

.UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICAS
ESCUELA DE FISICA



TRABAJO DE GRADUACIÓN:

**CONTAMINACIÓN POR ELEMENTOS PESADOS EN SUELOS Y
HORTALIZAS IRRIGADAS POR LOS RIOS SUCIO Y LAS
CAÑAS, USANDO FLUORESCENCIA DE RAYOS - X.**

PRESENTADO POR:

BERTA MARLENI SANTOS MENDEZ

PARA OPTAR AL TITULO DE:

LICENCIADA EN FISICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR

JUNIO DE 2003

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICAS
ESCUELA DE FISICA



TRABAJO DE GRADUACIÓN:
**CONTAMINACIÓN POR ELEMENTOS PESADOS EN SUELOS Y
HORTALIZAS IRRIGADAS POR LOS RIOS SUCIO Y LAS
CAÑAS, USANDO FLUORESCENCIA DE RAYOS - X.**

PRESENTADO POR:
BERTA MARLENI SANTOS MENDEZ

ASESORES:
Ph. D. RAFAEL ANTONIO GOMEZ ESCOTO
M. Sc. ROSENDO PICHINTE
Ing. LUIS RAMON PORTILLO

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR
JUNIO DE 2003

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

DRA. MARIA ISABEL RODRÍGUEZ

RECTORA

LICDA. LIDIA MARGARITA MUÑOZ VELA

SECRETARIA GENERAL

LIC. PEDRO ROSALÍO ESCOBAR

FISCAL GENERAL

LIC. LETICIA NOEMÍ PAÚL DE FLORES

DECANA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICA

LICDA. MARTA NOEMÍ DE ROSALES

SECRETARIA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICA

M. Sc. ROSENDO PICHINTE A.

DIRECTOR DE ESCUELA DE FÍSICA

DEDICATORIAS

DEDICO EL PRESENTE TRABAJO A:

DIOS TODO PODEROSO POR SUS BONDADES INFINITAS.

- MIS PADRES: María Regina y José Pedro, por su apoyo incondicional y por ser unos padres dedicados a sus hijos.
- MI ESPOSO: Gustavo, por su apoyo, comprensión y cariño.
- MI ABUELA: Mamá Chica, en su memoria por haber dedicado su vida a sus nietos
- MIS HERMANOS: Alma, Deysi, Nelson y Glenda por su cariño y brindarme las palabras de aliento para culminar mi trabajo.
- MIS SOBRINOS: Por darme alegría y motivación.

AGRADECIMIENTOS.

- A MIS ASESORES: Ph. D. Rafael Antonio Gómez Escoto
M. Sc. Rosendo Pichinte Alvarenga
Ing. Luis Ramón Portillo Trujillo.
Quienes me brindaron su tiempo, su apoyo y sus consejos para poder finalizar el trabajo.

A LAS PERSONAS QUE ME AYUDADRON DE FORMA VOLUNTARIA PARA QUE COCLUYERA EL PRESENTE TRABAJO:

Ing. Tania Torres
Lic. Julio Payes
Ing. Agustín Barrera
Sr. Miguel Angel Franco
Ing. Manuel Zaldívar

Y A TODAS LAS PERSONAS QUE DE UNA U OTRA FORMA COLABORARON EN LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO

INDICE GENERAL

CONTENIDO	Pag.
RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	II
Capítulo 1 Fundamentos de la Producción de Rayos X	16
1.1. Estructura del Átomo	16
1.1.1. Números Cuánticos	17
1.2. Producción de Rayos X	18
1.2.1. Radiación Bremsstrahlung	20
1.2.2. Radiación Característica	22
1.3. Interacción de los Rayos X con la Materia	24
1.3.1 Efecto Fotoeléctrico	25
Capítulo 2. Fluorescencia de Rayos X como técnica de caracterización	
De los materiales	28
2.1. El Fenómeno de la Fluorescencia de Rayos X	28
2.1.1. Efecto Auger	29
2.2. Eficiencia de la Producción de Rayos X de Fluorescencia	30
2.2.1 Intensidad de la Radiación Fluorescente	30
2.3. Efecto de Absorción y Reforzamiento de la Radiación de Fluorescencia	32
2.3.1. Efecto de Absorción	33
2.3.2. Efecto de Reforzamiento o de Ampliación.	33
2.4. Fundamentación Teórica del Método de Emisión – Transmisión	
Aplicado a la Fluorescencia de Rayos X	35
Capítulo 3. Método Experimental	38
3.1. Recolección de Muestras	38
3.1.1. Obtención de muestra del Río Las Cañas	39
3.1.2. Obtención de muestra del Río Sucio	39
3.2. Preparación de las Muestras	40

Capítulo 4. Análisis de Muestras	42
4.1. Arreglo Experimental	42
4.2. Método de Análisis de muestras	43
4.3 Los Suelos y Las Plantas	46
4.3.1 Absorción de nutrientes por tejidos vegetales	46
4.3.2 La Química de los suelos	47
Capitulo 5. Resultados	48
5.1 Muestras de suelo y hortalizas irrigadas con aguas del río Sucio en la Zona del Valle de Zapotitán	48
5.1.1 Muestras de suelo del Valle de Zapotitán	49
5.1.2 Muestras de hortalizas del Valle de Zapotitán	50
5.2 Muestras de suelos y hortalizas irrigadas con aguas del río Las Cañas	55
5.2.1 Muestras de suelos de la rivera del río Las Cañas en la zona de Apopa	55
5.2.2 Muestras de suelos y hortalizas de la rivera del río Las Cañas en la zona de Tonacatepeque	56
5.2.2.1 Muestras de suelo	56
5.2.2.2 Muestras de hortalizas	57
5.2.3 Muestras de suelos de la rivera del río Las Cañas en la Zona de Bosques del Río	61
Capitulo 6. Conclusiones y Recomendaciones	64
Bibliografía	69

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 1	Página
Tabla 1.1. Relación entre los valores de n , l y m , para $n = 4$	17
Tabla 1.2. Designación de los valores l con letras s , p , d , f y g	17
 CAPITULO 4	
Tabla 4.1. Contenido medio elemental en mg/kg en suelo	47
 CAPITULO 6	
Tabla 6.1 Resumen de Resultados	66

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1	Página
Fig. 1.1 Dibujo de una onda electromagnética que muestra la magnitud y dirección de los campos eléctricos y magnéticos que la forman	19
Fig. 1.2 Espectro electromagnético mostrando la longitud de onda, la frecuencia y la energía del fotón sobre una escala logarítmica	20
Fig. 1.3 Los electrones incidentes chocan con un átomo pesado y emite energía de diferente intensidad en cada colisión	21
Fig. 1.4 Espectro continuo de Rayos X emitidos por un blanco de Tungsteno para cuatro diferentes valores de la energía del electrón incidente (eV)	22
Fig. 1.5 Un fotón incide sobre un átomo blanco provocando una vacante en una de las capas internas; electrones de las capas externas cubren estas vacantes emitiendo un conjunto de fotones de alta frecuencia	23
Fig. 1.6 Espectro de Rayos X típico. Las líneas son características del átomo blanco	24
Fig. 1.7 Representación del efecto fotoeléctrico	25
Fig. 1.8 Coeficiente fotoeléctrico de atenuación másico graficado contra la energía del fotón	26
CAPITULO 2	
Fig. 2.1 Geometría para la desviación de la intensidad de fluorescencia primaria	32
CAPITULO 3	
Fig. 3.1 Ubicación geográfica de las zonas de muestreo	41
CAPITULO 4	
Fig. 4.1 Diagrama de bloques del montaje experimental para fluorescencia de Rayos X	43
Fig. 4.2 Espectro obtenido según el arreglo experimental. a) Muestra de suelo de zona de cultivo del río sucio. b) Muestra de mora tomada de la rivera del río Las Cañas	45

CAPITULO 5

- Fig. 5.1 Gráfica comparativa de la concentración promedio de elementos en muestras de suelos de zona de cultivo del Valle de Zapotitán y una muestra de suelo típica. 49
- Fig. 5.2 Gráfica comparativa de la concentración promedio de elementos en muestras de repollo de zona de cultivo del Valle de Zapotitán y la con contracción permitida de algunos elementos por el CODEX ALIMENTARIUS. 50
- Fig. 5.3 Gráfica comparativa de la concentración promedio de elementos en muestras de pipián en zona de cultivo del Valle de Zapotitán y la con contracción permitida de algunos elementos por el CODEX ALIMENTARIUS. 51
- Fig. 5.4 Gráfica comparativa de la concentración promedio de elementos en muestras de pepino en zona de cultivo del Valle de Zapotitán y la con contracción permitida de algunos elementos por el CODEX ALIMENTARIUS. 52
- Fig. 5.5 Gráfica comparativa de la concentración promedio de elementos en muestras de berenjena de la zona de cultivo del Valle de Zapotitán y la con contracción permitida de algunos elementos por el CODEX ALIMENTARIUS. 53
- Fig. 5.6 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo y hortalizas de la zona de cultivo del Valle de Zapotitán. 54
- Fig. 5.7 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Apopa y una muestra de suelo típico. 55
- Fig. 5.8 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Tonacatepeque y las de un suelo típico. 56
- Fig. 5.9 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de rábano de la zona de cultivo del Tonacatepeque y la con contracción permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS. 57
- Fig. 5.10 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de ayote de la zona de cultivo del Tonacatepeque y la con contracción permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS. 58
- Fig. 5.11 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de mora de la zona de cultivo del Tonacatepeque y la con contracción permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS. 59

- Fig. 5.12 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo y hortalizas de la zona de cultivo de Tonacatepeque. 60
- Fig. 5.13 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Bosques del Río y las de un suelo típico. 61
- Fig. 5.14 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la rivera del río Las Cañas las zonas de Apopa, Tonacatepeque y Bosques del Río. 62
- Fig. 5.15 Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la riveras del río Sucio y Las Cañas las zonas de muestreo. 63

RESUMEN

El presente trabajo se analizó muestras de suelo y hortalizas, de las zonas de cultivo en las riveras de los ríos Sucio y Las Cañas, con el objeto de determinar la presencia de elementos pesados, y si éstos están en concentraciones permisibles de acuerdo a normas establecidas por organismos internacionales.

Se utilizó el método emisión-transmisión aplicado a la fluorescencia de rayos X.

Se colectaron muestras de suelo y de hortalizas de las zonas de Zapotitán, Apopa y Tonacatepeque. Las hortalizas analizadas, son rábano, mora, pepino, berenjena, repollo, ayote y pipián. Las muestras se pulverizaron y se comprimieron en forma de pastilla y se colectaron espectros de líneas para cada muestra utilizando fuentes de excitación de Cd – 109 y Fe – 55 para su respectivo análisis.

Para el cálculo de las concentraciones de los diferentes elementos, se usó un programa de computador llamado AXIL.

Los elementos pesados que se encontraron son Cr, Mn, Fe, Pb, Cu y Zn en las muestras de suelos y Mn, Fe, Cu, Zn y Pb en las hortalizas analizadas. Aunque los suelos superan las concentraciones normales de un suelo típico, no superan los límites establecidos como tóxicos. Las hortalizas de ambas zonas se consideran contaminadas con Fe, Zn y Pb. De todas las muestras de hortalizas en estudio la que posee mayor concentración de Pb es el repollo.

1. INTRODUCCION

La contaminación del medio ambiente es, en general, un proceso inevitable, producto de la modernización de las sociedades humanas que demanda niveles cada vez más altos de consumo de energía y producción de bienes, con el consecuente incremento de desechos y productos no biodegradables, que aunado al avance de los procesos de urbanización y a las inadecuadas relaciones económicas y sociales de nuestros países, agravan dramáticamente el escenario medio ambiental en que nos desarrollamos. De ahí que es responsabilidad de la sociedad en general el disminuir la contaminación a niveles que permitan que el desarrollo social y económico sea sostenible a largo plazo para evitar que los daños a nuestro medio ambiente sean irreversibles. Lo anterior conduce a la necesidad de efectuar estudios e investigaciones científicas que nos permitan monitorear y registrar, tanto los procesos de contaminación, como la naturaleza de los contaminantes, y el impacto ambiental, de manera que sea posible desarrollar mecanismos de prevención y/o mitigación de los efectos contaminantes que puedan alterar el equilibrio del medio ambiente y poner en peligro la salud humana.

El mal uso de nuestros recursos naturales, la inadecuada manipulación de desechos químicos e industriales por parte de algunas empresas y la poca protección, por falta de recursos y/o personal especializado, por parte de los entes reguladores, han traído como consecuencia un crecimiento en la contaminación de los ríos, entre otros, con metales pesados¹, alguno de los cuales son nocivos para la flora, fauna y por lo tanto, a la salud humana.

¿Cuáles son éstos elementos y en qué cantidad están presentes en los suelos y hortalizas irrigados con agua de estos ríos?. Este es el problema que se evalúa mediante el muestreo en suelos y hortalizas cultivadas en las riveras de los ríos Las Cañas y Sucio, con objeto de evaluar la contaminación con elementos pesados y determinar las concentraciones de éstos.

¹ Entiéndase por metales pesados a aquellos elementos que tienen una densidad de 5 g/cm^3 cuando están en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino térreos). (www.edafología.ugr.es)

Un primer paso para resolver este problema, es conocer si los elementos como Cobre, Zinc, Cadmio, Plomo, Arsénico, y otros, están presentes en las muestras de suelos y hortalizas, las cuáles se analizarán utilizando la técnica de Fluorescencia de Rayos-X, por el método Emisión-Transmisión. La técnica de Fluorescencia de Rayos-X, permite identificar y cuantificar varios elementos simultáneamente, aunque no es útil para el análisis de compuestos químicos, ni mucho menos de tipo microbiológico.

La zona de interés en el presente proyecto es la comprendida entre los lugares aledaños al valle de Zapotitán, al occidente de San Salvador, ya que existen sectores en los cuales se usa el agua de éstos ríos como fuente para irrigar cultivos en la época seca.

Este estudio se realizó en las zonas de cultivos de hortalizas en las riveras de los ríos Sucio y Las Cañas, cuya ubicación geográfica se muestra en el mapa de la figura 3.1. Las hortalizas que se analizaron son rábano, pipián, mora, ayote, berenjena, repollo y pepino; además se analizaron muestras de suelos donde estas hortalizas son cultivadas.

Para la recolección de muestras de suelos, se realizó un muestreo a granel ya que esta población no está compuesta por elementos discretos; mientras para las hortalizas se realizó un muestreo aleatorio. Esto se describe con mayor detalle en la sección 3.1 del presente trabajo.

Para poder establecer si la presencia de algunos elementos tóxicos a la salud humana en las muestras de suelos y hortalizas analizadas poseen concentraciones que están por encima de los límites permisibles, se toman como referencia Kiely, 1999 y las normas establecidas por FAO/OMS a través del Codex Alimentarius (Roma 1992), en ausencia de normas aplicables a nivel local.

Este documento consta de seis capítulos, en el capítulo uno se fundamenta teóricamente la producción de rayos X. Se inicia con una breve descripción de la estructura del átomo y luego la radiación Bremsstrahlung y radiación característica que son las formas de producción de rayos X.

En el capítulo dos se continúa con la interacción de los rayos X con la materia y se finaliza con la fundamentación teórica de la fluorescencia de rayos X.

En el siguiente capítulo se trata del método experimental y el análisis de muestras, presentando detenidamente la obtención y preparación de muestras, el arreglo experimental y el proceso de análisis de éstas muestras.

En el capítulo cuatro se presenta el proceso de análisis de las muestras, el proceso experimental utilizado, para finalizar con algunas propiedades de los suelos y las plantas.

En el capítulo cinco se presentan los resultados obtenidos mediante tablas de concentraciones de los diferentes elementos en las muestras.

Finalmente en el capítulo seis se presentan las conclusiones y recomendaciones.

DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO

RIO SUCIO

Nace en la Laguna del Valle de Zapotitán, en el departamento de la Libertad. Está formado por la unión de los ríos Las Cañas y Copapayo 6.5 kms al sur de la ciudad de Ciudad Arce. Corre de Sur Oeste a Noreste y desemboca en el río Lempa. Su longitud es de 60 kms. Atraviesa los municipios de Ciudad Arce, San Juan Opico, San Matías, Quezaltepeque y San Pablo Tacachico, departamento de La Libertad, y El Paisnal, departamento de San Salvador. Se divide en 6 subcuencas: Santa Ana-Coatepeque, Zona del Bálsamo, Zona de San Salvador, Zona de Zapotitán, Zona norte del río Sucio, Zona desembocadura del río Sucio.

