer pruebas con dispositivos que permitían situar los filtros a distancias variables; se hicieron irradiaciones del filtro estándar durante un tiempo fijo a distintas distancias, se hizo el cómputo de la relación pico-fondo y se encontró que la distancia óptima es de 1.8 cm, medida desde la parte superior externa del porta-fuentes hasta el filtro.

Como una prueba complementaria se irradió a esa distancia una lámina circular delgada de plomo, la cual se fue cortando paulatinamente para reducir su diámetro.

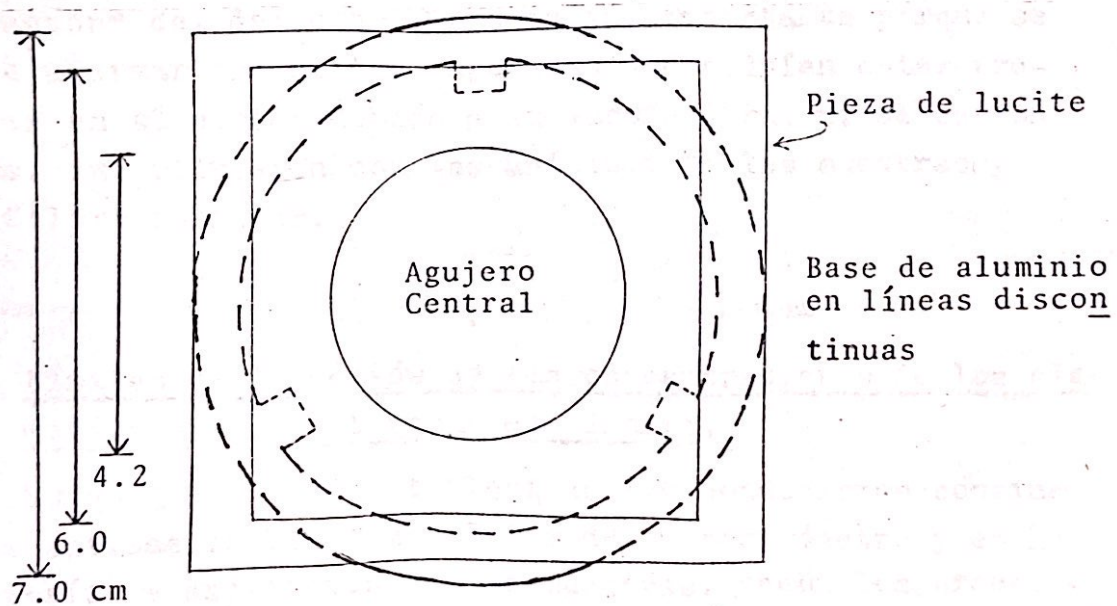
Luego se graficó el número de cuentas en un pico dado contra el diámetro de la lámina. El resultado fue que por arriba de aproximadamente 3 cm de diámetro el número de cuentas permaneció constante, con muy poca fluctuación y por abajo de ese valor el número de cuentas disminuyó en forma proporcional a la disminución del área de la lámina, con lo

FIGURA # 27

PORTAMUESTRAS ACOPLABLE AL PORTAFUENTES



VISTA DE ELEVACION



VISTA DE PLANTA

cual se concluyó que el "área máxima observada" por el detector en esa posición de la muestra es de 7 cm^2 aproximadamente.

Este resultado sugiere que no es necesario tomar muestras en filtros de diámetro mayor de 3 cm, lo cual representa una ventaja porque al hacer muestreos durante el mismo tiempo usado en este estudio, pero usando filtros de menor área, se obtendrían concentraciones superficiales más grandes y eso permitiría tener una mejor estadística en los resultados, pues aumentaría el número de cuentas en el área de los fotopicos para un tiempo dado de excitación de la muestra.

En segundo lugar, tomando en cuenta que todos los filtros usados en este estudio tenían 4.7 cm de diámetro y que fueron cuidadosamente montados y pegados sobre piezas delgadas de cartón que tenían un agujero circular de 4.2 cm de diámetro aproximadamente, el resultado obtenido permite concluir que la pieza de cartón no entra en el "área de observación" del detector. Esto es muy importante porque se puede afirmar que ni las impurezas que podrían estar presentes en el cartón debido a su manufactura, ni el cartón mismo, interfirieron con los análisis de las muestras y del filtro estándar.

2. Límites de detección de las concentraciones de los elementos en los filtros y en el aire.

Luego que fueron establecidas las condiciones consideradas óptimas en los componentes del espectrómetro y en la geometría de excitación de las muestras, según los procedimientos y criterios recién descritos, se calcularon los límites de

detección para las concentraciones superficiales de los elementos en los filtros ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) y para las concentraciones de los elementos en el aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), con el fin de tener una estimación de la sensibilidad de esta técnica de análisis en relación al espectrómetro, a los filtros utilizados, al filtro estándar, a los tiempos de muestreo y al tiempo empleado para la irradiación durante el análisis.

En espectrometría de rayos X se suelen definir dos tipos de límites en base al fondo: el límite de detección ($LD=3\sqrt{B}$) y el límite de determinación ($LD=10\sqrt{B}$), donde \sqrt{B} es la desviación estándar del fondo. El primero de éstos establece el límite a partir del cual un procedimiento analítico permite detectar un elemento con un 95% de confianza, y el segundo establece el límite a partir del cual el procedimiento analítico da resultados suficientemente precisos, con menos del 10% de incerteza. (8,23,29,43)

En caso de que el equipo presente variaciones de día a día, el fondo tendrá ciertas fluctuaciones y por lo tanto también fluctuará el límite de detección. Por ello es importante calcular el valor promedio del fondo, a efecto de tener una mejor estimación del límite de detección.

Los filtros utilizados, cuyos componentes principales son de bajo número atómico, tienen en promedio una masa de $850\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$, la cual es bastante mayor que la masa recolectada en las muestras, cuyo valor medio es de $100\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ aproximadamente. Esto permite afirmar que el fondo por radiación dispersa se produce principalmente en el filtro y en mucho menor proporción en el material que forma la muestra, por lo cual se decidió cuantificar el fondo típico por medio de la irradiación de un filtro "blanco",

esto es, un filtro limpio igual a los usados para tomar las muestras. Las condiciones de la irradiación y análisis del filtro blanco fueron las mismas usadas para el estándar y las muestras.

El valor medio del fondo fue de 70 cuentas, en la región correspondiente al pico L_{α} de plomo. En la zona de los picos K_{α} de Fe y Zn había muchas cuentas sobre el fondo; se cree que el portafuentes contiene impurezas de estos elementos debido a su manufactura. Entonces en esos picos se asumió que el fondo sería igual al de la región del plomo, en ausencia de las impurezas. El fondo en la región correspondiente al pico K_{α} de bromo fue despreciable.

En el presente estudio se tuvo un criterio conservador al establecer los límites de detección; se dispuso tomar como área límite el doble del fondo (140 cuentas), lo cual significa que si un área neta en un pico tenía 70 cuentas o más se reportaba, en caso contrario se utilizaba el símbolo <LD para indicar que se encontró el elemento pero en una cantidad menor que el límite de detección. Este criterio es conservador porque produce valores cercanos al llamado límite de determinación ($10\sigma_B$) en vez de los valores que se obtendrían si se usara como límite la expresión $3\sigma_B$.

Es más interesante expresar los límites de detección como concentraciones superficiales en los filtros y como concentraciones en el aire; en el cuadro No. 12 se muestran los resultados que se obtienen al sustituir el valor 70 en la expresión:

$$d_{Lo} = \frac{Id}{Is} \delta_{es} \quad (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$$

y luego calcular:

$$LD = \frac{\bar{A}}{V} d_{Lo} \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

donde:

- δ_{es} : concentración de un elemento en el filtro estándar ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
- ld : límite de detección en términos del área del fondo. En este caso 70 cuentas de área neta.
- I_s : área neta del pico del elemento de interés, obtenida al analizar el estándar en las condiciones óptimas.
- δ_{LD} : límite de detección para un elemento en un filtro, expresado en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.
- \bar{A} : área promedio de la superficie donde se impregnó la muestra en los filtros. En este caso su valor es 14.32 cm^2 .
- \bar{V} : volumen promedio de aire muestreado en las 2 horas que duraron la mayoría de los muestreos. Su valor es 12.667 m^3 .
- LD : límite de detección para un elemento en el aire, expresado en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, asumiendo un tiempo de muestreo fijo, un volumen fijo de aire muestreado, un valor fijo del área donde se impregnó la muestra y condiciones óptimas para irradiar y analizar los filtros.

Con el fin de hacer comparaciones se incluyen en el cuadro No. 12 los resultados que se obtienen con las expresiones 3σ , límite de detección y 10σ , límite de determinación.

CUADRO 12

Límites de detección para las concentraciones de plomo, bromo, hierro y zinc en los filtros y en el aire. *

Variable	Plomo	Bromo	Hierro	Zinc
Area neta picos del estándar	1428±6%	1016 ±7%	418 ±13%	683 ±14%
δ_{es} ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	2.21	0.873	0.624	0.699
δ_{LD} ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.11	0.060	0.10	0.072
LD* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.12	0.068	0.11	0.081
$3\sigma_B$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.043	0.024	0.042	0.029
$10\sigma_B$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.14	0.081	0.14	0.097

σ_B : raíz cuadrada (desviación estándar) del fondo.

La descripción de los símbolos que aparecen en la columna denominada variable puede consultarse en la página anterior

Se observa en el cuadro No. 12 que lo que en este estudio se tomó como límite de detección se asemeja a los valores obtenidos con la expresión $10\sigma_B$, llamado límite de determinación y fundamentado en criterios estadísticos relacionados con la prueba de hipótesis. (23)

Se considera que los límites de detección obtenidos son suficientemente bajos para realizar estudios de contaminación atmosférica. En el caso del plomo los valores de concentración del orden de 1 a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ son de importancia práctica para el estudio de la calidad del aire, así que un límite de detección de $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ permite tener suficiente precisión en las medidas y suficiente sensibilidad para detectar cambios de concentración de ese elemento.

La utilidad de los límites de detección establecidos en este estudio es aportar valores de referencia para la

futura aplicación de esta técnica de análisis, es decir que constituyen la información que conviene saber de antemano sobre las concentraciones superficiales y las concentraciones en el aire que permiten obtener resultados adecuadamente reproducibles; cualquier esfuerzo que se haga posteriormente para mejorar las condiciones de muestreo y de análisis contará con un valor de comparación para evaluar sus logros.

3. Propagación de error.

En cuanto a la incerteza de los resultados, ésta fue calculada por los procedimientos usuales de propagación de error aplicados a la expresión empleada para el cálculo de las concentraciones en el aire:

$$C_m = \frac{I_m}{I_s} \quad \text{ó es} \quad \frac{A_m}{V_m}$$

para un detalle de la explicación de los miembros de esta expresión, ver la sección B, capítulo VI.

Para simplificar los cálculos es mejor expresar las incertezas en forma relativa o como porcentajes. El porcentaje de error de cada resultado se calculó con la expresión:

$$E_c^2 = E_m^2 + E_s^2 + E_d^2 + E_a^2 + E_v^2$$

donde:

- Ec: incerteza en la concentración de un elemento en el aire.
- Em: incerteza en el área neta de un pico del elemento en un filtro muestra.
- Es: incerteza en el área neta del fotorico análogo al anterior, correspondiente al filtro estándar.