La zona del valle de Zapotitán, de donde se recolectaron las muestras se describe en la sección 3.1.2.

RIO LAS CAÑAS.

El río Las Cañas nace 1.9 km al oeste de la Ciudad de Ilopango, fluye de Sureste a Noroeste, con 21.5 km de longitud y desemboca en el río Acelhuate, atravesando los municipios de Ilopango, Soyapango, Tonacatepeque, Ciudad Delgado y Apopa. Recibe la afluencia de los ríos Chuchucato, Agua Amarilla, Agua Caliente y San Francisco; trayecto en el cual muchas empresas e industrias descargan algunos desechos que los contaminan. (Esquivel O., Olga A., 1997).

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS DE LA PRODUCCIÓN DE RAYOS X

La producción de rayos X es un fenómeno que tiene su explicación a nivel atómico por lo que se inicia este capítulo con una breve descripción de la estructura del átomo así como de los principios físicos que intervienen en la producción de rayos X y sus características; se finaliza con uno de los fenómenos que se producen cuando estos interactúan con la materia específicamente el Fotoeléctrico por ser el de nuestro interés.

1.1. ESTRUCTURA DEL ATOMO

La estructura del átomo ha sido uno de los problemas más difíciles de resolver para el hombre. Entre los primeros modelos atómicos se pueden mencionar el de John Dalton publicado en 1808, que sería la base de la teoría atómica moderna, y el modelo de Niels Bohr publicado en 1913, que consistía en una copia en miniatura del sistema solar, en el cual los electrones rotaban alrededor del núcleo en orbitas definidas o *niveles de energía*. En la actualidad, la estructura atómica se describe con más precisión con el modelo de la *mecánica cuántica*, el cual se esboza a continuación.

De acuerdo al modelo cuántico del átomo, éste está compuesto de un núcleo, el cual contiene a los protones y neutrones; y los electrones que se mueven en órbitas circulares alrededor del núcleo bajo la influencia de la atracción de Coulomb entre el electrón y el núcleo. Dado que la energía en el átomo está cuantizada, el electrón sólo puede moverse en órbitas en las cuales el impulso angular orbital (L) es un múltiplo entero de la constante de Planck, h . Cada electrón posee un estado o cantidad de energía permitido dentro del átomo, estos estados son llamados orbitales o capas, las cuales se definen especificando los valores de los tres números cuánticos: n, l y m_l .²

² Tomado de Química de la Ciencia Central. Brown Theodore L, Lemay H. Eugene. Tercera Edición. Sin año.

1.1.1 Números Cuánticos

Cada electrón dentro del átomo ocupa estado cuántico específico, definido por los números cuánticos que se definen a continuación.

1. El número cuántico principal (n) que puede tomar los valores enteros 1, 2, 3, ...,etc; este número cuántico tiene la función de determinar la energía total del átomo e indica las capas o niveles ocupados por los electrones.
2. Número cuántico azimutal (l), define la forma del orbital. Los valores posibles para l están limitados por el valor de n ; para cada valor de n , l puede tomar los valores enteros que van desde 0 hasta $n-1$. Por ejemplo, si $n=3$, l puede tomar los valores 0, 1 o 2, pero no puede ser igual o mayor que tres.

TABLA 1.1. Relación entre los valores de n , l y m_l , para $n = 4$.

n	l	Designación de las sub-capas	m_l	Número de orbitales en las sub-capas
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	1, 0, -1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	1, 0, -1	3
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	1, 0, -1	3
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

El valor de l es designado generalmente por las letras s , p , d , f y g , correspondiendo a los valores de l de 0, 1, 2, 3 y 4, respectivamente.

l	0	1	2	3	4
Designación de orbital	s	p	d	f	g

Tabla 1.2. Designación de los valores de l con las letras s , p , d , f , g

La tabla 1.1, muestra los valores de l para cada valor de n menor o igual que 4.

Una colección de orbitales con el mismo valor de n se conoce como una capa electrónica. Uno o más orbitales con los mismos valores de n y l se conocen como sub-capas. Por ejemplo, las capas con $n = 3$ están compuestas de tres sub-capas, $l = 0, 1$ y 2 (los valores permitidos de l para $n = 3$). Estas subcapas se conocen como $3s, 3p$ y $3d$, respectivamente; en cada una de estas designaciones, el número indica el valor para el número cuántico principal (n) y la letra corresponde al valor de l .

3. Número cuántico magnético (m), este número cuántico describe la orientación del orbital en el espacio y puede tomar los valores enteros que oscilan entre l y $-l$. De esta manera, cuando $l=0$, m_l debe ser 0. Cuando $l=1$, m_l puede tomar los valores 1, 0 o -1 .
4. Número cuántico magnético de espín (m_s), tiene un valor de $+1/2$ o $-1/2$, que corresponde a las orientaciones posibles del espín del electrón en un campo magnético externo.

Los electrones en un átomo se acomodan en los niveles o capas de energía siguiendo el principio de exclusión de Pauli el cual establece que “dentro de un átomo no pueden existir dos electrones con todos sus números cuánticos iguales”.

1.2 Producción de Rayos – X

La radiación electromagnética es un tipo especial de ondas producidas por la oscilación o la aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas están formadas por dos campos transversales, un campo eléctrico y un campo magnético (mutuamente perpendiculares) según se muestran en la figura 1.1.

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas).

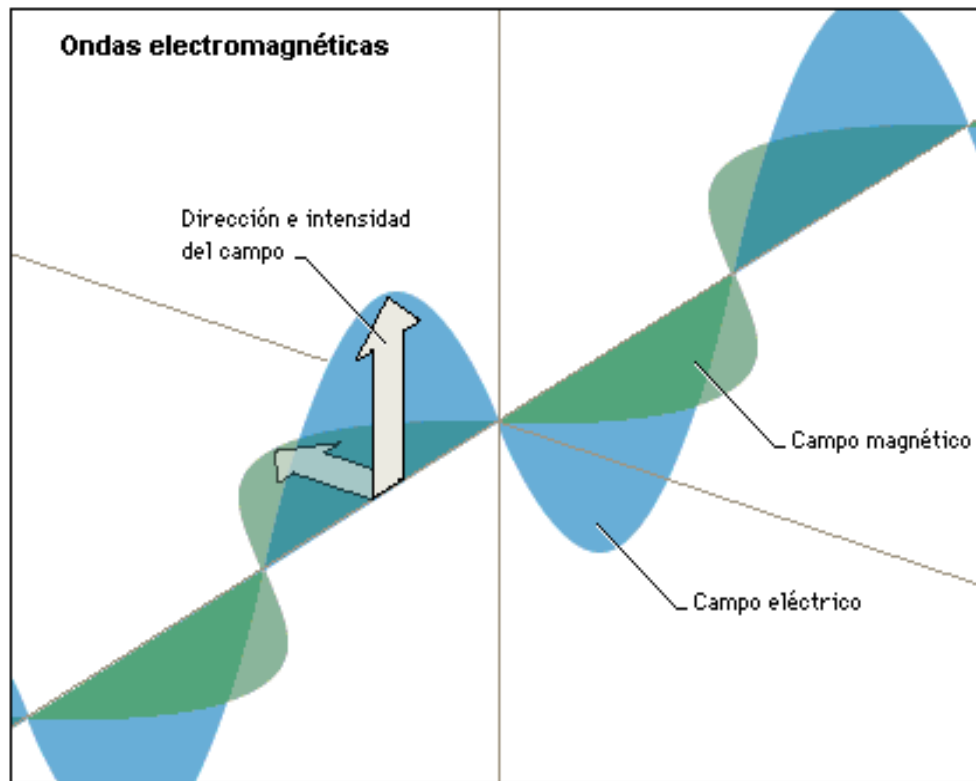


Fig. 1.1 Representación de una onda Electro Magnética que muestra la magnitud y dirección de los campos eléctricos y magnéticos que la forman. Tomado de Enciclopedia Encarta 1999.

A ese ordenamiento se le llama espectro electromagnético (Fig.1.2). El espectro electromagnético es una gráfica donde se ubican los tipos de radiación, de acuerdo a su energía, su longitud de onda y su frecuencia. Los rayos-x se ubican en el rango de energías desde 0.124 a 124 KeV que corresponden a una longitud de onda de 100 \AA y 0.1 \AA respectivamente.

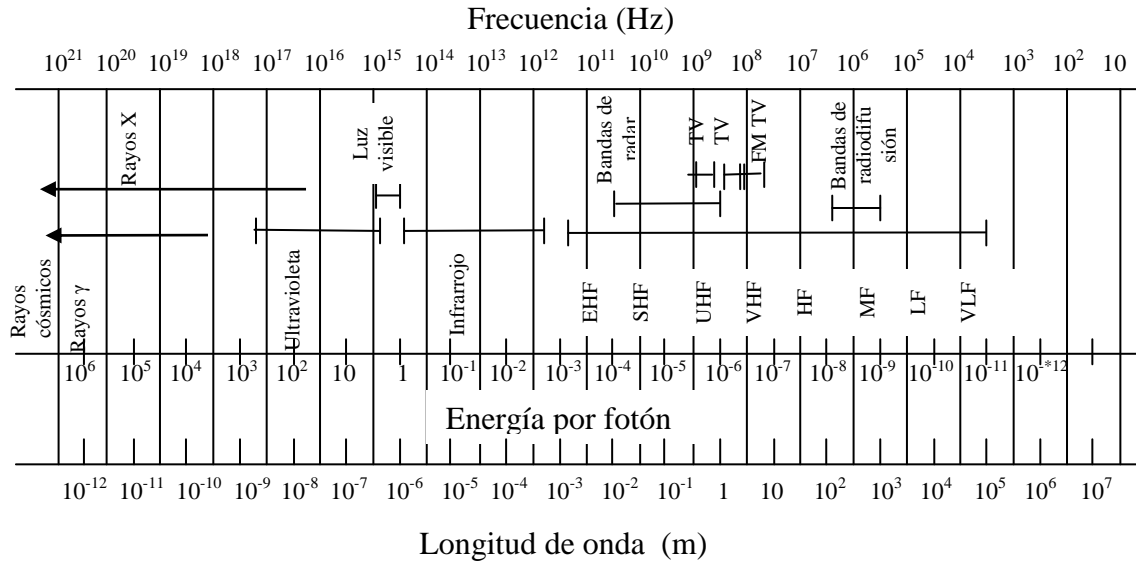


Fig. 1.2. El espectro electromagnético mostrando la longitud de onda, la frecuencia y la energía por fotón sobre una escala logarítmica. Tomado de Eisberg – Resnick. (1989), Física Cuántica.

Cuando electrones de alta velocidad penetran en la materia (chocando con sus átomos), éstos pueden sufrir dos tipos diferentes de interacción que involucran transferencias de energía. Esta energía se libera en forma de radiación electromagnética de dos tipos: Radiación Bremsstrahlung y radiación característica.

1.2.1 Radiación Bremsstrahlung.

La radiación Bremsstrahlung o de frenado se origina cuando un electrón de energía cinética K choca con un átomo blanco de número atómico elevado, como se muestra en la fig.1.3. La energía que éste pierde aparece en forma de radiación como un fotón de rayos X.

Un electrón con una energía cinética K puede interactuar con un núcleo cargado, mediante el campo de Coulomb y transferir impulso al núcleo, el cual es tan masivo que la energía que adquiere durante la colisión se puede ignorar. Llamemos K' a la energía cinética del electrón después del choque y si la energía cinética antes del choque es K , la energía del fotón emitido será:

$$h\nu = K - K' = hc/\lambda \tag{1.1}$$

su longitud de onda será:

$$\lambda = \frac{hc}{K - K'} \tag{1.2}$$

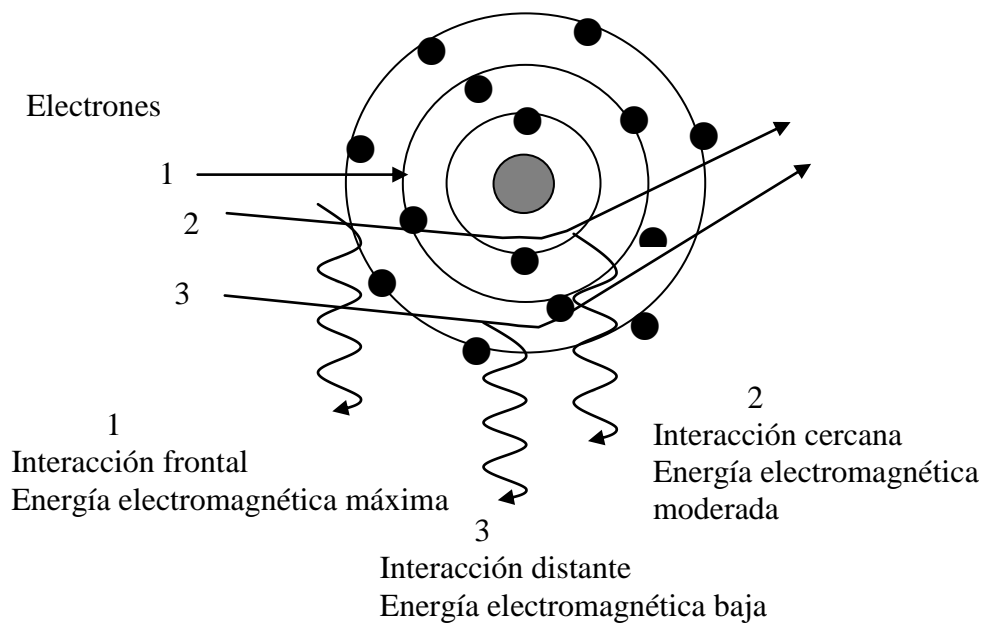


Fig. 1.3. Los electrones incidentes chocan con un átomo pesado y emiten energía de diferente intensidad en cada colisión.

Los electrones del haz incidente pueden perder diferentes cantidades de energía en las colisiones y un electrón podrá alcanzar el reposo después de muchas de ellas. Los rayos X producidos como resultado de las múltiples colisiones constituyen el espectro continuo que se muestra en la figura 1.4.

Los fotones emitidos varían en su longitud de onda desde λ_{\min} hasta $\lambda \rightarrow \infty$. El fotón de longitud de onda más corta deberá emitirse cuando el electrón incidente pierda toda su energía cinética en el proceso de desaceleración ($K' = 0$), por lo que:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{K} \tag{1.3}$$

Donde K es la energía adquirida por el electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial.

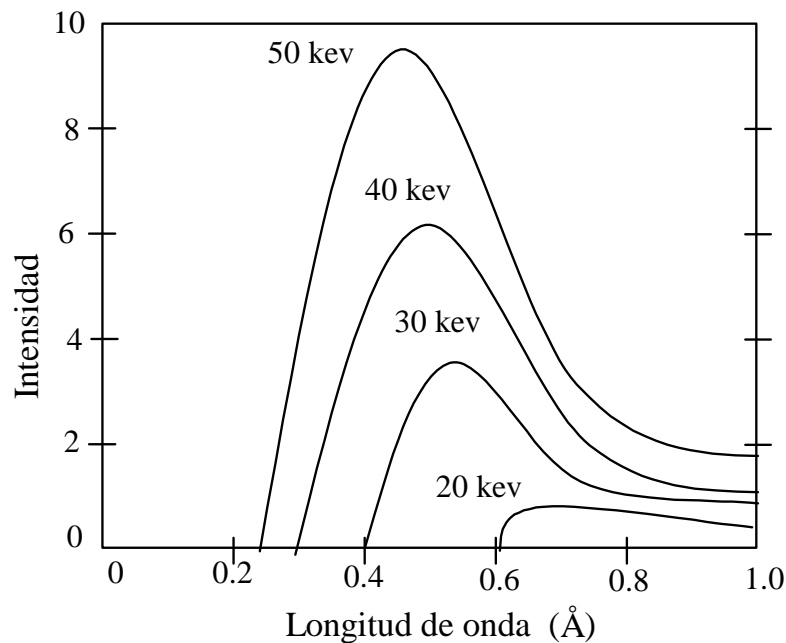


Fig. 1.4. Espectro continuo de rayos X emitidos por un blanco de tungsteno para cuatro diferentes valores de la energía del electrón incidente (eV). Tomado de Eisberg – Resnick. (1989), Física Cuántica.