- Ed: incerteza en la concentración del elemento de interés en el filtro estándar.
- Ea: incerteza del valor del área impregnada de contaminantes en el filtro muestra.
- Ev: incerteza en el volumen de aire muestreado en la localidad bajo estudio.

La incerteza Ev se determinó al calibrar el medidor de flujo según el procedimiento descrito en el apéndice B. Su valor es de 1% y dado que esto es una característica del aparato, todos los volúmenes muestreados tienen esa incerteza.

La incerteza Ea se debe principalmente a que el área impregnada de contaminantes no es idéntica en todos los filtros muestra. A fin de evitar la determinación del área impregnada en cada muestra, se procedió a medir el diámetro de dicha área en 15 filtros que incluían muestras de localidades A, B y D, y se calculó su media aritmética. Esto dio por resultado un diámetro medio de $4.27 \pm 1\%$ cm. Luego se calculó el área con la fórmula usual $\pi D^2/4$ y se hizo propagación de error, lo cual dio un área impregnada promedio de $14.32 \pm 2\%$ cm². Además, por el hecho de que el porta-filtros tiene unas piezas plásticas muy delgadas en forma de franjas, que impiden que los contaminantes se depositen uniformemente en toda la superficie útil del filtro, se estimó que el área impregnada promedio tiene un 0.5% más de incerteza, así que finalmente Ea se tomó como 2.5%. Este valor es el mismo para todas las muestras.

La preparación de la solución estándar donde se impregnó el filtro estándar se hizo pesando los reactivos y

la solución, utilizando una balanza Metler con 5 cifras decimales, o sea con una incerteza de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g. Luego de hacer propagación de error con todas las variables descritas en el apéndice A, se determinó Ed para la concentración de los cuatro elementos bajo estudio. Los resultados son los siguientes: para plomo 0.9 %, para bromo 1.0 %, para hierro 1.1 % y para zinc 1.1 %.

No se pueden obtener resultados idénticos en las áreas de los picos de los elementos en sucesivos análisis, ni en un mismo día ni en diferentes días, aún en el caso del filtro estándar. Esto se debe a la naturaleza estadística intrínseca de la producción y detección de los rayos X característicos y a las variaciones de sensibilidad del espectrómetro.

En el cuadro No. 13 se muestran los promedios de las áreas netas obtenidas para el filtro estándar en los 7 días que se analizó.

CUADRO 13

Promedios de las áreas de los picos de los elementos; obtenidos con el filtro estándar en condiciones óptimas.

Dia	PICOS			
	Pb L (cuentas)	Br K (cuentas)	Fe K (cuentas)	Zn K (cuentas)
1	1298 \pm 6%	1012 \pm 12%	361 \pm 13%	457 \pm 18%
2	1465 \pm 7%	978 \pm 10%	455 \pm 13%	755 \pm 13%
3	1353 \pm 2%	983 \pm 4%	458 \pm 9.6%	448 \pm 11%
4	1471 \pm 2%	1073 \pm 9%	394 \pm 10%	922 \pm 10%
5	1419 \pm 5%	1160 \pm 2%	406 \pm 13.5%	723 \pm 13%
6	1476 \pm 7%	956 \pm 10%	392 \pm 15%	826 \pm 5%
7	1505 \pm 13%	952 \pm 5%	463 \pm 16%	649 \pm 29%
Pro- medio	1428 \pm 6%	1016 \pm 7%	418 \pm 14%	683 \pm 14%

Los valores de E_s son entonces 6% para el plomo, 7% para el bromo, 14% para el hierro y 14% para el zinc.

Los resultados del cuadro No. 13 dan una idea de las fluctuaciones de las lecturas del espectrómetro al nivel de las concentraciones de los elementos en el estándar, así como de sus variaciones en sensibilidad de día a día. Es debido a la existencia de esas variaciones de sensibilidad que cada lote de filtros muestra analizados en un día debe ser comparado sólo con los resultados obtenidos con el estándar ese mismo día.

Al inicio de esta sección se indicó que una de las metas de este estudio fue obtener resultados satisfactoriamente reproducibles, aún cuando cada muestra sería analizada una sola vez. Esto planteó el problema de cuantificar en forma adecuada la incerteza, E_m , de las áreas de los picos de las muestras. Si se asume que estas incertezas son iguales que las de los picos análogos del estándar, se puede sobreestimar o sub-valorar la incerteza real de la muestra, ya que el elemento puede estar más concentrado en la muestra que en el estándar o por el contrario, menos concentrado, y no debe olvidarse que las fluctuaciones de las áreas de los picos varían en forma inversa con la concentración de los elementos en el filtro.

Se asumió entonces que existe una función lineal inversa que relaciona el área de un pico y su correspondiente incerteza, lo cual es una solución simple, aproximada, al problema de determinar E_m . Para establecer esa relación lineal se tomaron las áreas y las incertezas de los picos K_α de hierro ($418 \pm 14\%$) y L_α de plomo ($1428 \pm 6\%$), que abarcan totalmente el rango de energías de interés, pero

además se tuvo en cuenta el hecho de que no se puede hacer extrapolaciones arbitrariamente fuera del intervalo de áreas de 418 a 1428, por lo cual se acotó también el intervalo de incerteza entre 6% y 14%.

En resumen la incerteza del área de los picos de los elementos en las muestras fue obtenida por medio de la función siguiente:

$$i) E_m = (21.469 - 1.067 \times 10^{-2} A_m)\%$$

cuando $400 < A_m < 1450$

$$ii) E_m = 14\%$$

cuando $A_m \leq 400$

$$iii) E_m = 6\%$$

cuando $A_m \geq 1450$

Esta forma de resolver el problema puede parecer arbitraria pero su valor principal se debe a que economiza tiempo de análisis sin reducir ni aumentar exageradamente la incerteza de los resultados.

Como un comentario final, es importante señalar que el hierro y el zinc tienen más incerteza que el plomo y el bromo porque al analizar el filtro blanco aparecían picos en la región de energías del Fe y el Zn; luego al sustraer el espectro del blanco al espectro del estándar aparecían mayores fluctuaciones en las áreas netas de esos elementos.

Desde el inicio de la investigación se hicieron especulaciones sobre el origen de esos picos que aparecían al analizar el blanco. Se consultó el catálogo de la casa fabricante y allí se indica que estos filtros contienen alrededor de $0.090 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de hierro y $0.006 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de zinc. Esas concentraciones no son suficientes para ser diferenciadas del fondo, así que se descartó la posibilidad de que los picos se originaran en el filtro blanco. Se cree que la causa podría ser que el porta-fuentes o el blindaje de la fuente contengan impurezas de esos elementos; sin embargo no se dispuso de información al respecto como para confirmar esta suposición.

4. Análisis del filtro estándar por absorción atómica.

Uno de los primeros pasos que se dieron al iniciar esta investigación fue la preparación de los filtros estándar, los cuales debían contener concentraciones conocidas de Pb, Br, Fe y Zn, similares a las concentraciones que se esperaba encontrar en las muestras.

El método de preparación de los estándares, descrito en el apéndice A, es un aporte del Dr. Sergio Aragón, ex-jefe del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad del Valle.

Se prepararon tres filtros estándar en condiciones similares pero se eligió para hacer los análisis el filtro cuyas concentraciones cumplían más satisfactoriamente los requisitos mencionados al inicio de esta sección. A este filtro se le denominó STD 1.

Tomando en cuenta que la optimización de los parámetros del espectrómetro y el análisis de las muestras se hizo totalmente en base al STD 1, se consideró indispensable analizar este filtro por Absorción Atómica, pues su contenido de Pb, Br, Fe y Zn se conocía solamente en base a los cálculos descritos en el apéndice A. De esta forma se confirmaría si la técnica de preparación de filtros estándar utilizada es reproducible y si los resultados de los niveles de contaminación atmosférica deberían ser corregidos por contener un error sistemático en la concentración superficial de los elementos en el STD 1.

Para el efecto se utilizó el espectrofotómetro de Absorción Atómica del Departamento de Química de la Universidad del Valle; un Perkin Elmer modelo 305(B). La preparación de las soluciones estándar y del STD 1 se hizo según el procedimiento descrito en el estudio de contaminación atmosférica desarrollado en 1980 por M.L. Durando. (5)

Unicamente se hizo análisis del contenido de Pb del STD 1 ya que este es el elemento de mayor interés desde el punto de

vista de la contaminación atmosférica. Por otra parte, se considera que suficiente confirmar sólo el contenido de Pb porque los demás elementos fueron depositados en el filtro simultáneamente en igualdad de condiciones, así que el resultado para el plomo se estima que es suficientemente representativo de las incertezas que pudiera haber en las concentraciones de todos los elementos.

Según los cálculos realizados durante su preparación, el STD 1 contenía $38.2 \pm 0.33\%$ ug de Pb. De acuerdo con el análisis por Absorción Atómica, realizado con una sensibilidad experimental de 0.08 u.a. para una concentración de 19.36 ppm, el STD 1 contiene $37.9 \pm 10\%$ ug de Pb.

Se observa que esos valores no son significativamente diferentes y su discrepancia es menor del 1%. Esto es muy satisfactorio pues confirma que el método de preparación de estándares utilizado es adecuadamente reproducible y que no es necesario utilizar factores de corrección para los niveles de contaminación atmosférica reportados ya que no fueron afectados por un error sistemático en la concentración superficial de los elementos en el STD 1.

B. Discusión de los niveles de plomo, bromo, hierro y zinc.

1. Niveles de contaminación encontrados en las distintas localidades muestreadas.

Desde el punto de vista de la contaminación atmosférica el presente estudio tuvo como fin principal establecer de la manera más completa posible cual es el nivel de contaminación del aire por metales en el Valle de la Ciudad de Guatemala, producida por la circulación de vehículos motorizados.

Para el efecto se decidió tomar muestras en 23 puntos distribuidos en todo el valle. Estos puntos se clasificaron en tres categorías, de acuerdo con la intensidad de la circulación de vehículos en sus cercanías. Los sitios llamados A tenían nula o poca circulación de vehículos, los sitios D

correspondían a zonas residenciales donde se estimaba que la circulación de vehículos debería ser mediana y los sitios B deberían tener alta circulación; éstos últimos se consideraron como sitios netamente productores de contaminación, en tanto que los sitios D podrían ser receptores.

A continuación se analizan los resultados encontrados en cada categoría.

a. Puntos cercanos al perímetro de la ciudad.

Los puntos muestreados están situados cerca de los límites urbanos de la Ciudad de Guatemala, en áreas verdes, abiertas, sin edificaciones grandes en sus cercanías. Los muestreos se realizaron en la primera etapa, dos veces de 9:00 a 12:00 entre semana.

La circulación de vehículos fue nula en el caso del punto A1, Finca El Zapote, esporádica en el caso del punto A4, camino de San Miguel Petapa a Villa Hermosa y menor de 10 vehículos por minuto en los puntos A2, entrada a la Universidad del Valle y A3, vía principal de Ciudad San Cristóbal.