1.2.2. Radiación Característica

La radiación característica se produce cuando electrones de alta energía interactúan con los electrones de las capas más próximas al núcleo de los átomos blanco (K, L, M de la Fig.1.5) y los remueven; los lugares vacantes dejados por los electrones expulsados (nivel receptor) son ocupados inmediatamente, en menos de $\sim 10^{-8}$ s, por electrones de las capas superiores (nivel donante) emitiendo un fotón con energía igual a la diferencia de energía del nivel donante y el nivel receptor. Las radiaciones de emisión asociadas a las transiciones de la capa K se denominan $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$; que corresponden a las transiciones desde las capas L, M, N a la capa K respectivamente. Las radiaciones $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$ se conocen como rayos X característicos, debido a que su energía, que corresponde a los niveles de energía de las subcapas internas de los átomos, es única y característica de cada elemento.

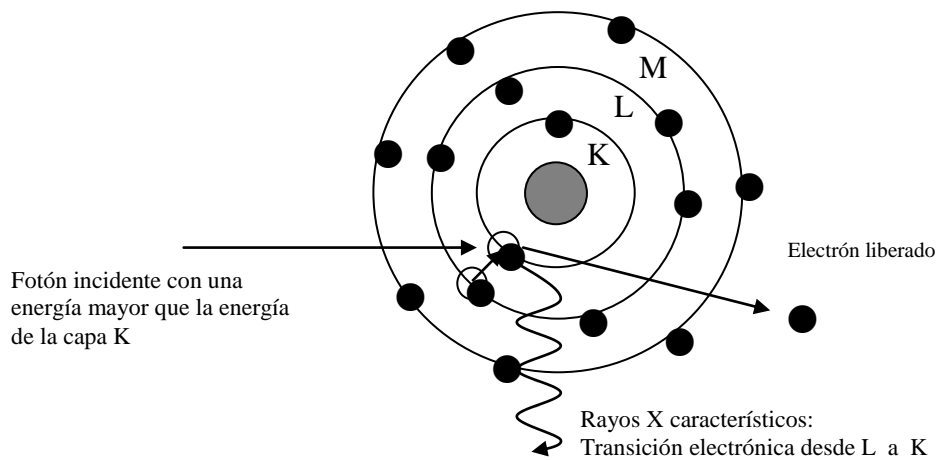


Fig. 1.5. Un fotón incide sobre un átomo blanco provocando una vacante en una de las capas internas; electrones de las capas externas cubren estas vacantes emitiendo un conjunto de fotones de alta frecuencia.

El espectro total de radiación X característica emitido consiste de un espectro de líneas discretas, superpuesto a un continuo, como se ilustra en la figura 1.6 para un caso típico. El continuo se debe a los procesos bremsstrahlung que ocurre cuando el haz de electrones es frenado por la interacción con los núcleos de los átomos blanco; sin embargo, la forma del espectro de líneas de rayos X es una característica propia del tipo particular de átomos que forman el blanco.

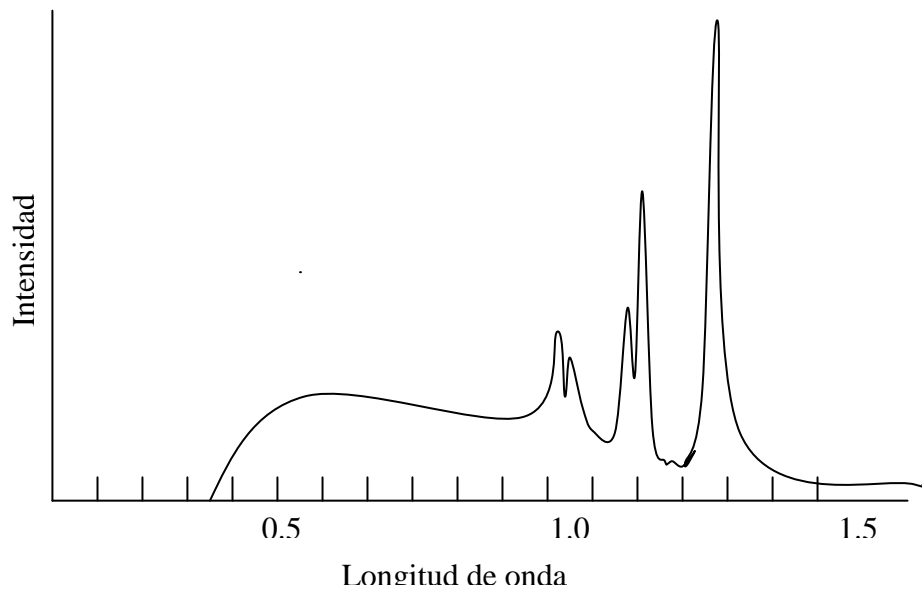


Fig. 1.6. Espectro de rayos X típico. Las líneas son características de los átomos blanco. El continuo aparece debido al bremsstrahlung. Tomado de Eisberg – Resnick. (1989), Física Cuántica.

1.3. INTERACCION DE LOS RAYOS X CON LA MATERIA

El comportamiento dual de la radiación le permite comportarse como onda cuando viaja y como partícula cuando interacciona con la materia. Combinando ambas ideas se puede suponer que los rayos-x están constituidos por pequeños haces o paquetes de ondas conocidos como fotones o cuantos.

Considerando a los rayos X como partículas es posible explicar cinco fenómenos de interacción con la materia: Dispersión clásica, efecto fotoeléctrico, efecto Compton, Producción de pares y fotodesintegración; de los cuales, para este estudio, es de interés para los objetivos del presente trabajo, el efecto fotoeléctrico.

1.3.1 Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico es un fenómeno en el cual un fotón colisiona con un átomo y éste expulsa uno de sus electrones orbitales (Fig. 1.7). En este proceso, toda la energía del fotón $h\nu$ se transfiere al electrón. La energía cinética del electrón expulsado, llamado *fotoelectrón*, es igual a $h\nu - E_B$, donde E_B es la energía de enlace del electrón. Las interacciones de este tipo tienen lugar en las capas K, L, M o N.

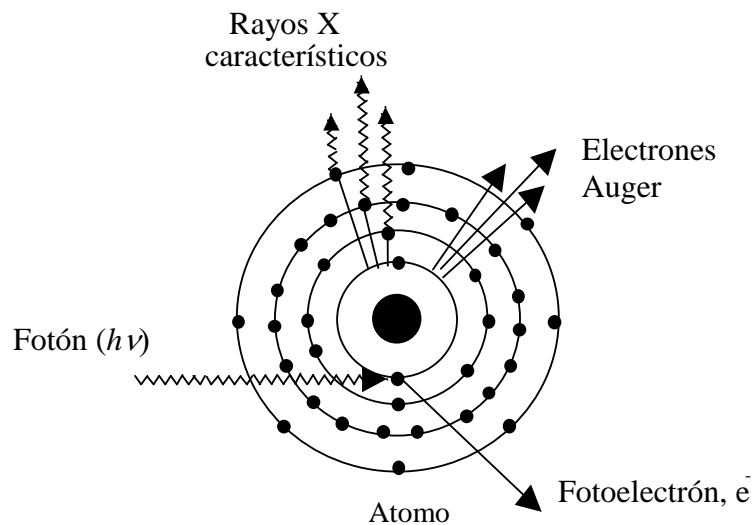


Fig. 1.7. Representación del efecto fotoeléctrico.

Después que el electrón ha sido expulsado del átomo, se crea una vacancia en ese nivel, dejando al átomo a un estado excitado. La vacancia puede llenarse con otro electrón orbital, y cuando esto sucede, la diferencia de energía es emitida en forma de un rayo X característico. Existe además la posibilidad de la emisión de electrones Auger, los cuales son electrones monoenergéticos producidos por la absorción interna de un rayo X característico por el átomo. Puesto que la energía de enlace de un electrón de la capa K de átomos con número atómico bajo, es relativamente baja, la energía de los fotones característicos producidos es tan pequeña que puede considerarse que se absorbe localmente. Para fotones de energías más altas y materiales con número atómico más grande, los fotones característicos emitidos son de alta energía y pueden depositar la energía en una distancia más larga. En tales casos, la absorción de energía local se reduce por la energía emitida como radiación característica, llamada

radiación fluorescente, que se considera de absorción leve.

La probabilidad de la absorción fotoeléctrica depende de la energía de los fotones tal como se muestra en la figura 1.8, donde el coeficiente de atenuación másico fotoeléctrico, τ/ρ , se grafica como una función de la energía del fotón. Los datos mostrados para agua representan un material con número atómico bajo y los del plomo representan un material de número atómico alto. Puesto que en una escala logarítmica, el gráfico para agua es aproximadamente una línea recta con una pendiente de aproximadamente -3 , tenemos la siguiente relación entre

$$\tau/\rho \text{ y la energía del fotón: } \frac{\tau}{\rho} \propto \frac{1}{E^3}$$

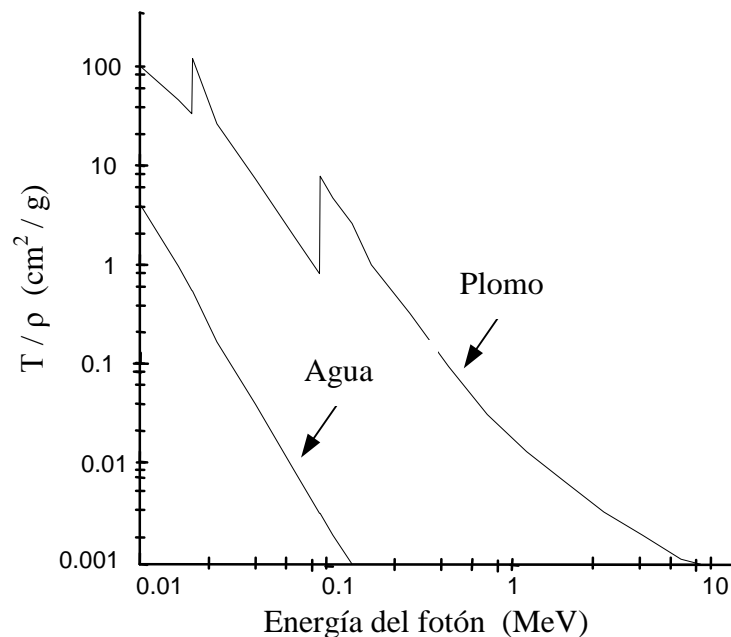


Fig.1.8.- Coeficiente fotoeléctrico de atenuación másico τ/ρ graficado contra la Energía del fotón.

El gráfico para el plomo tiene discontinuidades en aproximadamente 15 y 88 KeV, llamadas *bordes de absorción*, que corresponden a las energías de enlace de las capas L y K. Un fotón con energía menor que 15 KeV no tiene energía suficiente para expulsar un electrón. Así, debajo de 15 KeV, la interacción está limitada a electrones de la capa M o superiores. Cuando el electrón tiene una energía que es justamente igual a la energía de enlace de la capa L, la probabilidad de que se dé la absorción fotoeléctrica es muy alta. Más allá de este punto, si la energía del fotón aumenta, la probabilidad de la atenuación fotoeléctrica disminuye aproximadamente con $1/E^3$ hasta la próxima discontinuidad, la absorción de pico de la capa K.

Para este punto en el gráfico, el fotón tiene 88 KeV de energía que es justamente suficiente para expulsar un electrón de la capa K. Como se ve en la figura 1.8, la probabilidad de absorción en el plomo para esta energía crítica se incrementa dramáticamente, por un factor de aproximadamente 10.

Las discontinuidades o absorción de pico para el agua no se muestra en el gráfico porque la absorción de pico K para agua ocurre para una energía de fotones muy baja (~0,5 KeV).

La probabilidad de interacción fotoeléctrica es inversamente proporcional a la tercera potencia de la energía del fotón y directamente proporcional a la tercera potencia del número atómico del material blanco o absorbente.

La distribución angular (ángulos de dispersión) de los electrones emitidos en procesos fotoeléctricos depende de la energía del fotón. Para un fotón de baja energía, la probabilidad de que el fotoelectrón se emita casi a 90° relativos a la dirección del fotón incidente es alta. Conforme aumenta la energía del fotón, el fotoelectrón se emite a ángulos cada vez menores que 90° pero tendiendo a la dirección del fotón incidente.

CAPITULO 2

FLUORESCENCIA DE RAYOS X COMO TECNICA DE CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES.

La descripción física del fenómeno de la fluorescencia de rayos X, la eficiencia en la producción de éste con relación a los efectos de absorción y reforzamiento, se plantea en este capítulo. Finalmente se explica la fundamentación teórica del Método Emisión-Transmisión aplicado a la fluorescencia del rayos X, que es la técnica que se utilizará en este estudio.

2.1 EL FENÓMENO DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Cuando una molécula absorbe energía, por medio de fotones de radiación electromagnética, esta se ve en la necesidad de reemitir dicha energía para regresar a su estado basal (estado de mínima energía), a este fenómeno se le da el nombre de *Luminiscencia*. La fotoluminiscencia incluye la *Fluorescencia* y la *Fosforescencia*. En la *Fluorescencia*, las transacciones de energía no involucran un cambio en el espín electrónico, mientras que la *fosforescencia* sí, por lo tanto, esta última es mucho más lenta que la *fluorescencia*.

Cuando un átomo es excitado por el espectro discreto de una fuente radioisotópica, el átomo excitado (ionizado) por la emisión de un electrón de cualquiera de sus niveles más internos queda en una situación inestable. El regreso a su estado de equilibrio se realiza mediante un salto de un electrón situado en un nivel energético superior hacia el “hueco” o vacante dejada por el electrón dispersado. A su vez ésta vacante es ocupada por otro electrón de una capa superior, y así sucesivamente; este proceso se realiza en tan solo 10^{-8} segundos y se denomina *fluorescencia de rayos X*. En cada una de las transiciones el electrón que llena la vacante pierde parte de su energía, la cual es emitida fuera del átomo en forma de fotones de rayos X característicos o de electrones Auger (se hablará del efecto Auger en la siguiente sección). Hay varias formas de producir dicha vacante, una de ellas es por medio de rayos X (rayos primarios) de energía igual o mayor a la energía de enlace de los electrones, se obtienen así los rayos x de fluorescencia (rayos x secundarios). Los rayos x primarios, también, pueden ser producidos con fuentes isotópicas como (Fe-55, Cd-109, Am-241 y Co-60). Los rayos x fluorescentes son característicos de cada

elemento y se clasifican dependiendo de las transiciones de los electrones, así si la vacante se produce en el nivel K (primer nivel interno) se obtiene la radiación K_{α} (cuando la transición es del orbital L) y K_{β} (transición del orbital M). Cuando la vacante se produce en el orbital L, se obtienen las líneas (L_{α} , L_{β} , L_{γ}) siguiendo transiciones de orbitales superiores.³

2.1.1 Efecto Auger

Cuando por efecto fotoeléctrico se produce una vacante en una de las capas electrónicas más internas, un electrón de la capas superiores llenará el “hueco” producido, emitiendo un fotón X, el cual tiene cierta probabilidad de ser captado por un electrón de las capas electrónicas externas, expulsándolo con una energía cinética aproximadamente igual a la del fotón X. Este último electrón es conocido como electrón Auger (figura 1.7).

La emisión de electrones Auger puede ocurrir solamente si la energía liberada (fotón X) por la transición del electrón de una capa a otra más interna es mayor que la correspondiente a la de la posición del electrón emitido.

Para que ocurra la liberación de un electrón de la capa L como electrón Auger, se debe cumplir que la energía liberada en la transición ($E_k - E_l$), sea mayor que la del electrón de ligado en su posición E_l , es decir:

$$E_k - E_l > E_l \quad (2.1)$$

Donde E_k y E_l son las energías de enlace para las respectivas capas K y L. La energía del electrón Auger sería entonces:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_k - E_l) - E_l \\ \Delta E &= E_k - 2E_l \end{aligned} \quad (2.2)$$

³ Tomado de Análisis Multielemental por Proceso Computarizado en Fluorescencia de Rayos X. Alfonso Salazar; Luz María Moya. San José Costa Rica. 1996.

2.2. EFICIENCIA DE LA PRODUCCIÓN DE RAYOS X DE FLUORESCENCIA

Una consecuencia importante del efecto Auger, es que el número total de rayos x característicos emitidos es menor que el número de átomos excitados, ya que cierto número de éstos emiten electrones Auger. Se llama eficiencia de producción de fluorescencia (W) a la relación entre el número de fotones de radiación fluorescente de una serie dada (por ejemplo, la K) emitidos y el número de electrones excitados en esa capa.

$$W_K = N_{fK} / N_K \quad (2.3)$$

Donde: N_{fK} es el número de fotones de radiación K fluorescente

N_K es el número de electrónes excitados en la capa K

El valor de W (menor que la unidad) decrece marcadamente con el número atómico Z , ya que la probabilidad de producirse el efecto Auger se hace mayor.

2.2.1 Intensidad de la Radiación Fluorescente

La intensidad o flujo de fotones fluorescentes es el número de éstos emitidos por la muestra en la unidad de tiempo. Para una muestra determinada dicha intensidad depende de una serie de factores entre los cuales, los más importantes son los siguientes:

I_0 : El número de fotones primarios incidentes en la superficie de la muestra, en la unidad de tiempo.

μ : La eficiencia de excitación de los componentes de la muestra según sus respectivos coeficientes de absorción másicos.

W : La eficiencia de la producción de fluorescencia de los componentes excitados.

ρ : La densidad superficial de la muestra (g/cm^2).

μ_x : La auto absorción de las radiaciones secundarias (fluorescentes) en la propia muestra, según los respectivos coeficientes de absorción másicos de los componentes de la muestra para dicha energía;

W_i : El contenido en la muestra de los componentes excitados, expresado generalmente en peso porcentual.

Teniendo en cuenta estos factores y la interacción geométrica Fig. 2.1, se obtiene la siguiente expresión:

$$I_f = \{K C_A / a (1 - C_A) + b C_A\} \{1 - \exp - [a (1 - C_A) + b C_A] \rho\} \quad (2.4)$$

Donde:

$$K = (I_o / 4 d^2) W_k^A \tau_{ok}^A P_i^A \quad (2.5)$$

Y

$$a = \mu_o^m / \text{sen } \Phi + \mu_f^m / \text{sen } \psi \quad (2.6)$$

$$b = \mu_o^A / \text{sen } \Phi + \mu_f^A / \text{sen } \psi \quad (2.7)$$

Donde:

C_A es la concentración (contenido) del elemento en la muestra

d es la distancia muestra – detector

W_k^A es la eficiencia de producción de fluorescencia del elemento A,

τ_{ok}^A es el coeficiente de absorción másico del foto efecto para la energía de la radiación primaria del elemento para la capa K

P_i^A es la probabilidad de emisión de la línea i de la serie K del elemento A

μ_o^m y μ_f^m son los coeficientes de absorción másicos promedios para las radiaciones primarias y fluorescentes, respectivamente de la matriz (el resto de los elementos presentes en la muestra excepto A)

Φ y ψ son los ángulos de incidencia y de salida, de la radiación de excitación y de despegue de la radiación fluorescente respectivamente.

μ_o^A y μ_f^A son los coeficientes de absorción másicos del elemento A para las radiaciones primarias y fluorescentes respectivamente

K es un coeficiente de proporcionalidad que depende en su totalidad de los parámetros de la geometría de medición y de la eficiencia de detección.

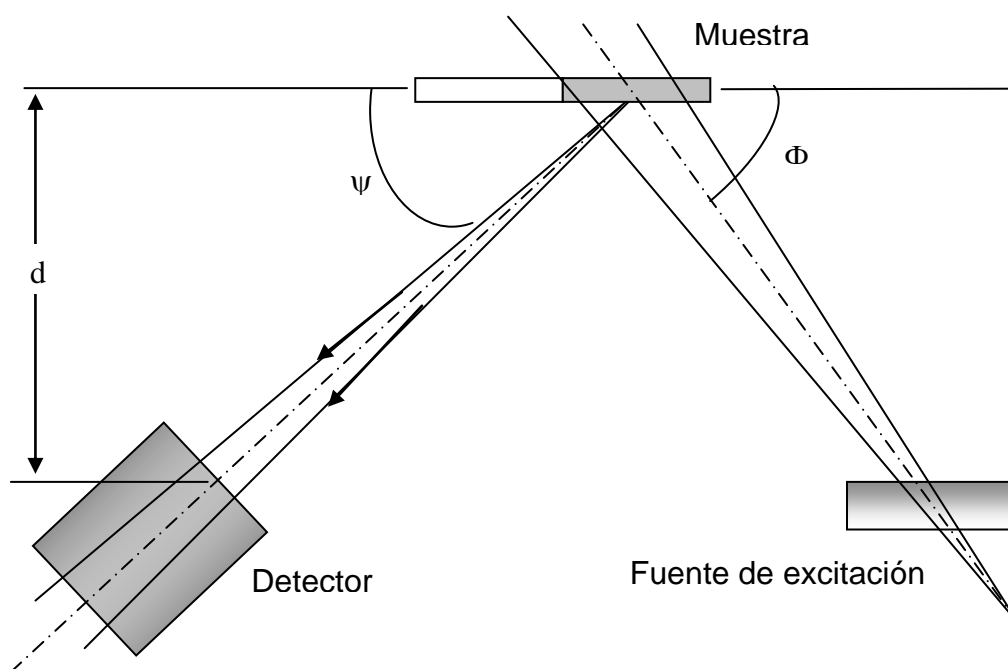


Fig. 2.1.- Geometría para la desviación de la intensidad de fluorescencia primaria.

2.3. EFECTOS DE ABSORCIÓN Y REFOZAMIENTO DE LA RADIACIÓN DE FLUORESCENCIA.

La intensidad de la radiación característica proveniente de la muestra analizada no es función únicamente del contenido del elemento en análisis, sino también de los diferentes elementos contenidos en la muestra.

Para una muestra de grosor “infinito” (muestra que no es transparente a la radiación), la intensidad de la radiación fluorescente N_f viene dada por:

$$N_f = K N_o W_k^A \tau_{ok}^A C_A / \Sigma (\mu_o + \mu_f)_i C_i \quad (2.8)$$

Donde: N_f es la intensidad de la radiación fluorescente expresada en pulsos registrados en el detector (pulsos / segundos) correspondiente al elemento en análisis A.

N_o es la intensidad de la radiación primaria (pulsos / seg)

$\Sigma (\mu_o + \mu_f)_i$ es la suma de los coeficientes de absorción másicos para las

radiaciones primarias y fluorescentes de los elementos i de la muestra.

Es el término a través del cual se mide el efecto de la muestra.

C_i es la concentración (contenido) del elemento i en la muestra.

Este fenómeno se denomina *efecto de matriz* (efecto debido a la composición químico-física de la muestra, exceptuando el elemento de interés) y se puede dividir en efectos de absorción y de ampliación o reforzamiento.

2.3.1 Efectos de Absorción.

Estos son debidos a la absorción de las radiaciones primarias y secundarias que provocan como resultado la disminución de la intensidad de la radiación característica del elemento en análisis, y tiene lugar cuando:

- Los elementos de la matriz, es decir, elementos presentes en la muestra que no son de nuestro interés, absorben las radiaciones primarias (efecto de absorción primaria) de acuerdo con sus respectivos coeficientes de absorción másicos para dicha radiación, pudiendo ser mayores o menores que los del elemento analizado.
- Los elementos de la matriz absorben la radiación secundaria característica del elemento en análisis (efecto de absorción de radiación secundaria) la cual puede ser muy importante para altos contenidos del elemento analizado.

2.3.2 Efectos de Reforzamiento o de Ampliación.

Los elementos de la matriz pueden ser excitados por la radiación primaria y emitir sus radiaciones características, las cuales, si su energía es superior a la del borde de absorción del elemento en análisis, pueden a su vez provocar una excitación adicional del mismo. A esto se le llama efecto de *reforzamiento*.

Este efecto tiene lugar si:

- La muestra contiene además del elemento de interés (A), un elemento B de número atómico superior ($Z_b > Z_a$).
- La energía de la radiación primaria es superior a la energía del borde de absorción del elemento B.
- La energía de la radiación característica de B es superior a la del borde de absorción del elemento de interés (A).

Cuando se da éste fenómeno no sólo son excitados los átomos del elemento A sino también los del elemento B; se produce la excitación y la consiguiente emisión característica de A y de B, la radiación característica del elemento de interés es reforzada por la radiación característica de el elemento B.

La intensidad (I_f) de la radiación característica del elemento A (elemento de interés) y el reforzamiento provocado en él por el elemento B viene dada por:

$$I_f^A = K_A \tau_{ok}^A C_A [1 + b P_k^B \tau_{Bk}^A / \tau_{ok}^A C_B L_{AB} (E)] \quad (2.9)$$

$$L_{AB} (E) = \text{Sen } \Phi / \mu_o^m (1 + \mu_o^m / \mu_o^B \text{ Sen } \Phi) + (1 + \mu_o^A / \mu_o^B \text{ Sen } \Psi) \quad (2.10)$$

$$.b = \tau_{ok} (s_k - 1) w_k^B / s_k$$

Donde:

$L_{AB} (E)$ es una función que depende de la geometría del arreglo experimental.

I_f^A es el flujo de radiación característica del elemento en análisis (A) y el reforzamiento provocado por el elemento B.

K_A Coeficiente de proporcionalidad que depende en su totalidad de los parámetros de la geometría de medición y de la eficiencia de detección.

τ_{ok}^A es el coeficiente de absorción másico del fotoefecto para la energía de la radiación primaria del elemento A para la capa K.

C_A es la concentración del elemento A en la muestra

P_k^B Probabilidad de emisión de la capa K del elemento B.

τ_{Bk}^A : es el coeficiente de absorción másico del fotoefecto del elemento A para la energía de la radiación característica de B.

C_B es la concentración del elemento B en la muestra.

μ_o^m coeficiente de absorción másico promedio para la radiación primaria de la matriz (todos los elementos presentes en la muestra excepto A)

μ_o^A y μ_o^B son los coeficientes de absorción másicos para las radiaciones primarias de los elementos A y B

Φ y Ψ son los ángulos de incidencia y salida, de la radiación de excitación y de despegue de la radiación fluorescente respectivamente.

w_k^B es la eficiencia de producción de fluorescencia del elemento B.

El efecto de reforzamiento de B sobre A produce un aumento de la intensidad de la radiación característica de A.

2.4. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DEL MÉTODO EMISIÓN – TRANSMISIÓN APLICADO A LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Las muestras ambientales típicas están representadas por especímenes como suelos, agua, sedimentos, tejidos animales y vegetales, residuos industriales, etc.; antes o después de algún tratamiento.

El análisis por fluorescencia de rayos X (XRFA) es una técnica analítica muy adecuada para el análisis de las muestras ambientales mencionadas anteriormente. Esta técnica posee las siguientes ventajas:

- La preparación de la muestra es muy simple, básicamente se requiere homogeneidad.
- Análisis de todos los elementos que poseen números atómicos mayores que el del Aluminio.
- Límites de detección más bajos para elementos pesados, en el rango de unos pocas partes por millón (ppm).
- Los procedimientos analíticos son bastante simples y automatizados.
- Costo relativamente bajo del instrumental basado en la excitación con fuentes radioisotópicas.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X presenta una dependencia no lineal de la intensidad de las líneas espectrales con relación a su respectiva concentración. Esto se debe principalmente a la *auto-absorción* de la radiación de excitación y de la radiación característica (fluorescente) dentro de la muestra, debido a la matriz de la misma. Cuanto más profundas estén las capas de la muestra que son excitadas por el bastante atenuado rayo de excitación; mayor es la absorción que experimenta la radiación emitida por los

elementos presentes en la muestra antes de alcanzar la superficie de la misma y escapar hacia el detector de radiación.

Otro factor responsable de la no linealidad es el fenómeno de *ampliación* el cual consiste en una excitación adicional producida por la misma radiación fluorescente (característica), la cual cuando después de producida, atraviesa la muestra pudiendo excitar otros elementos, contribuyendo así en adición a la radiación primaria (de excitación) de este elemento.

La relación básica entre la intensidad de la fluorescencia medida de un elemento y la respectiva concentración de este elemento presente dentro de la muestra se puede representar de la siguiente forma:

$$I_i = S_i \cdot C_i \cdot T_i(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) \cdot H_i(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) \quad (2.11)$$

Donde S_i es la sensibilidad, que depende de constantes físicas (geometría experimental), las cuales determinan la excitación y desexcitación de los átomos de la muestra; T_i y H_i son factores de corrección de absorción y ampliación respectivamente, los cuales en general dependen de la composición de la muestra. Solamente para el caso de excitación monocromática se considera la sensibilidad (S_i), la absorción (T_i) y la ampliación (H_i) como factores separados en la expresión para la intensidad medida.

El producto ($S_i \cdot T_i \cdot H_i$) es nominalmente equivalente a la pendiente de la curva de Intensidad fluorescente vrs. concentración para un elemento en particular. Esta pendiente no es constante y depende de la composición de la muestra, esta es la razón por la cual se dice que existe una no linealidad entre la intensidad de la línea espectral y su respectiva concentración.³

El método emisión-transmisión es un método experimental cuantitativo que permite a través de un programa computacional y las respectivas iteraciones sucesivas, determinar en forma directa la matriz residual, los coeficientes de absorción, intensidades y todos los parámetros necesarios para determinar las concentraciones de los elementos químicos presentes en la muestra analizada. En una muestra, se le llama *matriz residual o matriz oscura* al conjunto de elementos de muy bajo número atómico que están presentes en ella y los cuales no contribuyen con ninguna línea espectral característica dentro del espectro

³ Tomado de Quantitative Analysis in x-ray Fluorescence Spectroscopy. P. Kump. Slovenia.

obtenido. Esta parte de la matriz que usualmente, en muestras medioambientales representa más del 50% de la muestra,

y junto con todos los elementos medidos que se identifican por sus líneas espectrales forma *la matriz total* de la muestra. Para obtener la matriz residual, se mide la absorción de la radiación fluorescente y la excitación realizada por la muestra que está bajo análisis, obteniendo de esta manera la absorción de la matriz total, y en forma gradual a través de procedimientos iterativos, se determina la absorción de *la matriz residual*, evaluada como la diferencia entre la absorción de la matriz total de la muestra y la absorción de los elementos medidos en la misma. Este método es aplicado al análisis del contenido elemental de muestras ambientales de espesor intermedio en fluorescencia de rayos X.

Para utilizar este método, la muestra bajo análisis debe ser transparente a la radiación proveniente de un blanco que es colocado sobre ella y el cual es excitado por la radiación que atraviesa la muestra antes de alcanzarlo. Esta radiación de excitación puede provenir de una fuente isotópica anular o de un blanco secundario cuando se excita con un tubo de rayos X. Si la muestra no es transparente, la medición de la absorción es prácticamente imposible.

CAPITULO 3

METODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explica el proceso experimental seguido en este trabajo. Se describe el proceso de recolección de las muestras en las diferentes zonas de estudio y se explica también la forma como se prepararon para poder ser analizadas.

3.1 RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

SUELOS.

Para la recolección de muestras de suelos, se realizó un muestreo a granel (la muestra es una pequeña parte de la población) siguiendo los pasos:

- Se dividió la zona de interés en lotes de acuerdo a homogeneidad, textura, color, pendiente del terreno y tipo de sombra.
- La toma de muestras se realizó de forma aleatoria.
- La muestra se tomó a una profundidad de 0 a 20 cm
- El suelo extraído de cada sitio se depositó directamente en una bolsa plástica y se asignó un código para cada muestra.

HORTALIZAS.

Para la recolección de las muestras de hortalizas se realizó un muestreo en forma aleatoria, tomando en cuenta que fuera la mayor variedad de hortalizas y que todos los cultivos estuvieran bajo las mismas condiciones climatológicas, es decir, temperatura, humedad, pendiente del terreno donde están los cultivos, etc.

Se recolectaron muestras de las siguientes hortalizas: mora, rábano, ayote, pepino, pipián, repollo y berenjena (nombres comunes).

3.1.1 Obtención de muestras del Río Las Cañas.

Se tomaron muestras de tres zonas: Apopa, Tonacatepeque y Bosques del Río. De cada zona se colectaron seis muestras de suelo. De la zona de Tonacatepeque se tomó muestras de hortalizas como: ayote, rábano y mora. (Ver figura 3.1)

Las muestras colectadas se codificaron de la siguiente manera:

A: Representa el punto de muestreo en la zona de Apopa

B: Representa el punto de muestreo en la zona de Tonacatepeque

C: Representa el punto de muestreo en la zona de Bosques del Río

Los espectros colectados de suelos de la zona A tienen la siguiente codificación:

1 A 1Cd 2 A 2Cd

1 A 2Cd 3 A 1Cd

2 A 1Cd 3 A 2Cd

Esta codificación representa el punto donde fue tomada la muestra y la fuente de excitación que se utilizó para la colección del espectro (Cd: Cadmio y Fe: Hierro). Las demás zonas tienen similar codificación.