En estos puntos no se encontró plomo ni bromo ni zinc, con excepción de la vía principal de Ciudad San Cristóbal, donde se encontró 84 ng de Pb/m³ en el primer muestreo. Este valor es muy cercano al límite de detección y se puede tomar como nivel de fondo; su magnitud da una idea de lo baja que puede ser la contaminación producida en un sitio donde la circulación de vehículos es baja.

Sin embargo, se debe ser cuidadoso al juzgar el nivel de plomo encontrado ya que, por ejemplo, en el caso de la Universidad del Valle la calle donde se muestreó habitualmente es muy transitada a ciertas horas por ser paso obligado hacia la Universidad Rafael Landívar pero las muestras fueron tomadas durante las vacaciones de fin de año. En esas condiciones había muy poca circulación de vehículos; mucho menos de 10 por minuto.

El caso del hierro es distinto ya que se le encontró en

todos los puntos, exceptuando el segundo muestreo en la finca El Zapote. El nivel más bajo detectado fue de 97 ng/m^3 , en los puntos A1 y A2. El nivel más alto fue de $3.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, correspondiente al punto A3. El promedio general fue de $1.2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

Cabe aclarar que estadísticamente no es razonable obtener promedios de los datos de una localidad muestreada en diferentes ocasiones, ni obtener promedios de los datos de distintas localidades pues se tiene mucha variabilidad por haber obtenido las muestras en diferentes condiciones. Sin embargo los promedios que aquí se presentan tienen por objeto dar un resultado aproximado del orden de magnitud de la contaminación hallada, para poder realizar comparaciones manejando pocos datos.

Al igual que en el estudio desarrollado en 1980 por M.L. Durando, en esta investigación el hierro detectado en el aire proviene principalmente del polvo del suelo transportado por efecto del viento o levantado del suelo al pasar los vehículos, así que la gran variación que se da en los niveles de hierro en las localidades A se puede atribuir a las diferentes condiciones del suelo en sus alrededores, Por ejemplo, el sitio A1 es un cerro que tiene un bosque, abundante grama y vegetación; el viento allí soplaba desde una zona de montañas al norte de la ciudad. En cambio el punto A4 estaba muy cerca de un camino con grandes cantidades de polvo suelto que era fácilmente levantado por el viento. El sitio A3 se caracteriza por tener gran cantidad de terrenos con construcciones en proceso o preparados para edificar casas. El punto A2 tiene a sus alrededores algunos lugares de donde puede levantarse polvo pero no están muy cerca.

Dado que en la Ciudad de Guatemala la dirección predominante del viento es aproximadamente de norte a sur y en otras ocasiones de sur a norte, los puntos A1 (al norte de la ciudad) y A4 (al sur de la ciudad) nos dan una idea del contenido de metales en el aire que entra y sale del valle y se puede afirmar que no hay un transporte efectivo de las

partículas producidas por la circulación de vehículos. Es decir que el aire a la altura en que fueron tomadas las muestras entra y sale limpio del valle.

b. Puntos situados en zonas residenciales.

Los 8 puntos clasificados en esta categoría incluyen 5 colonias y 3 barrios residenciales. Estos lugares se caracterizaron por tener calles asfaltadas, excepto el barrio de La Reformita en la zona 12 de la ciudad. Los muestreos fueron realizados 3 veces de 10:30 a 12:30 entre semana en los puntos D1, D3, D4 y D6 y de 16:00 a 18:00 también entre semana en los puntos D2, D5, D7 y D8.

El haber realizado los muestreos a esas horas fue por razones de tipo práctico ya que en un mismo día se cubrían cuatro puntos distintos con una estación móvil de muestreo, empezando de 8:00 a 10:00 en un sitio B, de 10:30 a 12:30 en un sitio D luego de 13:30 a 15:30 en otro sitio B y finalmente de 16:00 a 18:00 en otro sitio D. Puede verse que se alternaban los muestreos tratando de ir a los puntos B en horas en las que se podría encontrar un pico de alta circulación de vehículos; las horas intermedias se dejaban para ir a los puntos D.

A las horas en que se realizaron los muestreos en los puntos D la cantidad de vehículos fue aproximadamente 10 por minuto. Esta intensidad de tránsito fue característica de este tipo de localidades, aunque en el caso del punto D5 el tránsito fue entre 15 y 20 vehículos por minuto debido a que está cerca del mercado de La Terminal.

En estos puntos, en general, se encontraron promedios de plomo de $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la primera etapa y $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la segunda etapa. Se encontraron promedios de bromo de $0.095 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la primera etapa y $0.047 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la segunda etapa. Se encontraron promedios de hierro de $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la primera etapa y $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la segunda. En cuanto al zinc, se

encontraron promedios de $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la primera y segunda etapa respectivamente.

De nuevo conviene mencionar que estos promedios no tienen otro fin que el de ayudar a hacer comparaciones ya que tienen mucha variabilidad por corresponder a muestreos en distintos puntos en diferentes condiciones.

El nivel más alto de plomo se encontró en la primera etapa; es de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Se detectó en el punto D5, situado en la 3ª av. y 4ª calle zona 9; ese lugar está entre el Parque de la Industria y el mercado de La Terminal por lo que en ciertos momentos aumentaba la cantidad de vehículos que circulaban frente a la estación de muestreo.

Los niveles más bajos de plomo correspondieron a los tres muestreos en el punto D3 en la primera etapa; allí se detectó Pb pero en un nivel menor que el límite de detección. Es importante aclarar que el sitio elegido para muestrear en esta colonia fue una calle alejada de las principales vías de acceso a ella (Jardines de la Asunción) por lo que la circulación de vehículos fue casi nula.

También en la primera etapa las colonias San Francisco (D1) y Las Victorias (D2) presentaron un nivel de plomo bastante bajo, 0.15 y $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente; ambos puntos estaban alejados de las vías de acceso a las colonias.

En el caso de la colonia Miraflores las calles suelen ser utilizadas para comunicar la Calzada Roosevelt y el Anillo Periférico. Aquí el nivel promedio encontrado fue de $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Pb, entre semana en la primera etapa.

De nuevo en la 2ª etapa el nivel más alto de plomo, $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se encontró en el punto D5, mientras que los niveles más bajos (menores que el límite de detección) se encontraron en los puntos D2 y D6.

En ambas etapas el nivel más alto de bromo se encontró en el sitio D5; 0.46 y $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Esto está en correspondencia con el caso del plomo y la situación revela que ambos contaminantes tuvieron en este lugar la

misma fuente: la circulación de vehículos.

Los niveles más bajos de bromo (menores que el límite de detección) se encontraron en la 1ª etapa en las colonias San Francisco, Las Victorias y Jardines de la Asunción y en La Reformita. En cuanto a la segunda etapa los niveles más bajos de Br también fueron <LD y corresponden a las colonias Las Victorias y Miraflores, así como a la Reformita.

El nivel más alto de hierro, $7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se encontró en la 1ª etapa en La Reformita y en la 2ª etapa, $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, también correspondió a este sitio. Una posible explicación de estos niveles tan altos es el hecho de que en esa zona las calles no están asfaltadas.

Durante la 1ª etapa el nivel más bajo de hierro, $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondió a la colonia Las Victorias, mientras que en la 2ª etapa, $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondió a Jardines de la Asunción.

Debe destacarse que se detectó zinc en los sitios D en la 1ª etapa únicamente en 4 de 25 muestras. El nivel más alto de este elemento, $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondió a La Reformita. En la colonia San Francisco se detectó $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en la colonia Las Victorias se encontró el nivel más bajo, $0.081 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Durante la 2ª etapa se encontró zinc únicamente en 2 de 12 muestras, correspondiendo el nivel más alto al punto D5, donde se detectó $0.091 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en La Reformita se encontró $0.060 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

c. Puntos cercanos a vías con alta circulación de vehículos.

Los 11 puntos muestreados en esta categoría estaban situados cerca de las vías que son paso obligado para el transporte entre distintos puntos de la ciudad, así como de las vías de entrada y salida hacia los municipios vecinos a la capital. Todos los puntos se caracterizan por tener calles

asfaltadas y una circulación mayor de 20 vehículos por minuto en las horas de muestreo.

Los puntos B2, B4, B5, B8 y B10 fueron muestreados dos veces de 8:00 a 10:00 entre semana y los puntos B1, B3, B6, B7 y B9 fueron muestreados dos veces de 13:30 a 15:30, también entre semana.

Como se mencionó anteriormente, en estos puntos se trató de tomar muestras en horas en las cuales era muy probable encontrar picos de alta circulación de vehículos.

En el caso de la Plaza Bolívar (B11) no se tomó la circulación de vehículos porque el muestreo se realizó en el centro de la plaza, como a veinte metros de la calle. Además esta plaza está en gran parte rodeada de pequeños negocios y ventas de alimentos que forman una barrera que podría impedir que llegaran los contaminantes hasta la estación de muestreo.

La Avenida Elena el inicio del estudio fue clasificada como un sitio tipo D, pero al final se decidió incluirla en la categoría B porque tuvo un promedio de 30 vehículos por minuto entre semana. Debido a estar clasificada entre las localidades D allí se tomaron las muestras de 10:30 a 12:30.

Considerando todos los puntos incluidos en esta categoría, se encontraron promedios de plomo de $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 1ª etapa y $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 2ª etapa; de bromo 0.76 y $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 1ª y 2ª etapa respectivamente; de hierro 3.7 y $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 1ª y 2ª etapa respectivamente y de zinc 0.11 y $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 1ª y 2ª etapa respectivamente.

Es importante que estos promedios incluyen diversas localidades y tienen mucha variabilidad estadística; se presentan aquí para simplificar las comparaciones ya que permiten estimar los niveles de contaminación que caracterizan a este tipo de localidades.

El nivel más alto de plomo en la 1ª etapa, $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se encontró en el punto B6, Plaza Tecún Umán. En la 2ª etapa

el nivel más alto de plomo fue $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y también correspondió a este sitio. Además se encontraron niveles comparativamente altos de este elemento en El Trébol, $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 1ª etapa y en la Calzada Aguilar Batres, $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 2ª etapa.

Con excepción de primer muestreo del punto B6 en el cual no se detectó plomo, quizás por haber ubicado la estación de muestreo en un punto no adecuado, el nivel más bajo de este elemento en la 1ª etapa fue $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$; se encontró en la Torre del Reformador. En la 2ª etapa el nivel más bajo de Pb, $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondió a la Plaza Bolívar.

El nivel más alto de bromo de la primera y la segunda etapa se encontró en la Plaza Tecún Umán; los valores correspondientes son 2.0 y $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente.

Con excepción del punto B6 en el cual la primera muestra no se tomó en un lugar conveniente, el nivel más bajo de Br, $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se encontró en la 1ª etapa en la Torre del Reformador. En la 2ª etapa el nivel más bajo de este elemento, $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondió al Parque Morazán-Anillo Periférico y a la Plaza Bolívar.

En la 1ª etapa el nivel más alto de hierro, $9.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se encontró en la Calzada Roosevelt, mientras que en la 2ª etapa, $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se encontró en la Avenida de Petapa.

El nivel más bajo de hierro en la 1ª etapa, $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se encontró en la Torre del Reformador, en tanto que en la 2ª etapa, $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fue detectado en la Plaza Bolívar.

En este tipo de localidades se encontró zinc en 7 de 23 muestras en la 1ª etapa y en 6 de 14 muestras en la 2ª etapa.

Los niveles más altos de zinc se encontraron en ambas etapas en la Avenida de Petapa: 0.71 y $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Los niveles más bajos detectados para zinc fueron $0.073 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en la 1ª etapa, Avenida Elena y $0.093 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la 2ª etapa, en el Parque Morazán-Anillo Periférico y en El Trébol.

d. Comparación de los resultados de los tres tipos de localidades.

De acuerdo con los resultados hallados puede afirmarse que se determinaron tres niveles de contaminación que están en correspondencia con las categorías de clasificación de localidades estipuladas al inicio de este estudio.

Los sitios B presenta en promedio la mayor contaminación por plomo, bromo, hierro y zinc; luego se encuentran los sitios D, mientras que los sitios A presentaron niveles muy bajos, los cuales pueden considerarse niveles de fondo en ausencia de circulación de vehículos; esto último se refiere especialmente a los puntos A1 y A4.

Los promedios de los sitios B son aproximadamente 6 veces mayores que los promedios de los sitios D para el caso del plomo, aproximadamente 10 veces mayores para el caso del bromo, aproximadamente 1.3 veces mayores para el caso del hierro y aproximadamente 9 veces mayores en el caso del zinc.

Los promedios de hierro en los sitios B y D son aproximadamente 3 veces mayores que en los sitios A.

En cuanto al plomo y al bromo, los cuales son emitidos por los vehículos a gasolina, las proporciones recién mencionadas se pueden atribuir a que en los sitios B la circulación de vehículos es aproximadamente 6 veces más intensa que en los sitios D.

Los niveles de hierro son bastante similares en los puntos B y D; sólo hay una diferencia clara cuando se comparan estas localidades con los sitios A. Como se ha mencionado anteriormente, el hierro detectado en este estudio proviene del polvo transportado por acción del viento y del tránsito. La ciudad de Guatemala tiene muchas calles sin asfaltar y es posible que el polvo de estas calles sea transportado a las distintas zonas de la ciudad. Es de notar que en el barrio La Reformita las calles estaban sin asfaltar y allí se presentaron los más altos niveles de hierro de los sitios D.

Aunque también debe destacarse que en las calles asfaltadas suele encontrarse bastante polvo, sobre todo en la parte donde se encuentra la calle con la acera; en ciertas calles es notoria la cantidad de polvo que se levanta al pasar los autobuses y transportes de todo tipo. El polvo en esos lugares también se levanta del suelo por las turbulencias que producen las emisiones de los escapes de los buses y camiones. Al tomar las muestras a 1.5 m sobre el suelo aumenta la probabilidad de que el polvo levantado por los vehículos alcance el filtro.

De acuerdo con un estudio realizado en California por Giaouque et. al., 1974, el zinc puede estar fuertemente asociado con las partículas producidas por el desgaste de las llantas de los vehículos o producidas por la incineración de llantas. Por otro lado, en un estudio realizado en Bratislava, Checoslovaquia por Havránek y Bumbálová, 1980, se menciona que el zinc se puede encontrar en las emisiones de los escapes de los vehículos en una concentración aproximada de 0.14%. (32, 33)

En el presente estudio no se puede afirmar que el zinc esté asociado a la circulación de vehículos ya que sólo se detectó en una fracción relativamente pequeña de las localidades estudiadas. Sin embargo llama la atención que en los sitios B la circulación es 6 veces más intensa que en los sitios D y los valores de zinc en los sitios B son 9 veces mayores que en los sitios D.

Es importante comentar que si bien los promedios de plomo y bromo de los sitios B son mayores que los respectivos promedios de los sitios D, no es posible determinar una diferencia estadísticamente significativa ya que dichos promedios tienen mucha variabilidad por incluir distintas localidades, condiciones de tránsito de vehículos y condiciones meteorológicas.

A pesar de esa situación es de notar que los sitios B

tienen la mayor circulación de vehículos y a la vez tienen mayores promedios de plomo y bromo, de tal forma que se puede afirmar que dichos contaminantes son producidos por la circulación de vehículos en esta ciudad.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que durante los muestreos se contó aproximadamente el total de vehículos motorizados que circulaban por minuto las vías aledañas a la estación de muestreo. Sin embargo, no todos los vehículos son productores de contaminación por plomo y bromo; hubiera sido interesante poder contar cuantos de esos vehículos eran de motor a gasolina pero eso fue imposible hacerlo, sobre todo en los sitios B.

2. Diferencia de los niveles de contaminación en días entre semana y en domingo.

Los domingos en la mañana se manifiesta una gran disminución de la intensidad del tránsito de vehículos en el centro de la ciudad y muchos otros puntos, debido a la interrupción de las actividades profesionales, estudiantiles, comerciales, etc. La cantidad de vehículos que circulan en domingo podría considerarse un nivel de fondo de tránsito que podría producir un nivel de fondo de contaminación.

Con el fin de verificar el grado en que la disminución del tránsito produce una disminución de la contaminación, especialmente en sitios residenciales, se decidió tomar 3 muestras en sitios D, de 9:00 a 12:00 en la primera etapa en días domingo.

Los puntos elegidos fueron el D4, colonia Miraflores, el D8, colonia El Campo y la Avenida Elena, aunque este último sitio se decidió clasificarlo como tipo B, específicamente B11 al final del estudio.

En ninguna de estas muestras se detectó zinc. En los puntos D4 y B11 se detectó plomo, bromo y hierro. En el punto D8 se detectó únicamente hierro (Pb y Br aparecieron en cantidad menor que el límite de detección). Los resultados de

estos muestreos se encuentran en los cuadros Nos. 2 y 4.

Para determinar la existencia de una diferencia significativa entre los niveles hallados entre semana y los niveles hallados en domingo se aplicó un test t de Student, cuyos resultados aparecen en el cuadro No. 9.

Debido a que la comparación se hizo con los promedios de los niveles hallados entre semana, los cuales tienen mucha variabilidad, no se determinó una diferencia estadísticamente significativa entre esos promedios y los niveles de los domingos.

Sin embargo, en el caso del plomo y el bromo llama la atención que en el punto D4 los niveles detectados en domingo fueron más altos que los promedios entre semana. Esto podría ser ocasionado por un aumento de la circulación de vehículos en esa zona en relación al tránsito entre semana, cuyo origen podría ser el hecho de que muchas personas reservan el fin de semana para salir de compras, hacer visitas, paseos y otras actividades familiares.

En el punto B11 los niveles de plomo y bromo son bastante similares entre semana y en domingo, a pesar de que el tránsito disminuyó en domingo a $\frac{1}{2}$ del promedio que circula entre semana. Podría pensarse que si bien disminuyó el flujo total de vehículos, el número de automóviles a gasolina tuvo un nivel similar al que circula entre semana en esa calle.

En el punto D8 sí se detectó una reducción de los niveles de contaminación ya que entre semana los promedios de Pb y Br fueron 0.30 y $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, mientras que en domingo estos elementos se encontraron en concentraciones menores que los límites de detección correspondientes.

También en el punto D8 disminuyó el hierro de un promedio entre semana de $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en domingo. En cambio en los puntos D4 y B11 el hierro tuvo niveles similares entre semana y en domingo, lo cual puede ser atribuido a que en esos lugares el hierro no depende fuertemente de la circulación de vehículos.

3. Comparación de los niveles de contaminación encontrados en las dos etapas de muestreo.

En condiciones meteorológicas normales en la ciudad de Guatemala los vientos suelen ser más veloces en los meses de fin de año que en los meses previos a la época lluviosa.

Con el fin de determinar la influencia de la velocidad del viento sobre los niveles de contaminación se decidió realizar dos etapas de muestreo, tratando de abarcar en ambas los mismos puntos.

La primera etapa se realizó del 3 de diciembre de 1982 al 10 de enero de 1983. La segunda etapa se realizó del 3 de mayo de 1983 al 3 de junio de ese mismo año.

En efecto, la velocidad promedio de los vientos en la primera etapa fue 50% mayor que en la segunda, lo cual confirma el criterio de que ambas etapas difieren por los vientos característicos. Tomando en cuenta que los puntos de muestreo fueron lugares abiertos, sin grandes edificaciones aledañas, se esperaba que los niveles de contaminación manifestarían una diferencia atribuible al viento.

En cuanto a la circulación de vehículos en los sitios B, en ambas etapas el promedio fue de 44 vehículos por minuto; por lo tanto no hubo diferencia en este factor en ambas etapas.

Los promedios de ambas etapas aparecen en los cuadros 6 y 7. Como ya fue mencionado, dichos promedios se presentan únicamente con el fin de hacer comparaciones aproximadas puesto que contienen mucha variabilidad.

Con la reserva del caso por comparar promedios, se observó que en los lugares D los niveles de Pb, Br y Zn disminuyeron en la segunda etapa en un 20%, 50% y 70%, respectivamente, mientras que el nivel de hierro aumentó en la segunda etapa en un 40%.

Por su parte los promedios de los sitios B muestran que los niveles de plomo y bromo disminuyeron en un 15% y 28%, respectivamente, mientras que los niveles de hierro y zinc aumentaron en un 20% y 50%, respectivamente.

En resumen, los niveles de plomo y bromo fueron menores en la segunda etapa en los sitios B y D, a pesar de que el viento fue menos veloz en promedio en esa etapa. Por su parte el zinc muestra aumento en los sitios B y disminución en los sitios D. El hierro aumentó en ambos tipos de localidades.

Estos resultados no permiten obtener una conclusión precisa acerca de las diferencias entre ambas etapas, lo cual sugiere que el viento no se manifestó como el único factor determinante para producir las diferencias de los niveles de contaminantes en ambas etapas.

Debe tenerse en cuenta que las variaciones de los niveles de una muestra a otra en un mismo punto son similares en las distintas localidades, además hay variaciones entre diferentes tipos de localidades, lo cual puede sugerir que hay factores que tienen influencia a nivel de todo el valle que podrían producir fluctuaciones de día a día, de mes a mes, tal como lo presenta el estudio de Daines, Motto y Chilko efectuado en 1967, 1968 y 1969, tomando muestras en supercarreteras de los Estados Unidos. Dichos factores afectarían la dispersión y concentración de los contaminantes produciendo patrones de variabilidad propios de la región muestreada. (26)

Entonces es muy importante prolongar los períodos de muestreo en cada localidad para determinar los patrones de fluctuaciones característicos y poder identificar los picos de alta y baja contaminación. En esa forma se podrían hacer comparaciones de un mes a otro entre distintas localidades ya que se evitaría comparar muestras tomadas quizás en picos de alta contaminación con muestras tomadas habiendo baja contaminación o durante incrementos o disminuciones de los niveles.

Respecto a ese problema el presente estudio fue limitado porque se contó con una sola estación de muestreo para todo el valle, por lo que fue inevitable tomar muestras sin conocer los patrones exactos de fluctuación en cada localidad. A esto se puede atribuir la variabilidad de los resultados de cada etapa y no permite ser concluyente acerca de las dife -

rencias entre ambas etapas.