Para las muestras de hortalizas, se le asignó su nombre respectivo y la fuente de colección (como por ejemplo RABANOCd), la preparación de estas muestras se explica en la sección 3.2).

3.1.2 Obtención de muestras del Río Sucio

El río Sucio es uno de los principales recursos hídricos que se utilizan para la irrigación de los cultivos del Valle de Zapotitán. La figura 3.1 muestra la ubicación de la zona del río que se ha muestreado.

Las muestras de suelos y vegetales se recolectaron de los terrenos ubicados en el lugar conocido como *los tres puentes* al norte del valle de Zapotitán; esto es, debido a que es en este sector donde se utiliza el agua de este río para regar los cultivos de hortalizas (ver anexo II). Las muestras se tomaron de acuerdo al procedimiento explicado anteriormente.

Se tomaron ocho muestras de suelo y tres muestras de repollo, berenjena, pipián y pepino respectivamente; colectando un total de 120 espectros, utilizando fuentes de Cadmio (Cd) y Hierro (Fe).

Los espectros colectados fueron codificados de la siguiente manera:

1sueloCd 8sueloCd

1sueloFe 8sueloFe

El código representa el número correspondiente a la muestra, el tipo de muestra y la fuente de con que se colectó el espectro.

Para las muestras de hortalizas, se le asignó su nombre respectivo y la fuente de colección (como por ejemplo 1RepoCd, etc.)

3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de muestras sólidas para el análisis de Fluorescencia de Rayos X (AFRX) consistió en secar la muestra en un horno de laboratorio (Horno Fisher Scientific) a una temperatura promedio de 110 °C durante 5 horas para muestras de suelos y 8 horas para vegetales, posteriormente se pulverizó la muestra u homogenizó con la ayuda de un tamiz (colador fino) No 140 de 150 Mesh (unidad estándar de abertura). Cuando la muestra había sido pulverizada correctamente se procedió a medir 1.7 g de cada muestra para comprimirla en forma de pastilla en una prensa hidráulica, aplicando una presión de 200 kg/cm² durante un tiempo de 7 minutos. Una vez elaborada la pastilla de un espesor de 3 mm y de diámetro 2.46 cm se colectaron los espectros de cada una para ser analizadas.



Fig. 3.1.- Ubicación geográfica de las zonas de muestreo. El círculo **A** muestra la del río Sucusi y el **B** la del río Las Cañas. Mapa tomado del Instituto Geográfico Nacional Ingeniero Pablo Arnoldo Guzmán. 1984

CAPITULO 4

ANÁLISIS DE MUESTRAS

En este capítulo se describe el arreglo experimental utilizado para el análisis de las muestras, así como también se explica el proceso para dicho análisis, posteriormente se incluyen los espectros más representativos obtenidos.

4.1. ARREGLO EXPERIMENTAL

Preparadas las muestras en forma de pastillas las cuales debían tener un espesor intermedio, se colectó el espectro de cada una, con el arreglo experimental de la Figura 4.1. Se hicieron las colecciones de espectros utilizando como fuentes de excitación Cadmio y Hierro; colectando tres espectros de cada pastilla con cada una de las fuentes radiactivas (Cd y Fe) para tener una mejor estadística en el cálculo de concentraciones. El arreglo experimental que se utilizó consiste en la cadena espectroscópica conformada por un detector de Silicio Litio Si(Li) y toda la electrónica asociada.

Para el análisis de las muestras se utilizó el programa QXAS (Quantitative X-rays Analysis System) que contiene componentes que realizan diferentes tratamientos a los espectros obtenidos con el analizador multicanal (MCA) del tipo add-on-card, constituido por una tarjeta multicanal incorporada a una computadora personal IBM compatible; la versión de la tarjeta multicanal utilizada es la APTEC 3 (Programa de Adquisición de datos del Multicanal).

Los espectros colectados están formados por intervalos de longitud de onda o de energías en el eje X, los cuales son identificados simplemente como canales, y en el eje Y se representa el número de cuentas o eventos registrados en la unidad de tiempo "t". Los picos formados en un determinado canal son característicos de un elemento presente en la muestra. Algunos de los espectros colectados se presentan en el anexo I.

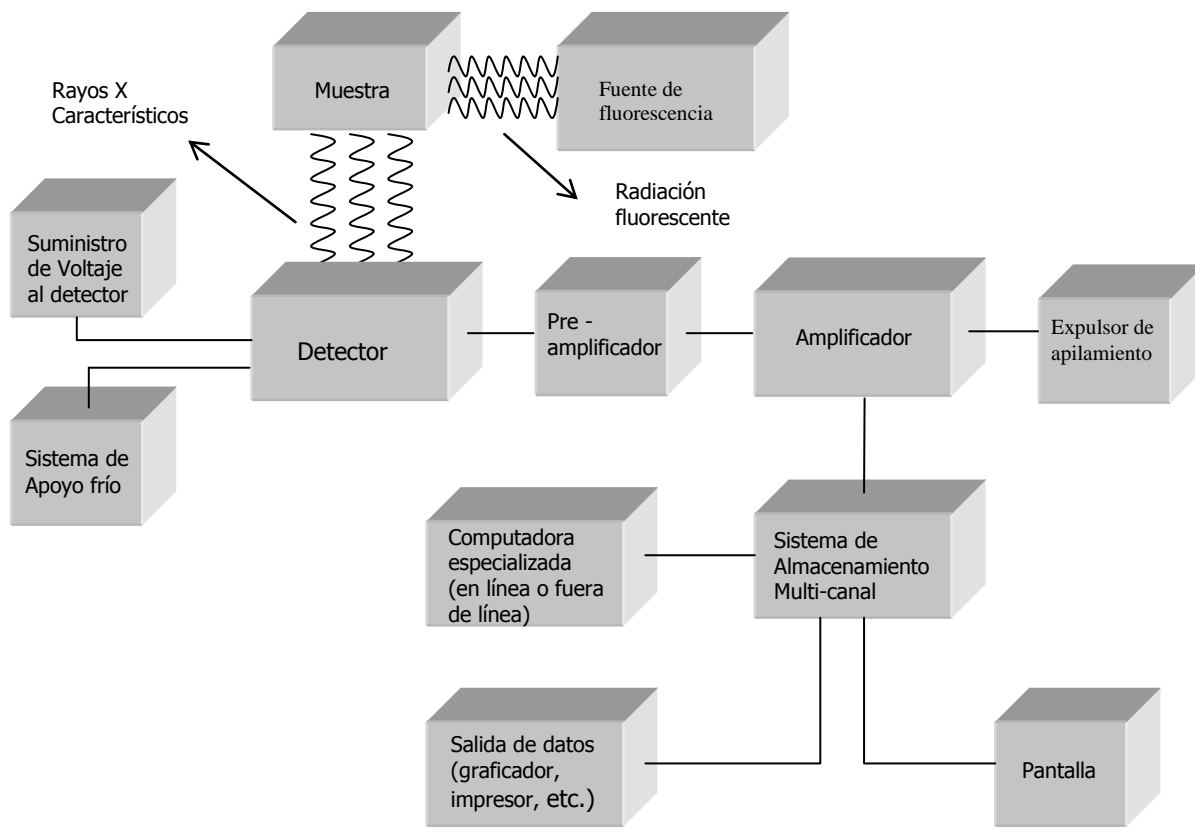


Fig. 4.1. Diagrama en bloques del montaje experimental para fluorescencia de rayos X.

4.2. METODO DE ANÁLISIS DE MUESTRAS

En términos generales, para el estudio correspondiente a las muestras, se colectaron los espectros de cada muestra formado por el MCA (Multichannel Analyzer Card). Algunos de estos espectros se muestran en las figuras 4.2. a) y 4.2 b).

Los espectros colectados se analizaron usando el programa AXIL, que es parte del programa Quantitative X-ray Análisis System (QXAS) desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para cuantificar concentraciones en muestras que han sido analizadas utilizando fluorescencia de Rayos-X.

Un primer paso en el análisis consiste en la identificación de los elementos presentes en la muestra, por medio del espectro colectado e identificando las energías de cada pico del espectro utilizando la tabla de energías k_{α} y k_{β} . (Ver anexo III).

El programa AXIL genera un archivo con la extensión ASR el cual contiene los resultados de los cálculos de área de cada elemento presente en el espectro bajo análisis; este resultado es posteriormente utilizado en el cálculo de concentraciones. A continuación se presentan algunos espectros representativos de muestras de suelos y hortalizas.

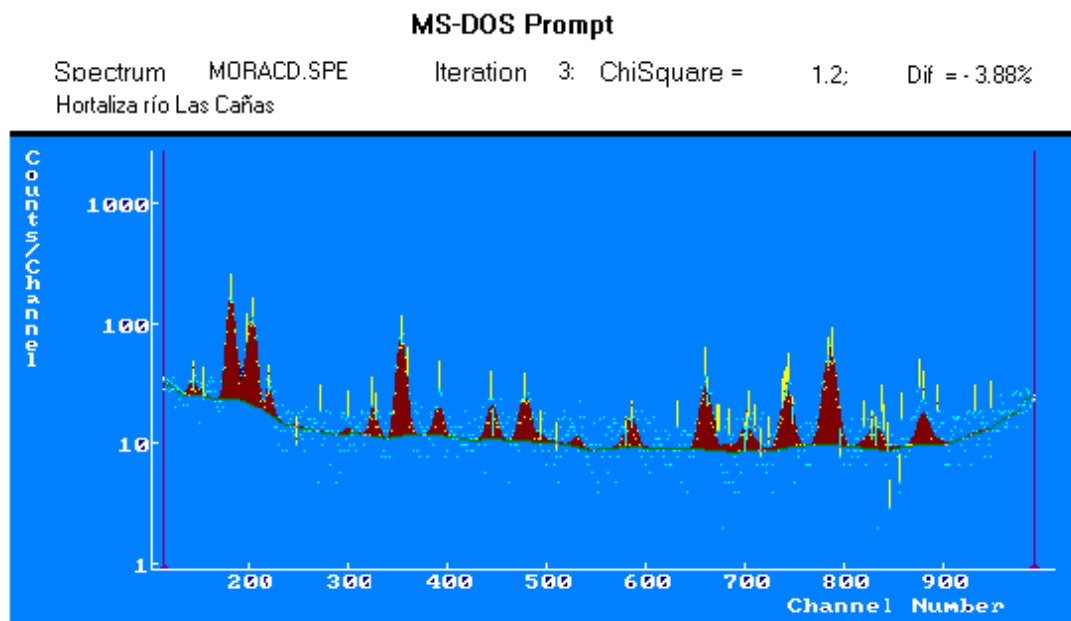
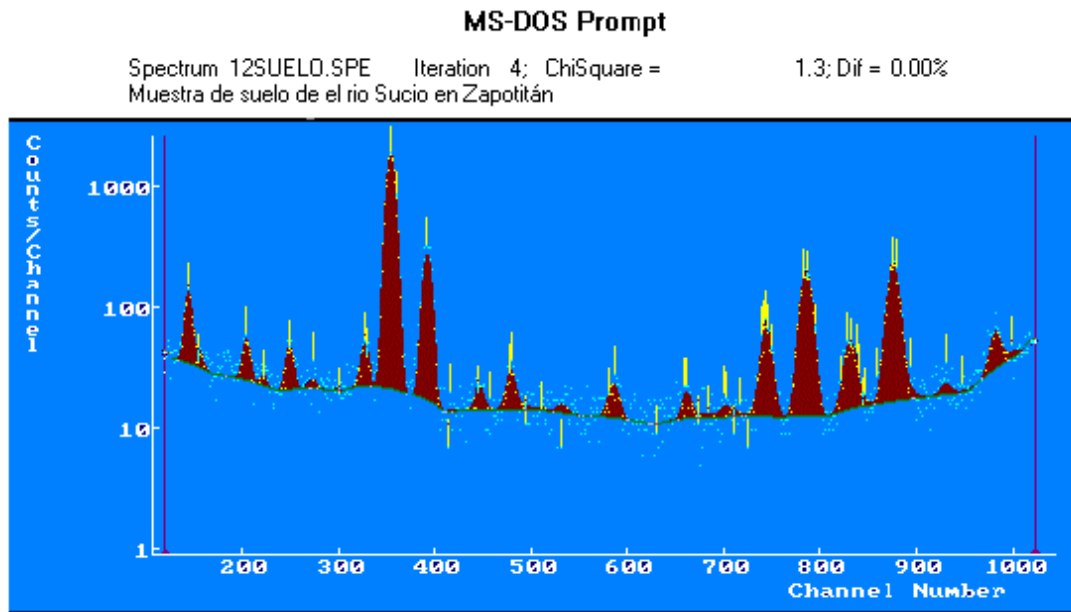


Fig. 4.2. Espectro obtenido según el arreglo experimental de la figura 4.1. (a) Muestra de suelo de zona de cultivo del río Sucio. (b) Muestra de mora tomada de la rivera del río Las Cañas.

4.3 LOS SUELOS Y LAS PLANTAS.

4.3.1 Absorción de Nutrientes por Tejidos Vegetales.

Numerosos factores inherentes al medio, suelo y clima, influyen sobre el mayor o menor grado de asimilación de nutrientes por las plantas. Dada la relación tan estrecha entre el suelo y la planta, la absorción por la planta de un determinado elemento presente en el suelo no depende sólo de su contenido asimilable, sino también de otras características físicas y químicas del suelo, tales como la textura, estructura, acidez, capacidad de cambio, temperatura, humedad, etc.

Las plantas pueden tener hasta 60 elementos, de los cuales 16 se consideran esenciales para su normal crecimiento y reproducción, de tal forma que cuando alguno de ellos falta la planta no puede completar su ciclo vegetativo. Los elementos esenciales son: carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, azufre, magnesio, hierro, boro, manganeso, cobre, zinc, molibdeno y cloro.

De los dieciséis elementos los tres primeros son suministrados esencialmente por el aire y el agua, mientras que los trece elementos restantes son suministrados por el suelo. Los elementos suministrados por el suelo se clasifican en macro elementos y micro elementos, según sea la necesidad de las plantas en absorberlos. Dentro de los macro elementos están los elementos primarios: el *nitrógeno*, el *fósforo* y el *potasio*; los elementos secundarios son: el *calcio*, el *azufre* y el *magnesio*; todos estos elementos la planta los necesita en grandes cantidades.

Los micro elementos esenciales para las plantas son: *boro*, *hierro*, *manganeso*, *cobre*, *zinc*, *molibdeno* y *cloro*. Las plantas necesitan estos elementos en pequeñas cantidades.

Las plantas absorben los nutrientes del suelo por medio de los numerosos pelos radicales que poseen las raíces jóvenes, estas segregan sustancias ácidas que contribuyen a solubilizar los compuestos presentes en el suelo. Cuando el suelo contiene una cantidad excesiva de elementos esenciales (micro elementos) y elementos no necesarios para completar el ciclo vegetativo de las plantas se puede tener el caso de plantas con niveles tóxicos.⁴

⁴ Tomado de El Suelo y Los Fertilizantes. José Luis Fuentes Yagüe. Madrid. 1994.

4.3.2 La Química de los Suelos.

Los suelos se consideran como sistemas biogeoquímicos multicomponentes y abiertos, que contienen sólidos líquidos y gases. Siendo sistemas abiertos, están sometidos a los flujos de masa y energía con la atmósfera, la biosfera y la hidrosfera, y su composición es espacialmente muy variable y también cambia con el tiempo. Los suelos están constituidos de tres fases de sólidos, líquidos y gases (incluyendo el aire y el vapor de agua). La composición de cada fase depende del clima, contenido de humedad, de la proximidad a la superficie y de un conjunto de otros factores. Los suelos a demás pueden ser orgánicos e inorgánicos, aunque generalmente es una combinación de ambos.

La tabla 4.1 indica los elementos esenciales presentes en la tierra. Se ve que en las tierras los diez elementos más abundantes son: $O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg > Ti$.

Los elementos presentes en el suelo pueden estar bien en forma sólida, líquida o gaseosa. En general, los suelos son especialmente no homogéneos y cambian su estructura con el tiempo a través de la meteorización, las actividades biológicas y el movimiento del agua.

Tabla 4.1 Contenido medio elemental en mg / Kg en el suelo. Tomada de Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Gerard Kiely. España 1999.

Elemento	CONC.	Elemento	CONC.	Elemento	CONC.	Elemento	CONC.
Li	24	Cl	100	Ga	17	Sn	1.3
Be	0.92	K	15000	Ge	1.2	Sb	0.66
B	33	Ca	24000	As	7.2	I	1.2
C	25000	Sc	8.9	Se	0.39	Cs	4
Ni	2000	Ti	2900	Br	0.85	Ba	580
O	490000	V	80	Rb	67	La	37
F	950	Cr	54	Sr	240	Hg	0.09
Na	12000	Mn	550	Y	25	Pb	19
Mg	9000	Fe	26000	Zr	230	Nd	46
Al	72000	Co	9.1	Nb	11	Th	9.4
Si	310000	Ni	19	Mo	0.97	U	2.7
P	430	Cu	25	Ag	0.05		
S	1600	Zn	60	Cd	0.35		

CAPITULO 5

RESULTADOS.

A continuación se presentan los resultados del análisis. Para el área de influencia del Río Sucio se analizaron muestras de la zona de Zapotitán; mientras que para el Río Las Cañas se tomaron muestras de tres zonas: Apopa, Bosques del Río y Tonacatepeque.

En Zapotitan, además de tomar muestras de suelo, se tomaron muestras de hortalizas: repollo, berenjena, pipián y pepino. En las zonas de Apopa y Bosques del Río solamente se colectó muestras de suelo; mientras que en la zona de Tonacatepeque se colectaron muestras de suelo y las siguientes hortalizas, mora, rábano y ayote.

Para realizar el análisis, las muestras fueron excitadas con dos fuentes de rayos X, una de Cd – 109 y la otra de Fe – 55, según el procedimiento descrito en capítulo 4.

5.1 MUESTRAS DE SUELO Y HORTALIZAS IRRIGADAS CON AGUAS DEL RÍO SUCIO EN LA ZONA DE ZAPOTITAN

La técnica de análisis permite identificar todos aquellos elementos cuyo número atómico es menor o igual al número atómico de la fuente de excitación utilizada. Esto hace que se identifiquen muchos de los componentes naturales presentes en los suelos y tejidos vegetales. En las muestras de suelos se observan altas concentraciones de algunos macro elementos tales como Cl, Al, Si, P, K, y Fe que son elementos necesarios para el desarrollo de las plantas. Sin embargo la atención se ha puesto en detectar la presencia de metales pesados como el plomo, cromo, zinc, cobre y níquel entre otros que son elementos restringidos por normas internacionales, por su potencial daño a la salud, y que aparecen en concentraciones mayores a las permisibles.

En las muestras de hortalizas también se observa la presencia de elementos que son necesarios para su desarrollo. Unos son suministrados por el agua y el aire, y otros son suministrados por el suelo. De nuevo la atención se centró en la presencia de elementos pesados restringidos por organismos internacionales que protegen la salud.

No obstante que el Aluminio y el Bromo no se consideran como metales pesados, cuando se encuentran en altas concentraciones son nocivos para la salud. Por esta razón, se incluyen en el análisis.

5.1.1 MUESTRAS DE SUELO. ZAPOTITÁN.

Para el análisis comparativo entre los valores encontrados y los permitidos por la normativa internacional, se han tomado como referencia a Gerard Kiely, 1999, para las muestras de suelo; y el CODEES ALIMENTARIUS, 1992, para la concentración permitida de algunos elementos en muestras de hortalizas.

El gráfico de la figura 5.1 muestra la concentración promedio (en mg/kg) de elementos *pesados* de ocho muestras de suelo, presentados en una escala logarítmica. Estas concentraciones son comparadas con las de elementos en un suelo típico. Puede verse que la concentración de elementos nocivos a la salud como el Pb, Cr, Cu, entre otros; se encuentran en concentraciones relativamente altas que sobrepasan las concentraciones límites permitidos por la FAO / OMS.

Los demás elementos encontrados como el Al, Ti, Ni, Rb, Sr, Y y Zr no superan a la concentración normal en un suelo típico.

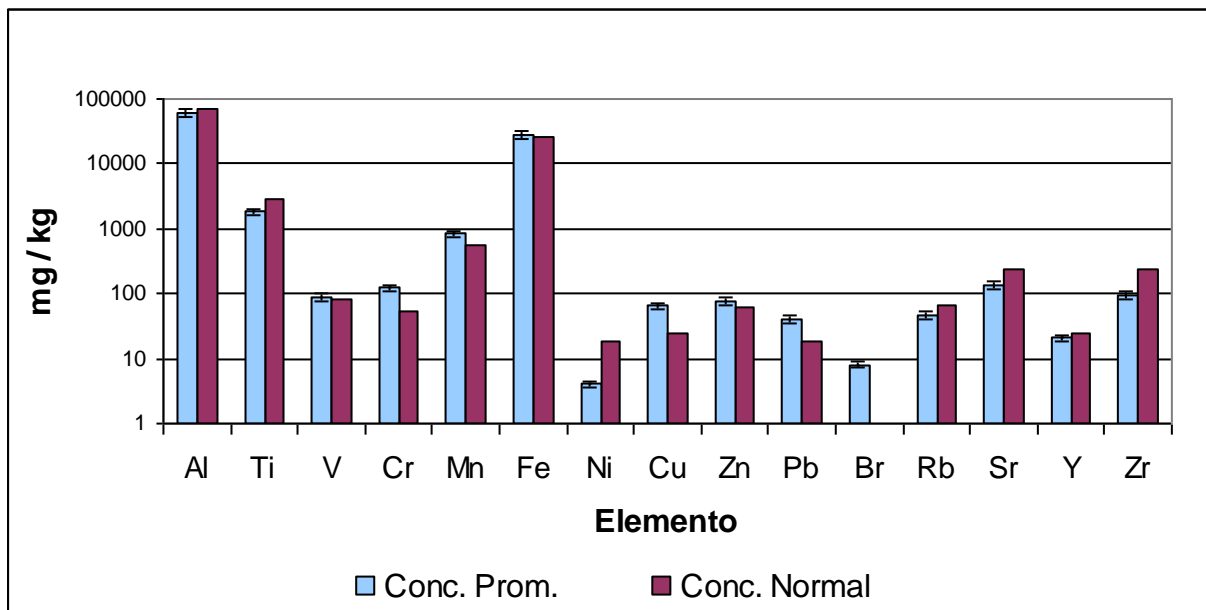


Fig. 5.1. Concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Zapotitán, comparada con valores en una muestra de suelo típica (Kiely, 1999).

5.1.2 MUESTRAS DE HORTALIZAS. ZAPOTITÁN.

Muestras de Repollo

La figura 5.2 muestra la concentración promedio de los elementos encontrados en tres muestras de repollo y los niveles de concentración de algunos de los elementos con su respectivo límite permitido por la FAO/ OMS. Para el resto de elementos no se encontró, en la literatura consultada, valores de referencia. Se observan los mismos elementos que en la muestra de suelo y en concentraciones similares.

Los elementos cuya concentración excede los valores permitidos son Al, Fe, Zn, Pb, y Br. De éstos, el Fe, Zn y Pb son metales pesados. El elemento con mayor concentración en términos absolutos es el Al. Sin embargo, la concentración de Pb comparada con el valor permitido es mucho mayor que en el resto de los elementos encontrados en esta muestra.

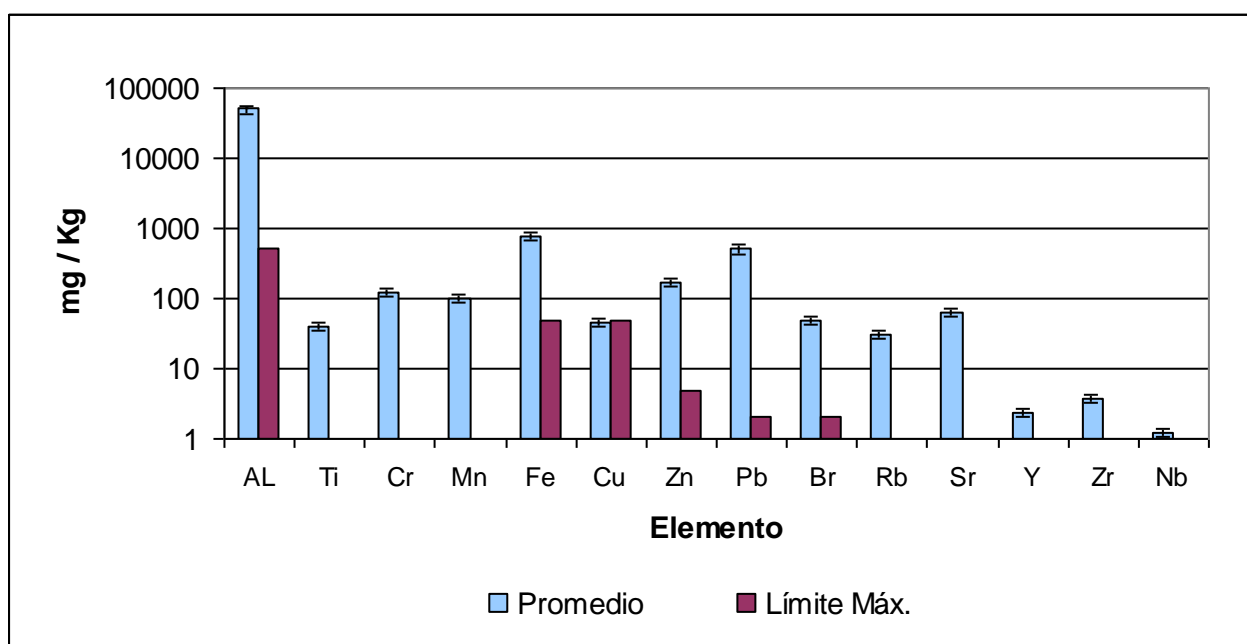


Fig. 5.2. Concentración promedio de elementos en muestras de repollo en zona de Zapotitán y la concentración permitida de algunos elementos por el CODEX ALIMENTARIUS.

Muestras de Pipián

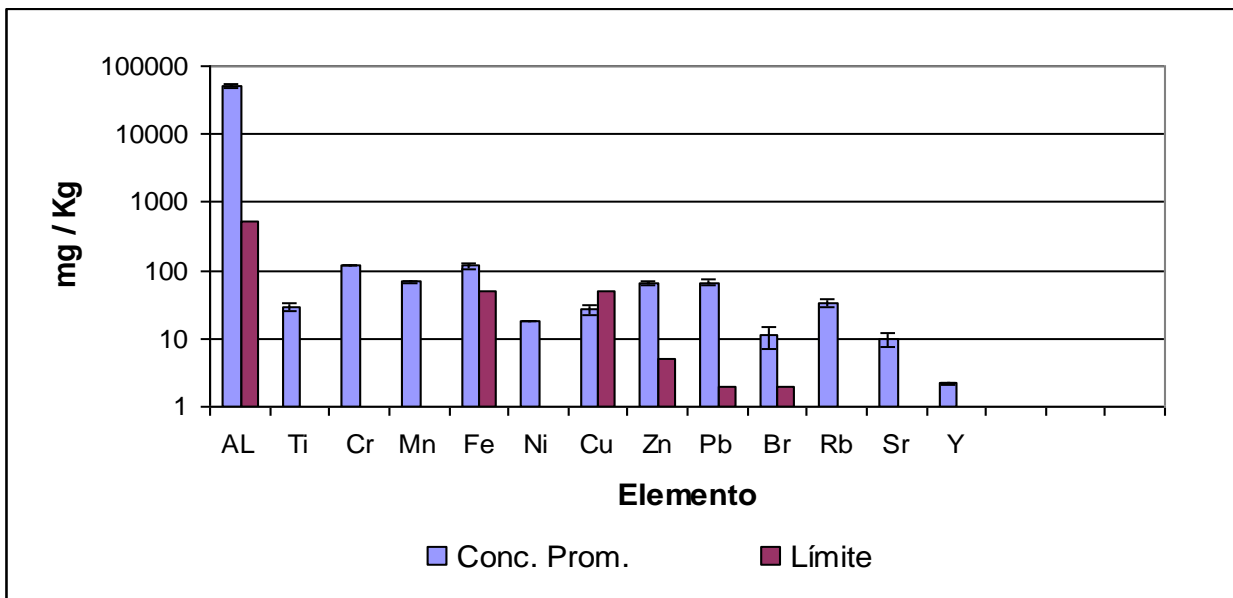


Fig. 5.3. Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de pipián en zona de cultivo del valle de Zapotitán y la concentración permitida de algunos elementos por el CODEX ALIMENTARIUS.

La gráfica de la figura 5.3 muestra las concentraciones encontradas en tres muestras de pipián; llama la atención la presencia de Pb, Cr, Ni y Cu en estas muestras, los cuales se encuentran en concentraciones iguales e incluso mayores a las de suelo. El Fe, Zn y Pb sobrepasan los límites permitidos por la FAO/OMS a través del CODEX ALIMENTARIUS. La diferencia en cuanto a las concentraciones de estos elementos en muestras de pipián y otras hortalizas como el repollo por ejemplo, podría deberse a que cada tipo de hortaliza posee diferente capacidad de absorción para determinados elementos.

Muestras de Pepino

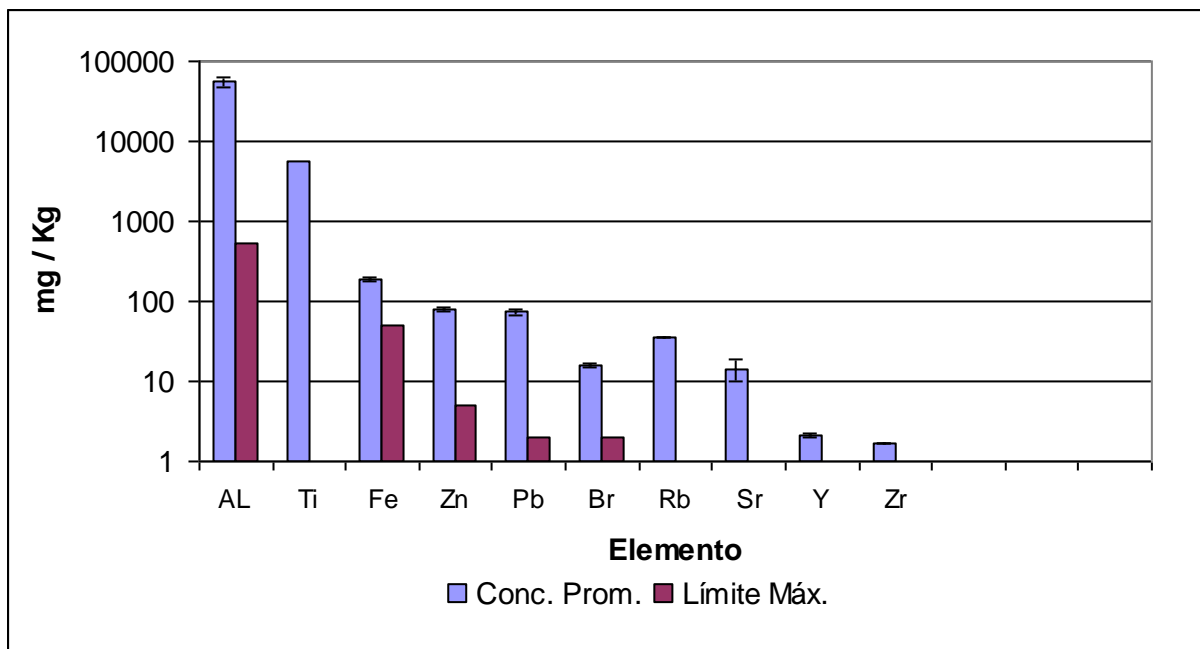


Fig.5.4. Concentración promedio de elementos en muestras de pepino en zona de Zapotitán y la concentración permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS.

La gráfica de la figura 5.4 muestra la concentración promedio de los elementos encontrados en muestras de pepino. Se observa la presencia de los mismos elementos que en las muestra de suelo y en concentraciones menores, tal es el caso de Fe, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, siendo los tres últimos elementos los de menor concentración debido a que las plantas los necesitan en menor cantidad para su desarrollo por esa razón estos se clasifican como micro elementos.