Otro factor que puede producir variabilidad en los niveles de contaminación detectados es la distancia de la estación de muestreo a la calle, ya que puede haber una gran reducción del contenido de plomo en el aire al alejarse de la vía. (26)

Por razones de tipo práctico en este estudio no se pudo tomar todas las muestras a la misma distancia de la calle en los distintos puntos. Esto es otro factor que puede haber influido para que los conjuntos de resultados tengan gran variabilidad con la consecuente dificultad para hacer comparaciones entre distintas localidades y entre distintos meses.

No debe descartarse la influencia que tiene en la variabilidad de los resultados la forma de conducir el automóvil, es decir si se acelera o se viaja a velocidad más o menos constante. También son factores importantes el estado de afinación del motor, la cantidad de gasolina empleada y el porcentaje de plomo en la gasolina. (26)

Respecto al porcentaje de plomo que contienen las gasolinas que se expenden en Guatemala, por intermedio de la Dirección General de Hidrocarburos se obtuvo la información de que en 1985 en la Refinería Texaco de Escuintla la gasolina superior tenía 3.77 g de Pb por galón y la gasolina regular tenía 0.92 g de Pb por galón. Sin embargo además de esta gasolina en Guatemala se consume gasolina que ya viene con plomo, procedente de México y Venezuela; no se tiene información del tipo de antidetonantes que utilizan en dichas gasolinas pero en caso de contener distintas concentraciones de plomo eso podría contribuir también a la variabilidad de los niveles encontrados en el aire.

4. Relación de las concentraciones de plomo y bromo.

Las emisiones automotrices tienen porcentajes de bromo y plomo que se relacionan con las concentraciones de estos elementos en los aditivos antidetonantes. (18, 41, 43, 46)

Según la información proporcionada por la Dirección General de Hidrocarburos el antidetonante usado en la Refinería Texaco de Escuintla contiene 30.75 % de tetraetilo de plomo, 25.41% de tetrametilo de plomo, 17.86% de dibromuro de etano, 18.81 % de dicloruro de etano, 6.23% de tolueno y 0.94% de colorantes e inertes (porcentajes en peso).

Con esa información se observa que la relación de concentraciones de Br y Pb en esa gasolina es de 0.32, aproximadamente.

Ahora bien, al tomar muestras en el aire de Br y Pb emitidos por los automóviles, la relación Br/Pb puede variar con el tiempo transcurrido entre la emisión y la toma de la muestra, además de las variaciones que pueden producir las condiciones atmosféricas. (46)

En el caso de Guatemala habría que considerar también que se expenden gasolinas de diferentes procedencias además de la refinada en Escuintla, lo que podría dar origen a variaciones en la relación Br/Pb que se encuentra en el aire.

Estudios consultados reportan relaciones de Br y Pb distintas. En Berkeley, California, un estudio de Bowman et.al. 1972, reporta un valor de 0.31. En Toronto un estudio realizado por Paciga et. al., 1975, reporta un valor de 0.32. En Texas un estudio de Rhodes et. al., 1972, reporta una relación de 0.39. En Pittsburgh un estudio realizado por Wedberg et. al., 1974, reporta relaciones entre 0.77 y 0.83 en mediciones efectuadas en un túnel y en sitios abiertos reporta un valor de 0.31. En este último estudio se sugiere que el valor en sitios abiertos es menor debido a que el bromo tiende a volatilizarse. (18, 41, 43, 46)

En estos estudios se sugiere además que las relaciones Br/Pb mucho más bajas que las encontradas en las emisiones de los automóviles pueden originarse por la existencia de otras fuentes de contaminación por plomo.

Por ser el cociente de concentraciones de Br y Pb un posible indicador para confirmar el origen del plomo que se encuentra en el aire, en el presente estudio se decidió cuantificar dicha relación.

En el cuadro 8 aparecen todas las parejas de niveles de estos elementos hallados en las distintas localidades. La correspondiente gráfica de puntos aparece en la figura No. 26 y en ella se puede observar la posible existencia de una relación lineal entre las concentraciones de Br y Pb. Para confirmar esta suposición se aplicó regresión lineal a las parejas de concentraciones y se encontró que el valor medio de la relación Br/Pb fue de 0.533 ± 0.059 ; esa incerteza representa una variabilidad del 11% en el intervalo de 95% de confianza.

Se observa que ese valor está en el rango de valores reportados en la literatura y por ello se puede afirmar que el plomo detectado en este estudio proviene de las emisiones automotrices. El hecho de que sea más alto que otros valores reportados en la literatura puede ser debido a que las muestras en el presente estudio corresponden a emisiones recientes y no se había separado el bromo de las partículas.

Desafortunadamente en los otros estudios realizados en la ciudad de Guatemala se cuantificó el plomo pero no el bromo, por lo que no se cuenta con una relación Br/Pb para hacer comparaciones.

5. Total de partículas en suspensión.

Con el fin de determinar los niveles del Total de Partículas en Suspensión (TPS) se procedió a pesar cuidadosamente los filtros antes y después de tomar las muestras.

Los resultados individuales de las muestras aparecen en el cuadro No. 10 y los promedios de cada localidad aparecen en el cuadro No. 11.

A manera de resumen se puede decir que para las localidades A el TPS fue de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para las localidades D el promedio fue de $122 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y para las localidades B el promedio fue de $173 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De acuerdo con estos resultados, en forma similar a lo que se observó con Pb, Br, Fe y Zn, en el caso del TPS también los sitios B mostraron más contaminación, los sitios D están en una situación intermedia y los sitios A mostraron los niveles más bajos, lo cual sugiere que las localidades donde circulan más vehículos están sujetas a mayores niveles de contaminación.

En todos los lugares B los filtros mostraron un color negro bastante acentuado luego de dos horas de muestreo. Esa coloración se atribuye a las partículas emitidas por los vehículos movidos a diesel; es común en la ciudad de Guatemala observar que este tipo de transportes emiten grandes cantidades de humo negro por no tener el motor en buenas condiciones de afinación. Se puede afirmar que a esa situación se debe que en los sitios B los niveles de TPS sean más altos que en los demás lugares.

6. Comparación de los niveles de contaminación encontrados en este estudio con los niveles encontrados en otras ciudades y los resultados de estudios anteriores realizados en la ciudad de Guatemala.

Los resultados de este estudio se resumen de la manera más general en el cuadro No. 14. Resultados de dichos contaminantes en otras ciudades y en otros estudios realizados en Guatemala se resumen en los cuadros Nos. 15, 16, 17 y 18.

En cuanto al plomo puede afirmarse que los puntos cercanos al perímetro del valle y los puntos situados en zonas residenciales no muestran niveles altos de contaminación comparados con otras ciudades. Sin embargo los puntos de alta circulación de vehículos mostraron niveles de plomo comparables a los hallados en ciudades como Chicago, Washington y Nueva York en 1968-1971, Toronto en 1974, Bratislava en 1980 y Atenas en 1981.

Esto es preocupante ya que los niveles en Guatemala en 1982-1983 para el caso del plomo son comparables a los niveles de hace más de diez años en grandes ciudades de Estados Unidos y en ese país desde esos años ha habido restricciones sobre el contenido de plomo en gasolina, con las consiguientes modificaciones en los motores para que puedan utilizar gasolina llamada libre de plomo.

Sin embargo, en Guatemala no se ha puesto en práctica ninguna restricción que limite el contenido de plomo en gasolina. Si el número de vehículos ha aumentado recientemente puede suponerse que los niveles de contaminación por plomo han ido en aumento también.

En 1980 había en Guatemala un total de 348770 vehículos de los cuales 294970 (85%) correspondían a vehículos a gasolina, según datos publicados por el Programa de Prevención y Control de la Contaminación del Aire en la República de Guatemala. La misma fuente indica que el 60% de los vehículos del país correspondían al área metropolitana de Guatemala, de

CUADRO 14

Resumen de los niveles de contaminación encontrados en días entre semana en ambas etapas.

Lugares cercanos al perímetro de la ciudad

Contaminante	Valor menor $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valor Mayor $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Promedio 2. etapas $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pb	< LD	0.084	0.042
Fe	0.097	3.4	1.2
TPS	8	148	50
Zonas residenciales			
Pb	< LD	1.0	0.22
Br	< LD	0.46	0.071
Fe	0.40	13	3.3
Zn	< LD	0.26	0.023
TPS	33	379	123
Puntos alta circulación			
Pb	0.16	3.5	1.2
Br	0.17	2.0	0.66
Fe	0.46	12	4.1
Zn	0.073	0.71	0.14
TPS	22	375	173

CUADRO 15

Niveles de plomo en aire en varias ciudades. Datos de la literatura.

Ciudad	Nivel Pb $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Referencia
Estaciones Urbanas EE.UU. (1964-1965)	0.79-1	(5)
St. Louis (1963)	0.57	(29)
Berkeley, California (1970)	2.9	(18)
Toronto, Canadá (1974)	0.97	(41)
Texas (1971)	0.36-2.56	(43)
Los Angeles (1969)	5.2	(24)
Chicago (1968-1971) Promedio	1.44	(44)
Nueva York (1968-1971) Promedio	1.40	(44)
Washington D.C. (1968-1971) Promedio	1.36	(44)
Bratislava, Checoslovaquia (1980)	0.12-1.63	(33)
Atenas (1981)	0.1-4.8	(42)
México D.F. (1980)	3.5 ppm *	(40)

*: este dato corresponde a información de la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente de México. La utilización de la unidad ppm para cuantificar partículas en el aire no es común. Su equivalencia en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no es simple de establecer.

CUADRO 16

Niveles de hierro en aire en varias ciudades. Datos de la literatura.

Ciudad	Nivel Fe $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Referencia
Texas (1971)	0.1-10	(43)
Chicago (1970)	1.1	(5)
Nueva York (1970)	2.98	(5)
Nueva York (1973)	1.58	(5)
Washington D.C. (1970)	0.6	(5)
Bratislava, Checoslov. (1980)	1.00-5.07	(33)
Atenas (1981)	1.0-15.0	(42)

CUADRO 17

Niveles de Bromo y Zinc en aire en varias ciudades. Datos de la literatura.

Ciudad	Nivel Zn $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nivel Br $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ref.
Chicago (1968-71)	0.47		(44)
Los Angeles (1968-1971)	0.26		(44)
Nueva York (1968-1971)	0.36		(44)
Washington (1968-1971)	0.17		(44)
Berkeley (1970)		0.82	(18)
Bratislava (1980)	0.40	0.71	(33)
Atenas (1981)	0.1-274	0.002-0.2	(42)
St. Louis (1977)	0.060	0.144	(29)
Toronto (1974)		0.28	(41)
Texas (1971)	0.01-1.77		(43)

CUADRO 18

Niveles de Pb, Fe y total de partículas en suspensión (TPS) encontrados en la ciudad de Guatemala entre 1980 y 1983.* *

Estudio	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TPS(mg/m^3)
1980. Universidad del Valle. Muestreos en la zona 1 de la ciudad	1.05-4.66	0.89-6.8	0.058-0.345
1982-1983 Universidad de San Carlos. Muestreos en distintos puntos de la ciudad.	0.15-3.5		

* *: estos datos fueron tomados de las referencias Nos. 12 y 28. Representan únicamente los rangos máximos reportados en esas investigaciones.

donde se puede estimar que en dicha área había un total de 177000 vehículos de gasolina, potenciales fuentes de contaminación por plomo.

En cuanto al bromo, dado que proviene de la gasolina, la situación es similar a la del plomo. Puede verse que el promedio de Br en los puntos B es comparable a los niveles de Berkeley en 1970 y Bratislava en 1980.

Al comparar los niveles de hierro hallados en este estudio con los niveles del cuadro No. 16 se observa que las áreas residenciales y los puntos de alta circulación de vehículos tienen concentraciones elevadas de este elemento. Aunque no es simple hacer comparaciones de los resultados de este estudio con los niveles de otras ciudades ya que, por ejemplo, en Atenas los altos niveles de Fe se atribuyen a episodios de contaminación producidos por una industria metalúrgica, mientras que en Guatemala se considera que el hierro del aire proviene del polvo del suelo. (5)

Lo importante del hierro en el caso de Guatemala es que se le encuentra diseminado tanto en localidades residenciales como en calles muy transitadas.

Los niveles promedio de zinc hallados son en general bajos comparados con los de otras ciudades, no obstante, los niveles máximos detectados son comparables a los de Texas en 1971.

Dado que no se pudo atribuir el zinc al aire de la ciudad de Guatemala a la circulación de vehículos, será necesario en futuros estudios determinar sus fuentes.

También en el caso del zinc se dificulta hacer comparaciones con otras ciudades industrializadas ya que en esos lugares las fuentes de producción de contaminación por zinc pueden ser distintas a las posibles fuentes en Guatemala.

En relación al total de partículas en suspensión, estudios en otras ciudades reportan niveles de $147 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Nueva York, 1969 y $50\text{-}200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Pasadena. (28)

Por lo tanto los niveles de TPS hallados se consideran altos, tomando en cuenta que se hallaron máximos de $379 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en zonas residenciales.

Al comparar los resultados de los cuadros 14 y 18 se observa que las zonas residenciales y las vías de alta circulación en 1982-1983 tienen en promedio niveles de hierro similares a los hallados en el centro de la ciudad en 1980; sin embargo, los máximos detectados sí son bastante altos en 1982-1983 y esto puede deberse a las condiciones del suelo y las calles en algunos de los puntos muestreados, ya que debe recordarse que nuestra ciudad tiene muchas calles sin asfalto.

Es interesante comparar los resultados de plomo de este estudio con los resultados de 1980 (cuadros 14 y 18) ya que los niveles de los puntos cercanos al perímetro de la ciudad son bastante bajos; las zonas residenciales no muestran niveles altos y las vías de alta circulación tienen un promedio menor que en la zona 1 en 1980. Debe observarse sin embargo que los máximos hallados son similares en ambos estudios.

En el presente estudio todas las muestras se tomaron en lugares abiertos, lejos de grandes construcciones y esa puede ser la razón de que se hayan encontrado niveles promedio más bajos que los hallados en 1980 en el centro de la ciudad.

Los rangos de TPS son similares a los del estudio de 1980, lo cual da base para pensar que estos niveles se han mantenido aproximadamente constantes y los valores altos son similares en muchos puntos de la ciudad.

Por otro lado, debe resaltarse que en el estudio realizado durante 1982-1983 por parte de la Universidad de San Carlos se encontró un rango máximo de plomo de 0.15 a $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que coincide casi exactamente con el rango máximo del presente estudio en sitios tipo B que va de 0.16 a $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aunque ni los puntos de muestreo, ni las alturas de la toma de muestras ni las condiciones meteorológicas fueron iguales en ambos casos, sí se trata de puntos abiertos, alejados a vías de alta circulación muestreadas en meses cer-

canos durante 1982 y 1983.

Esta coincidencia en el rango máximo de variación de niveles de plomo, habiendo utilizado condiciones de muestreo y de análisis bastante diferentes puede considerarse como una confirmación por dos fuentes totalmente independientes de los rangos de plomo que caracterizaban a la ciudad de Guatemala, específicamente las vías muy transitadas fuera de la zona 1, en 1982-1983.

7. Comparación de los niveles de contaminación encontrados en este estudio con los límites recomendados en otras ciudades y en la ciudad de Guatemala.

Los límites de seguridad de plomo y total de partículas en suspensión en aire de otras ciudades se muestran en los cuadros 19 y 20.

En la literatura consultada no se encontró información con relación a los límites de seguridad de bromo, hierro y zinc en aire. Esto puede dar margen a pensar que los niveles de estos elementos en aire no son muy importantes desde el punto de vista de la salud pública, lo que puede deberse a que las concentraciones tóxicas de estos agentes contaminantes en espacios abiertos son muy altas o a que sus tamaños medios de partículas los hacen fácilmente filtrables en el sistema respiratorio. (15, 30)

Si bien los resultados de Pb de las áreas residenciales tienen un promedio de $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, menor que todos los límites mostrados en el cuadro 19, hay que tomar en cuenta que el valor mayor del rango detectado es de $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, el cual supera los límites de varios países. Esto quiere decir que hay zona residenciales, como el área entre el mercado La Terminal y el parque de La Industria, cuyos niveles por plomo en las calles se acercan a valores que ameritan acciones correctivas para proteger la salud de las personas.

Las vías de alta circulación de vehículos muestreadas tienen un promedio de plomo de $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, superior a los límites de ocho de los países que aparecen en el cuadro 19. Además el mayor valor del rango detectado es de $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que significa que hay puntos de la ciudad cerca de las calles muy transitadas que, apesar de estar en áreas abiertas, presentan niveles de contaminación por plomo que pueden poner en peligro la salud de las personas que habitualmente permanecen a lado de las calles a cargo de ventas de alimentos y otros artículos.

CUADRO 19

Límites de seguridad de varios países para exposiciones a largo plazo de plomo en aire. Tomado de referencia 5.

País	Límite Pb en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Italia	10
Israel	5
Polonia	1
Rumania	1
Yugoslavia	1
Alemania del Este, Hungría,	0.7
Checoslovaquia, Rusia y	
Bulgaria	

CUADRO 20

Límites de seguridad en varios países para total de partículas en suspensión (TPS), para exposiciones a largo plazo. Tomado de referencia 5.

País	Límite TPS $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
Francia	150 24 horas
Italia	300 24 horas
	750 2 horas
Argentina	150
Colombia y España	100
Bulgaria, Checoslovaquia,	
Alemania del Este, Rumania,	
Rusia y Finlandia	150
Japón	100 24 horas

Con excepción del centro de la Plaza Bolívar, la Torre del Reformador y en la segunda etapa el Parque Morazán-Anillo Periférico, en todos los puntos B se detectó plomo en cantidad mayor de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en más de una ocasión.

Tomando en cuenta que los muestreos fueron sólo de dos horas en las localidades B, en muestras tomadas a lo largo del día en cada localidad se podrían detectar los picos efectivos de contaminación, los cuales quizás mostrarían niveles más altos que los reportados en este estudio.

No hay que olvidar que a lado de muchas vías de alta circulación se sitúan residencias, oficinas, negocios, etc., por lo que sería muy importante evaluar el impacto que tiene el plomo sobre las personas que transcurren el día en dichos lugares. Hasta ahora no se tiene conocimiento de que se haya realizado algún estudio de plomo en sangre en Guatemala para determinar hasta qué punto la circulación de vehículos de motor a gasolina pudiera estar contribuyendo a deteriorar la salud de los habitantes del área metropolitana.

El límite de plomo en aire recomendado para la ciudad de Guatemala en el estudio auspiciado por la Municipalidad capitalina y la Universidad de Oregon es de 0.05 ppm (partes por millón). (4)

Es lamentable que dicho límite haya sido expresado en esa unidad de medida (ppm) ya que no es la unidad usual para reportar partículas en el aire. Se dificulta enormemente hallar su equivalencia en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cuando se trata de partículas ya que hay que hacer muchas suposiciones que pueden dar resultados alejados de la realidad. Por esa razón no se pueden comparar los resultados de este estudio con dicho límite.

También en dicho informe la Municipalidad de Guatemala propone los límites para partículas en suspensión siguientes: promedio geométrico anual de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y concentración máxima en 24 horas de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo este valor igual al recomendado en Japón, Colombia y España (ver cuadro 20) y más estricto que los límites de Francia, Italia y Argentina.

Los niveles promedio de TFS hallados en áreas residenciales, $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y vías de alta circulación de vehículos, $173 \mu\text{g}/\text{m}^3$ son más altos que los límites de otras ciudades y el límite recomendado para la ciudad de Guatemala.

En 17 de 37 muestras, en localidades residenciales y en 21 de 37 muestras en puntos de alta circulación los niveles de TPS fueron mayores de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En algunos puntos como la Calzada Roosevelt y la Calzada Aguilar Batres-Anillo Periférico se encontró $318 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la primera etapa y en El Trébol se halló en dicha etapa $420 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Esta situación produce preocupación porque en la ciudad de Guatemala no se toman medidas correctivas para disminuir las emisiones automotrices a la atmósfera y en el futuro los niveles podrían ser mayores y más difíciles de controlar.

Como fue mencionado anteriormente, gran parte de las partículas en suspensión proviene de las emisiones de los buses y otros transportes que utilizan combustible diesel, lo cual es notorio en las muestras de los lugares B cuyos filtros mostraban una intensa coloración negra luego de haber filtrado entre 12 y 13 metros cúbicos de aire.

IX RECOMENDACIONES

1. Los filtros Nucleoporo son fabricados con diámetros entre 1.3 y 4.7 cm. Se recomienda usar filtros de 3.7 ó 2.5 cm de diámetro para tomar las muestras en futuros estudios en los cuales el análisis se haga por fluorescencia de rayos X, ya que con tiempos de muestreo de 2 horas, usando una bomba de vacío de 100 litros/minuto, se obtendrían concentraciones superficiales de contaminantes más altas. Esto produciría un aumento en la reproducibilidad de los resultados pues aumentaría el área de los fotopicos para un tiempo dado de excitación de la muestra, en comparación con los resultados que se obtendrían al usar filtros de 4.7 cm de diámetro que fue el caso de este estudio.
2. Si se desea aumentar la precisión en el análisis de los filtros estándar, es recomendable hacer un diseño experimental para trabajar con concentraciones altas. Las bajas concentraciones tienen la desventaja de dar lugar a fluctuaciones en la determinación del área de los fotopicos de los elementos del estándar.
3. La baja actividad de la fuente de excitación puede influir para que aparezcan fluctuaciones en la determinación del área de los fotopicos, sobre todo cuando los elementos a analizar se presentan en bajas concentraciones. En este estudio se utilizó una fuente de Cd-109, el cual es un radioisótopo que reúne muchas ventajas para el análisis por fluorescencia de rayos X pero al cabo de 2 años de ser fabricada la fuente su actividad remanente es sólo 1/3 de la actividad inicial. Se recomienda utilizar una fuente de Pu-238 ya que es un radioisótopo que produce emisiones de rayos X de 12 y 22 keV y tiene vida media de 86.4 años. (33)

4. A lo largo del día se presentan fluctuaciones en los niveles de contaminación en una localidad. Dichas fluctuaciones tienen su origen en los cambios de intensidad de la circulación de vehículos y en los cambios de los factores meteorológicos. (5)

Es importante conocer las fluctuaciones que ocurren en cada localidad a estudiar, a efecto de saber a qué horas del día hay aumentos o disminuciones, así como máximos o mínimos en los niveles de contaminantes. Con esa información, si se desea hacer muestreos cortos, es posible saber a qué hora del día conviene tomar las muestras para coincidir con un nivel máximo, por ejemplo.