Obsérvese que los elementos Al, Fe, Zn, Br y Pb, (de los cuales son metales pesados Fe, Zn y Pb) que son elementos restringidos, se encuentran en concentraciones mayores a las permitidas, lo que podría provocar daños a la salud en caso de destinar estas hortalizas para consumo humano.

Muestras de Berenjena

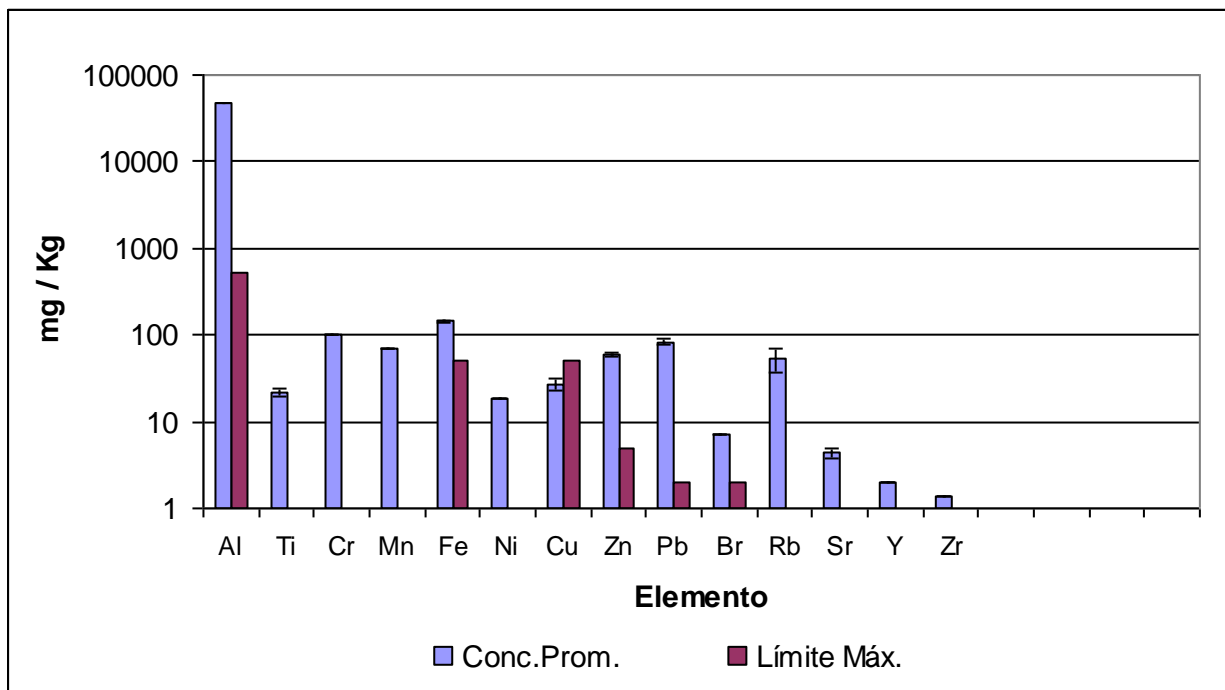


Fig.5.5. Concentración promedio de elementos en muestras de berenjena de la zona de Zapotitán y la concentración permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS.

La figura 5.5 muestra una gráfica comparativa de concentraciones promedios de los elementos encontrados en las muestras de berenjena y de los límites permitidos. Se observa la presencia de los mismos elementos que en las muestra de suelo y en concentraciones similares. Puede observarse que el Fe, Zn y Pb especialmente superan los límites permitidos, el bromo supera el límite permitido, sin embargo, por no ser clasificado como metal pesado no se le da la importancia que tiene.

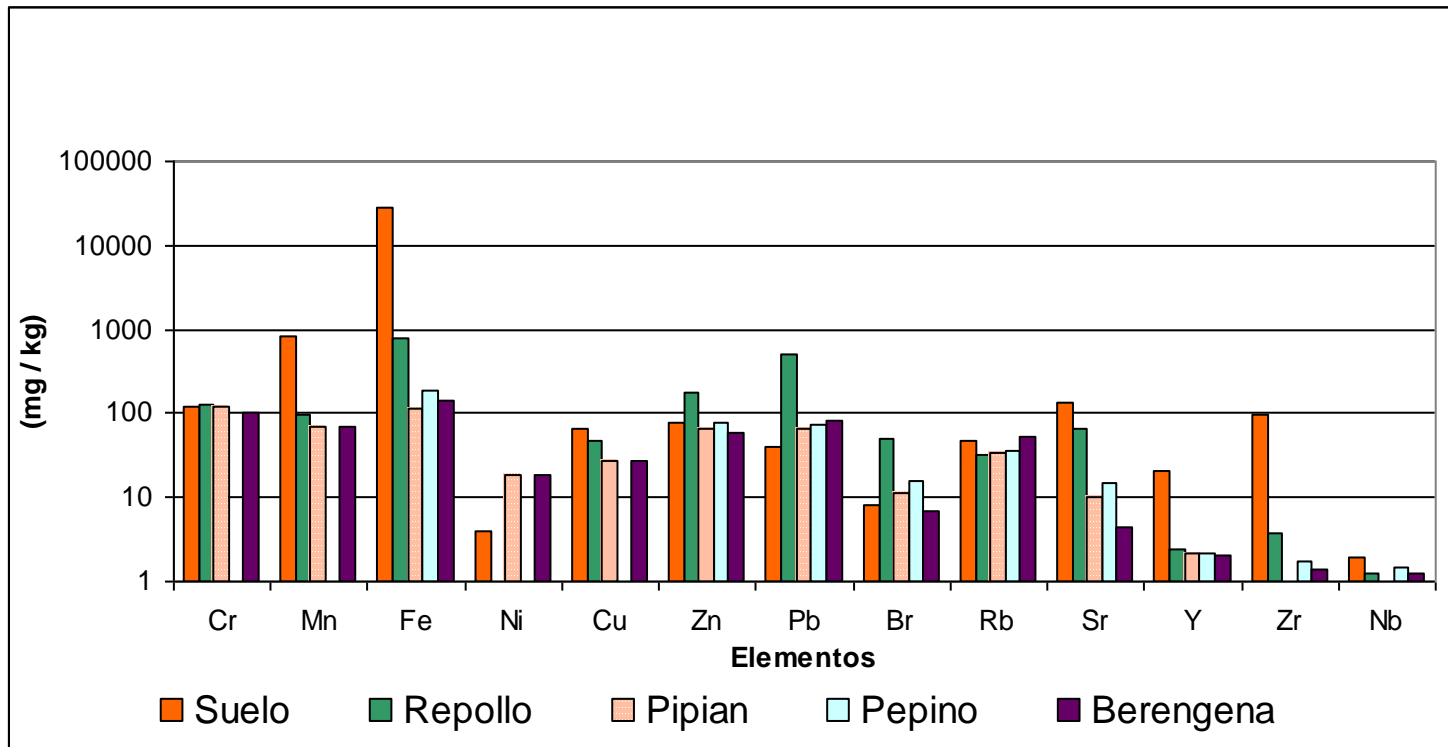


Fig.5.6. Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo y hortalizas de la zona de cultivo del valle de Zapotitán.

Se puede observar que en la muestra de suelo las concentraciones de los elementos Mn, Fe, Cu, Sr, Rb, Y, Zr y Nb se encuentran en una concentración mayor que en las hortalizas, a diferencia con el Cr, Ni, Zn, Pb y Br que se encuentran con concentraciones menores o iguales en el suelo con respecto a las hortalizas analizadas. De todos estos elementos los elementos tóxicos para la salud son el Fe, Cu, Pb, Zn y Ni. El Br es clasificado como un elemento halógeno y no como metal pesado.

5.2. MUESTRAS DE SUELOS Y HORTALIZAS IRRIGADAS CON AGUAS DEL RÍO LAS CAÑAS

El muestreo para las riveras del río Las Cañas se realizó en tres zonas: Apopa, Tonacatepeque y Bosques del Río. Los resultados de las concentraciones de los elementos encontrados en las muestras se presentan en las siguientes secciones.

5.2.1. MUESTRAS DE SUELOS DE LA RIVIERA DEL RÍO LAS CAÑAS. APOPA.

Muestras de Suelo

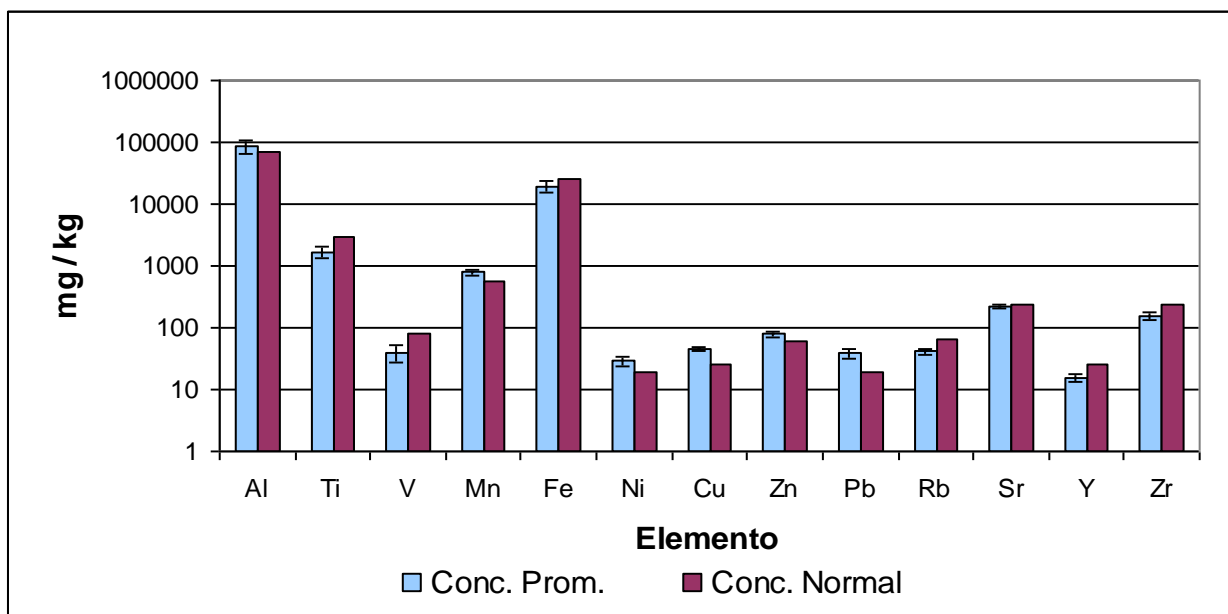


Fig.5.7. concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Apopa y una muestra de suelo típico. (Kiely, 1999).

La figura 5.7 muestra la concentración promedio (en mg/kg) de elementos de seis muestras de suelo en una escala logarítmica. Estas concentraciones son comparadas con las de elementos en un suelo típico.

Se observa que las concentraciones promedio de los elementos en las muestras de suelo de Apopa son ligeramente mayores que las del suelo típico, a excepción el Ti, V, Fe, Rb, Y y Zr.

5.2.2. MUESTRAS DE SUELOS Y HORTALIZAS DE LA RIVERA DEL RÍO LAS CAÑAS EN LA ZONA DE TONACATEPEQUE

5.2.2.1. MUESTRAS DE SUELO

Muestras de Suelo

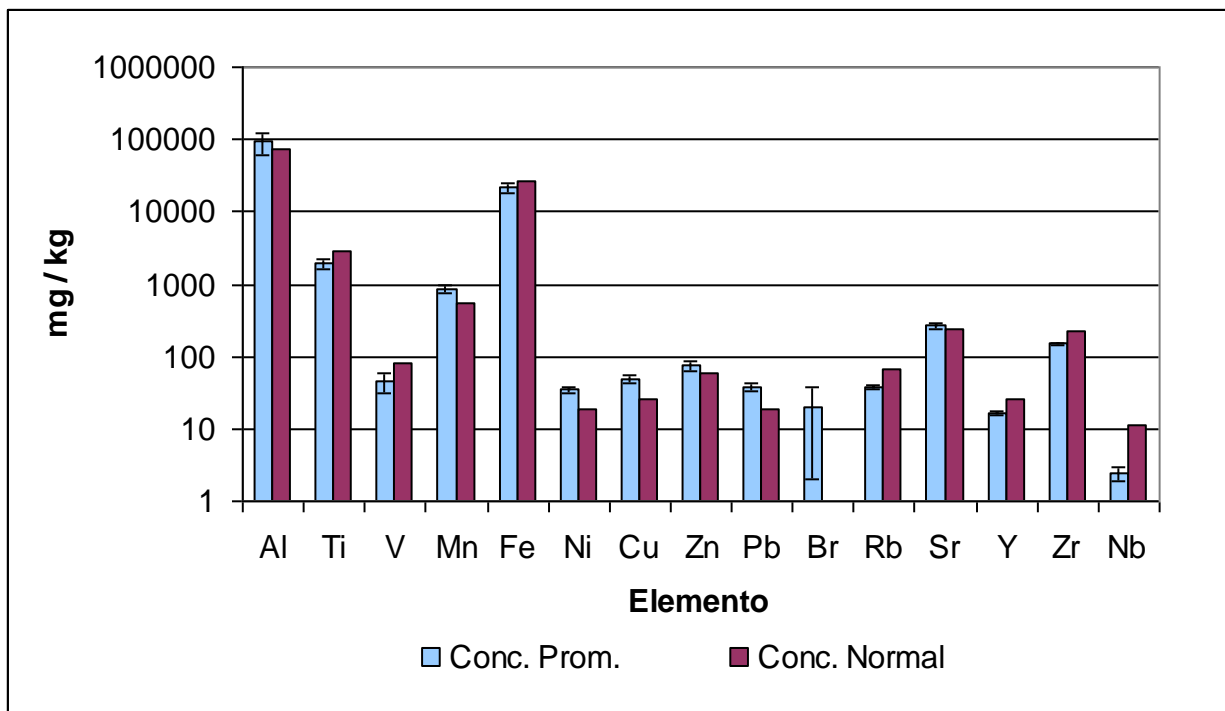


Fig.5.8. Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Tonacatepeque y las de un suelo típico (Kiely, 1999).

La figura 5.8 muestra la concentración de elementos promedios (en mg/kg) de seis muestras de suelo en una escala logarítmica, comparadas con las de elementos en un suelo típico (Kiely, 1999). Se observa que las concentraciones de elementos de suelo promedio (Mn, Ni, Cu, Zn, Pb) de Tonacatepeque son ligeramente mayores que las del suelo típico, a excepción de el Ti, V, Fe, Rb, Sr, Zr y Nb. El Al y Br están presentes pero no son metales pesados.

5.2.2.2. MUESTRAS DE HORATALIZAS, TONACATEPEQUE.

Muestras de rábano

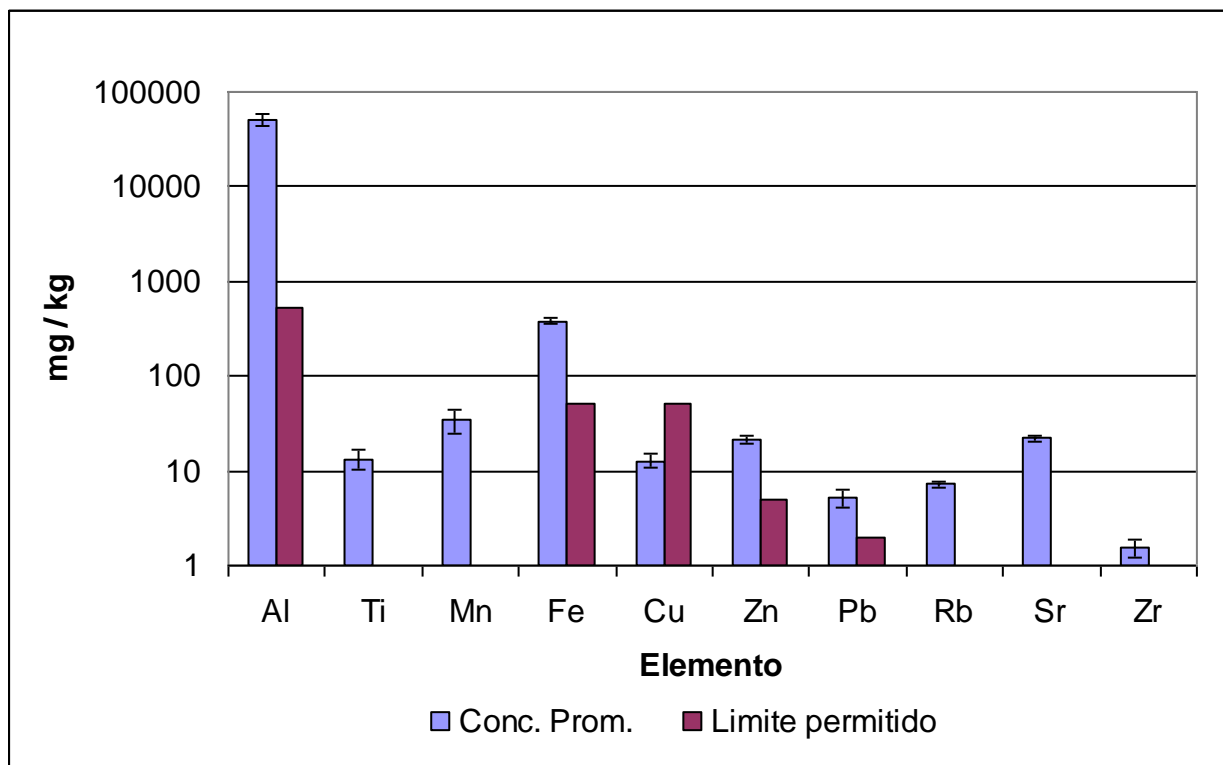


Fig.5.9. Concentración promedio de elementos en muestras de Rábano de la zona de cultivo de Tonacatepeque y la concentración permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS.