Por lo tanto, se recomienda realizar muestreos de una o dos horas cada uno a lo largo del día, al menos en las localidades que se consideren más importantes dentro de la investigación.

5. Se recomienda realizar muestreos en una localidad durante períodos prolongados, por lo menos varias semanas en distintos meses del año. Esto permitiría conocer los patrones de fluctuación de los niveles de contaminación de esa localidad en relación a la época del año. Dicha información sería de mucha utilidad si posteriormente se hacen muestreos cortos porque se sabría en qué mes tomar las muestras para coincidir con los niveles máximos o mínimos, por ejemplo.
6. Se recomienda tomar muestras simultáneamente a distintas distancias de las calles, para determinar como varían los niveles de contaminación en función de la distancia. Este dato puede ser muy útil para establecer a qué distancia de la calle conviene situarse para tomar las muestras.
7. Se recomienda hacer estudios más específicos para identificar las fuentes de contaminación del aire por zinc en la ciudad de Guatemala

X. APENDICES

A. Preparación de filtros estándar.

En primer lugar se determina la cantidad aproximada de agua que absorbe un filtro Nucleoporo luego de estar sumergido durante un minuto.

- 1) Materiales:
- 5 filtros Nucleoporo
 - hilo de nylon delgado
 - cemento de contacto
 - 1 piseta con agua destilada
 - 1 pesafiltro
 - balanza analítica
 - pinzas

.2) Procedimiento:

- a) Se preparan los filtros, pegándoles en el borde un trozo de hilo de nylon, usando cemento de contacto. Este hilo servirá para manipular los filtros sin tocarlos con las manos.
- b) Se limpia el pesafiltro con agua y acetona, alternadamente y se seca en el horno de convección.
- c) Se vierte una cantidad de agua destilada en el pesafiltro, suficiente para que pueda sumergirse totalmente el filtro.
- d) Se mide la masa del pesafiltro con agua: w_1
- e) Se sumerge el filtro en el pesafiltro con agua y se deja allí durante un minuto.
- f) Se extrae el filtro y se procura que roce con la pared del pesafiltro para remover el exceso de agua que podría haberse acumulado.
- g) Se mide de nuevo la masa del pesafiltro: w_2
- h) Se mide la masa de agua absorbida por el filtro:
$$m_x = w_2 - w_1$$
- i) Se repiten los pasos anteriores con los otros cuatro filtros.
- j) Se calcula el promedio de la masa absorbida.

La utilidad del procedimiento recién descrito es establecer la masa de agua que puede absorber un filtro y con ese dato poder preparar las soluciones para filtros estándar, con una concentración adecuada.

A continuación se dan las instrucciones para la preparación de filtros estándar conteniendo una concentración conocida de un elemento de interés.

1) Materiales:

- a) 5 Filtros Nucleoporo
- b) 1 hilo de nylon delgado
- c) 1 cemento de contacto
- d) 1 balón y 1 piceta con agua destilada
- e) 1 pesafiltro
- f) 1 solución de sal
- g) 1 balón volumétrico de 50 ml
- h) 1 Sal conteniendo el metal de interés
- i) 1 varilla de agitación
- j) 1 calibrador (vernier)
- k) 1 balanza analítica
- l) 1 cajas de Pietri
- m) 1 pinzas
- n) 1 horno de convección
- o) 1 desecadora preparada para colgar los filtros

2) Procedimiento:

- a) Se mide el diámetro de 5 filtros con el vernier
- b) Se calcula el área de cada filtro y el área promedio.
$$\bar{A}_f = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 A_i$$
- c) Se preparan los filtros, pegándoles en el borde un trozo de hilo de nylon, usando cemento de contacto.
- d) Se limpia el balón y el pesafiltro con agua y acetona y luego se secan en el horno de convección.
- e) Se mide la masa del pesafiltro vacío: w_0
- f) Se vierte una cantidad de sal en el pesafiltro.
- g) Se mide la masa del pesafiltro con la sal: w_1
- h) Se calcula la masa de sal: $w_{sol} = w_1 - w_0$

- i) Se disuelve la sal en el pesafiltro, vertiendo agua y agitando con la varilla
- j) Se mide la masa del balón vacío: w_2
- k) Se vierte el contenido del pesafiltro en el balón, haciendo que la solución resbale por la varilla de agitación.
- l) Se vierte agua en el pesafiltro, para lavarlo, y ésta se vierte después en el balón, igual que en el paso anterior, tres veces.
- m) Se vierte más agua destilada en el balón, hasta la marca y se mide su masa total: w_3
- n) Se calcula la masa de la solución: $w_{sol} = w_3 - w_2$
- ñ) A partir de la fórmula química y el grado de hidratación de la sal se puede determinar la fracción del metal de interés que está presente en una masa de sal:
- $$f_e = M_{Me} / M_{R_{sal}}$$
- (M_R = peso molecular).
- o) La fracción f_e , multiplicada por la masa de la sal en la solución, da la cantidad de masa del metal que hay en la solución:
- $$f_e \times w_{sal} = w_{e\ sol}$$
- p) La concentración del metal en la solución se calcula:
- $$C_{e\ sol} = w_{e\ sol} / w_{sol}$$
- q) Se sumerge un filtro en el balón durante 1 minuto y luego se extrae, procurando que roce contra la pared del balón.
- r) Se pone el filtro a secar en la desecadora previamente acondicionada para colgar el filtro.
- s) Se pesa el balón de nuevo: w_4
- t) Se calcula la masa de solución absorbida por el filtro:
- $$w_{sf} = w_3 - w_4$$
- u) Se calcula la masa del metal que quedó en el filtro:
- $$w_{ef} = w_{sf} \times C_{e\ sol}$$
- v) Se calcula la densidad superficial del elemento en el filtro:
- $$\rho = w_{ef} / \bar{A}_f \quad (\mu\text{g} / \text{cm}^2)$$

B. Calibración del medidor de flujo.

- 1) Materiales:
- Flujómetro
 - 1 Balanza con capacidad de 20 o más kg
 - 1 bomba de vacío
 - 3 mangueras de goma
 - 4 tubos de vidrio
 - 2 tapones de hule perforados
 - 2 garrafones
 - 1 llave con tornillo, para regular el flujo en una manguera

2) Procedimiento:

- a) Se coloca el medidor de flujo en serie con dos garrafones y la bomba de vacío
- b) La llave se coloca entre el segundo garrafón y la bomba.
- c) Se pesa el garrafón N° 2, estando vacío: P_0
- d) Se llena de agua el garrafón N° 1 y se conectan todas las mangueras, cuidando que los tapones de hule estén húmedos para que hagan mejor el sellado a la entrada de los garrafones.
- e) Se hace funcionar la bomba de vacío hasta que en el garrafón N° 2 ha entrado una cantidad de agua cuyo peso sumado al de éste no supere la capacidad de la balanza.
- f) Se pesa de nuevo el garrafón N° 2: P_f y se calcula la masa de agua que contiene: $\Delta P = P_f - P_0$
- g) Asumiendo la densidad del agua 1 g/cm^3 , o midiéndola, se calcula el volumen que corresponde a la masa ΔP calculada en el paso anterior. Este volumen se expresa en litros: L
- h) Se calcula la desviación porcentual entre el volumen indicado por el medidor de flujo (1) y el volumen calculado de agua (L): $\epsilon_i = \frac{1-L}{L} \times 100\%$
- i) Se repite el procedimiento 5 veces y se calcula

el promedio de los valores absolutos de ϵ_i :

0.3. Test para probar $\bar{\epsilon} = \frac{1}{5} \sum |\epsilon_i|$

j) Las medidas del volumen se pueden reportar como

$$V \pm \bar{\epsilon}$$

FIGURA # 28

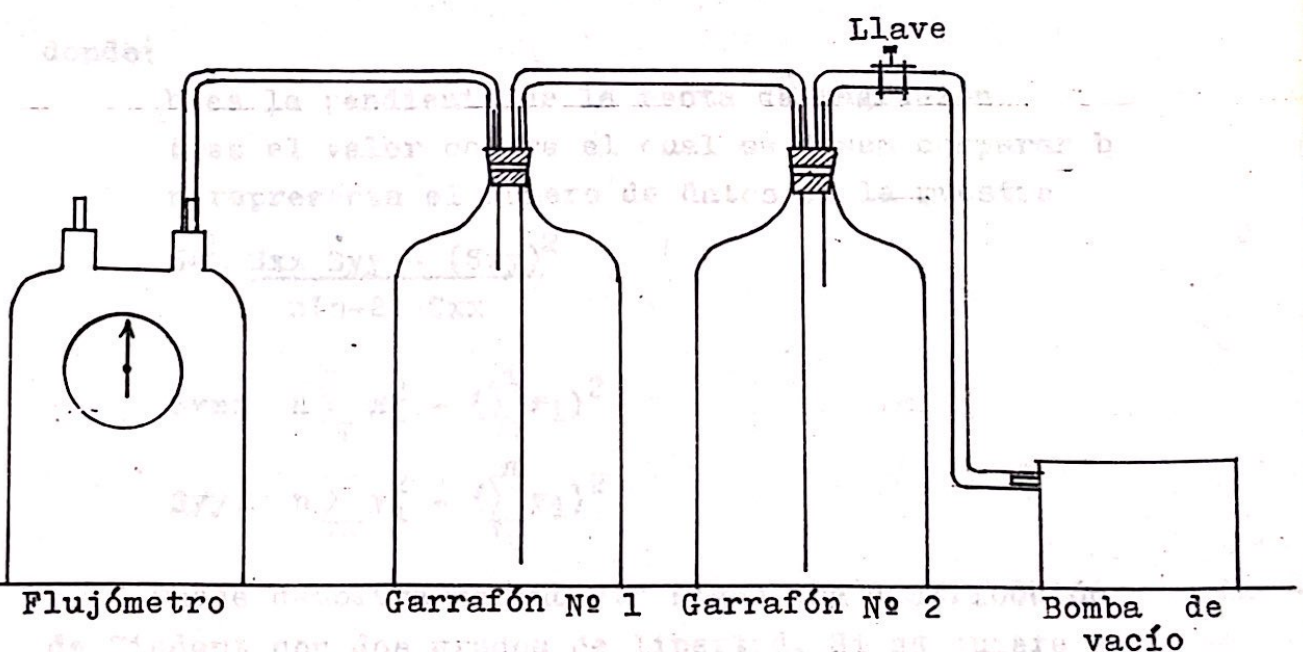
CALIBRACION DEL MEDIDOR DE FLUJO

medir independientemente las variables, y se presentan sus resultados en la tabla en la sección de observación.

Después de ajustar los resultados por el método de regresión lineal se procede a probar la hipótesis de que $\mu = 0$, la pendiente de la recta de regresión, es igual a cero, contra la alternativa de que $\mu \neq 0$ es distinta de cero. (10)

Sea el estadístico:

donde:



Flujómetro Garrafón No 1 Garrafón No 2 Bomba de vacío

de $\mu = 0$ con dos grados de libertad. Si se quiere probar la hipótesis $H_0: \mu = 0$, se calcula:

y luego se acepta o se rechaza la hipótesis H_0 al comparar

C. Test para probar la existencia de una relación lineal entre dos variables.

Se desea determinar si los resultados obtenidos al medir independientemente dos variables, x e y , presentan suficiente evidencia para indicar que una de las variables depende linealmente de la otra en la región de observación.

Luego de ajustar los resultados por el método de regresión lineal se procede a probar la hipótesis de que " b ", la pendiente de la recta de regresión, es igual a cero, contra la alternativa de que " b " es distinta de cero. (10)

Sea el estadístico:
$$t = \frac{b - \beta_0}{S_e} \sqrt{\frac{S_{xx}}{m}}$$

donde:

b es la pendiente de la recta de regresión

β_0 es el valor contra el cual se desea comparar b

n representa el número de datos en la muestra

$$S_e^2 = \frac{S_{xx} S_{yy} - (S_{xy})^2}{n(n-2) S_{xx}}$$

$$S_{xx} = n \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2$$

$$S_{yy} = n \sum_{i=1}^m y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m y_i \right)^2$$

Puede demostrarse que " t " sigue una distribución de Student con dos grados de libertad. Si se quiere aplicar el test para probar la hipótesis nula $H_0: b=0$, se calcula:

$$t = \frac{b}{S_e} \sqrt{\frac{S_{xx}}{m}}$$

y luego se acepta o se rechaza la hipótesis H_0 al compa-

...valor de t^* con el valor correspondiente a la distribución de ... para $n-1$ grados de libertad, el cual se designa usualmente como ...

...representa el nivel de significación α usual se va a aceptar o se ... la hipótesis nula. Con frecuencia se recomienda utilizar el nivel de ... de 0.05 al aplicar este test.

Si se tiene que $t > t^*$, se rechaza la hipótesis nula. (10)

rar este valor de "t" con el valor correspondiente a la distribución de Student para $n-2$ grados de libertad, el cual se designa usualmente como $t_{\alpha/2}$ y puede ser encontrado en tablas adecuadas. (10)

α representa el nivel de significación al cual se va a aceptar o rechazar la hipótesis nula. Generalmente se recomienda utilizar el nivel de significación de 0.05 al aplicar este test. (10)

Si se tiene que $t > t_{\alpha/2}$, se rechaza la hipótesis nula. (10)

XI. BIBLIOGRAFIA

1. Air Quality Criteria for Lead. Publicación del Departamento de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América; Oficina de Investigación y Desarrollo. EPA-600/8-77-017.
1977
2. Bertin, E. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. New York, 2a. ed., Plenum Press.
1975
3. De León, M. Contaminación del Aire en la Ciudad de Guatemala por Fuentes Móviles: Medidas de Corrección y Técnicas de Control. Tesis de Licenciatura; Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala.
1984
4. Donley, M. Standards de Calidad Ambiental y revisión legislativa de la Autoridad Ambiental, Ciudad de Guatemala, 1972. Publicación de la Municipalidad de Guatemala en colaboración con la Universidad de Oregon, Estados Unidos de América.
1973
5. Durando, M.L. Niveles de Contaminación Atmosférica por Plomo en la Ciudad de Guatemala. Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias y Humanidades, Universidad del Valle de Guatemala.
1980
6. Eisberg, R.M. Fundamentos de Física Moderna. México, Editorial Limusa.
1978

7. Handbook of Chemistry and Physics. Florida, 62 ed.,
1982 CRC-Press.
8. Knoll, G.F. Radiation Detection and Measurement. New
1979 York, John Wiley & Sons, Inc.
9. Masters, G.M. Introduction to Environmental Science
and Technology. New York, John Wiley & Sons
1974 Inc.
10. Miller, Irwin; Freund, John. Probabilidad y Estadística
para Ingenieros. México, la. ed. español,
1973 Editorial Reverté Mexicana, S.A.
11. Programa de Prevención y Control de la Contaminación
del Aire en la República de Guatemala. Prime-
ra Fase. Publicación del Ministerio de Salud
1981 Pública y Asistencia Social y la Oficina Sa-
nitaria Panamericana.
12. Saravia, P.C. Investigación de la Contaminación del
Aire en el Area Central de la Ciudad de Gua-
temala.
1983
13. Selección de Procedimientos para Medir la Contamina-
ción del Aire. Publicación de la Organiza-
1976 ción Mundial de la Salud. Publicación en
Offset N° 24.
14. Stern, A.C. Air Pollution. The Effects of Air Pollu-
tion. New York, 3a. ed. Vol. II, Academic
1977 Press.

15. Waldbott, George. Health Effects of Environmental
1978 Pollutants. Saint Louis, 2a. ed., The C.V.
Mosby Company.

16. Wuithier, P. El Petroleo, Refino y Tratamiento Quí-
1971 mico. Madrid, Tomo I, Editorial CEPESA, S.A.

REVISTAS

17. Bearden, J.A. "X-Ray Wavelengths". Reviews of Modern
1967 Physics; 39 (1): 78-85

18. Bowman, H.R.; Conway, J.G.; Asaro, F. "Atmospheric
1972 Lead and Bromine Concentration in Berkeley,
Calif. (1963-1970)". Environmental Science
and Technology; 6 (6): 558-560.

19. Brouwer, G.; Jansen, J.A. "Deconvolution Method for
1973 Identification of Peaks in Digitized Spectra".
Analytical Chemistry; 45 (13): 2239-2247.

20. Campos, J. "Detección Electrónica de Radiaciones Nu-
1973 cleares". Informe de la Junta de Energía Nu-
clear Española; 262: 1-31.

21. Compton, A.H. "The Corpuscular Properties of Light".
1929 Physical Review Supplement; 1: 74-89.

22. Cumberow, R.L. "Photovoltaic Effect in p-n Junctions".
1954 Physical Review; 95 (1): 16-21.

23. Currie, L.A. "Limits for Qualitative Detection and
1968 Quantitative Determination". Analytical
Chemistry; 40 (3): 586-593.
24. Chisolm, J.J. "Lead Poisoning". Scientific American;
1971 224 (2): 15-23.
25. Choy, S.C.; Schmitt, R.A. "Gamma-Ray Spectra Analysed
1965 by Computer Programme Using the Peak Area
Method". Nature; 205 (2): 758-760.
26. Daines, R.H.; et. al. "Atmospheric Lead: Its Relation-
1970 ship to Traffic Volume and Proximity to High-
ways". Environmental Science and Technology;
4 (4): 318-322.
27. Desaedeleer, G.G.; Winchister, J.W. "Trace Metals Ana-
1975 lysis of Atmospheric Aerosol Particle Size
Fractions in Exhaled Human Breath". Environ-
mental Science and Technology; 9 (10): 971-972.
28. Durando, M.L.; Aragón, S.R. "Atmospheric Lead in Down-
1982 town Guatemala City". Environmental Science
and Technology; 16 (1): 20-23.
29. Dzubay, T.G.; Stevens, R.K. "Ambient Air Analysis with
1975 Dichotomous Sampler and X-Ray Fluorescence
Spectrometer". Environmental Science and Tech-
nology; 9 (7): 663-668.

30. Fukasawa, T.; et. al. "X-ray Diffraction Analysis of
1983 Airborne Particulates Collected by an Andersen
Sampler. Compound Distribution vs. Particle
Size". Environmental Science and Technology;
17 (10): 596-602.
31. Giauque, R.; et. al. "Trace Element Determination with
1973 Semiconductor Detector X-Ray Spectrometers".
Analytical Chemistry; 45 (4): 671-681.
32. _____; et. al. "Characterization of Aerosols in Ca-
1974 lifornia by X-ray-Induced X-ray Fluorescence
Analysis". Environmental Science and Techno-
logy; 8 (5): 436-441.
33. Havránek, E.; Bumbálová, A. "Multielement analysis of
1981 air samples. Determination of iron, zinc, lead,
and bromine content by the radionuclide X-ray
fluorescence analysis". Chemical zvesti; 35
(1): 57-63.
34. Hidy, G.M.; Brock, J.R. "Lung Deposition of Aerosols-
1969 A Footnote on the Role of Diffusiophoresis".
Environmental Science and Technology; 3 (6):
563-567.
35. Hooton, K.A.; Parsons, M.L. "Equipment Stability in X-Ray
1973 Fluorescence Spectrometry and Radioactive Coun-
ting-A Statistical Approach". Analytical Chemis-
try; 45 (13): 2218-2227.
36. Hwang, J.Y. "Trace Metals in Atmospheric Particulates
1972 and Atomic Absorption Spectroscopy". Analy-
tical Chemistry; 44 (14): 20A-27A.

37. Jaklevic, J.M.; Goulding, F.S. "Semiconductor Detector
1972 X-Ray Fluorescence Spectrometry Applied to Environmental and Biological Analysis". Informe preparado para la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos de América. LBL-743 (3): 1-29.
38. Liebscher, K.; Smith, H. "Quantitative Interpretation
1968 of Gamma-Ray Spectra". Analytical Chemistry; 40 (13): 1999-2004.
39. Liu, B.H.; Lee, K.W. "Efficiency of Membrane and Nucleopore Filters for Submicrometer Aerosols".
1976 Environmental Science and Technology; 10 (4): 345-350.
40. Miranda, D.; Albuerne, A. "Contaminación por Plomo y
1982 Cadmio en Vegetales Cultivados en el Area Metropolitana del Valle de México". Memoria del Congreso Latinoamericano de Procesamiento y Envasado de Alimentos. Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial. Alimentec 82: 244-251.
41. Paciga, J.J.; et. al. "Particle Size Distributions of
1975 Lead, Bromine, and Chlorine in Urban-Industrial Aerosols". Environmental Science and Technology; 9 (13): 1141-1144.
42. Paradellis, T.; Katselis, V. "Metal Concentration in
1981 the air of a suburb of Athens". Informe preparado para la Comisión de Energía Atómica de la República de Grecia. DEMO 81 (11): 1-8.

43. Rhodes, J.R.; et. al. "Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Air Particulates in Texas". 1972 Environmental Science and Technology; 6 (10): 922-927.
44. Saltzman, B.E.; et. al. "Concentrations of Six Metals in the air of Eight Cities". 1985 Environmental Science and Technology; 19 (4): 328-333.
45. Spurny, K.R.; et. al. "Aerosol Filtration by Means of Nucleopore Filters". 1969 Environmental Science and Technology; 3 (5): 453-464.
46. Weldberg, G.H.; et. al. "X-ray Fluorescence Study of Atmospheric Particulates in Pittsburg". 1974 Environmental Science and Technology; 8 (13): 1090-1093.