La gráfica de la figura 5.9 muestra la concentración promedio de los elementos encontrados en muestras de rábano y la concentración de algunos elementos con su respectivo límite permitido. Se observa la presencia de los mismos elementos que en las muestra de suelo y en concentraciones similares. Los elementos que se encuentran en menor concentración como por ejemplo el Y (1 mg/kg), Zr (2 mg/kg) y Nb (1 mg/kg) es debido, probablemente, a que las plantas los necesitan en menor concentración para su desarrollo.

Obsérvese que los elementos Fe, Zn y Pb que son elementos pesados, se encuentran en concentraciones mayores a las permitidas, lo que podría provocar daños de toxicidad a la salud en caso de consumo.

Muestras de ayote

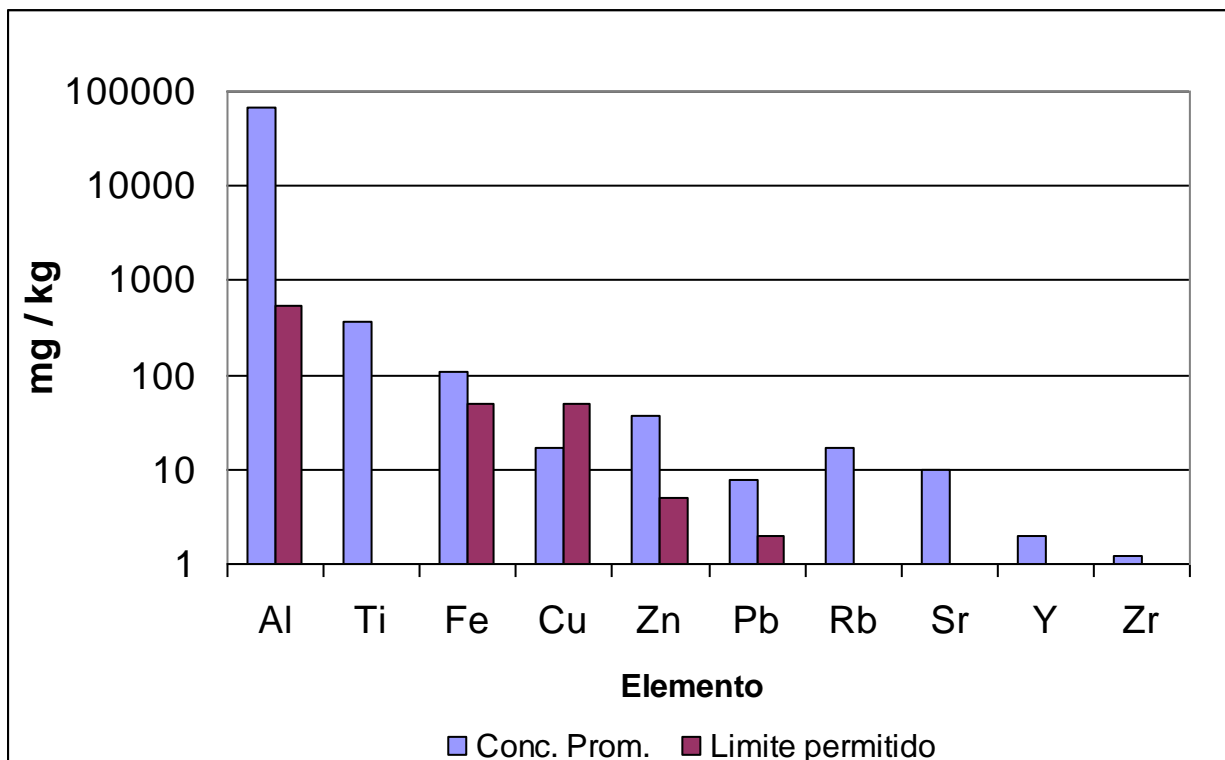


Fig.5.10 Concentración promedio de elementos en muestras de Ayote de la zona de cultivo de Tonacatepeque y la concentración permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS.

La gráfica de la figura 5.10 muestra la concentración promedio de los elementos encontrados en muestras de ayote junto a la concentración de algunos elementos con su respectivo límite permitido. Se observa la presencia de los mismos elementos que en las muestra de suelo y en concentraciones similares.

Observando siempre que los elementos Fe, Zn y Pb que son elementos tóxicos, se encuentran en concentraciones mayores a las permitidas.

Muestras de mora

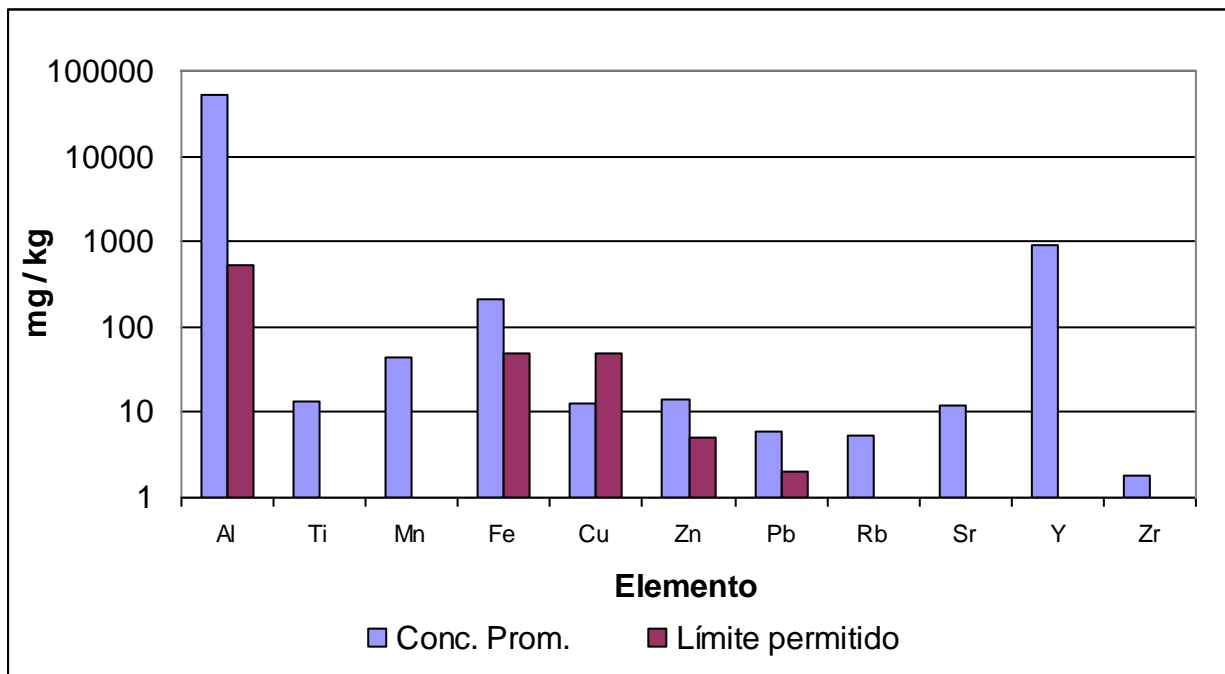


Fig.5.11. Concentración promedio de elementos en muestras de Mora de la zona de cultivo de Tonacatepeque y la concentración permitida de algunos de ellos por el CODEX ALIMENTARIUS.

La gráfica de la figura 5.11 muestra la concentración promedio de los elementos encontrados en muestras de Mora junto a la concentración de algunos elementos con su respectivo límite permitido. Se observa la presencia de los mismos elementos que en las muestra de suelo y en concentraciones similares. Los elementos que se encuentran en menor concentración como por ejemplo el Zr es debido a que las plantas los necesitan en menor concentración para su desarrollo por esa razón estos se clasifican como micro elementos.

Obsérvese que los elementos Fe, Zn y Pb que son elementos tóxicos, se encuentran en concentraciones mayores a las permitidas, lo que podría provocar daños a la salud en caso de consumo. También es importante observar que el Y está presente en una concentración bastante alta comparada con la concentración en las muestras de suelo.

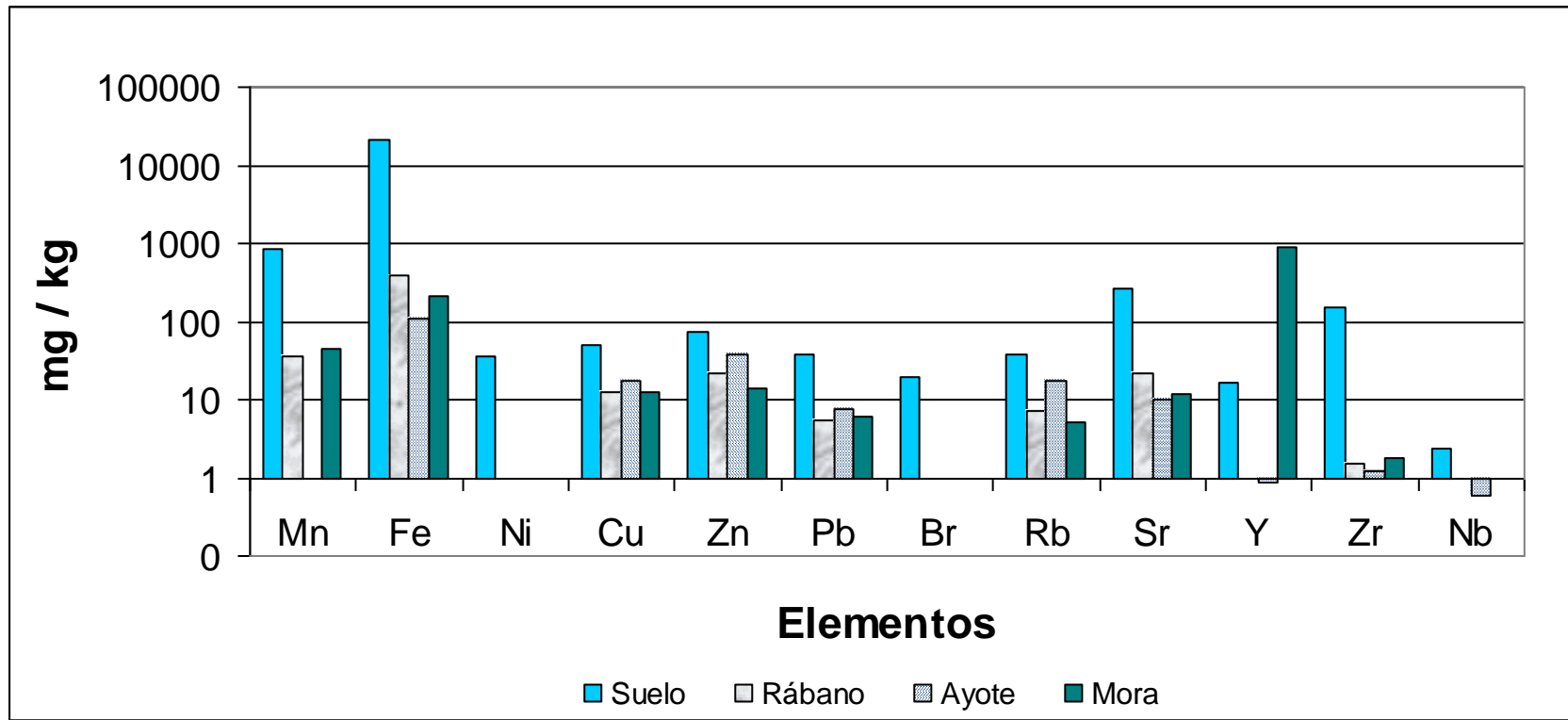


Fig.5.12. Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo y hortalizas de la zona de cultivo de Tonacatepeque.

Se puede observar que en la muestra de suelo, analizadas para la misma zona de muestreo, los elementos Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Sr, Rb y Zr se encuentran en una concentración mayor que en las hortalizas, También es relevante que los elementos Ni y Br no se encuentran en las muestras de hortalizas analizadas. De todos estos elementos los elementos tóxicos (metales pesados) para la salud son el Fe, Cu, Pb, Zn y Ni.

5.2.3. MUESTRAS DE SUELOS DE LA RIVERA DEL RÍO LAS CAÑAS EN LA ZONA DE BOSQUES DEL RIO.

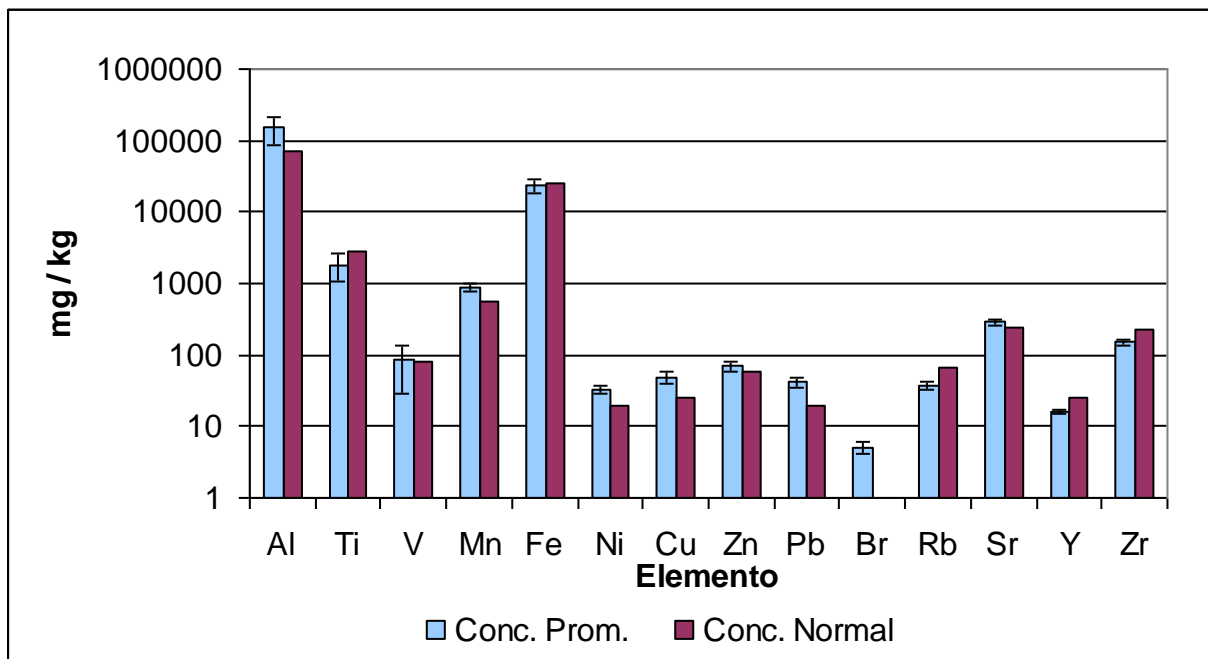


Fig.5.13. Concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la zona de Bosques del Río y las de un suelo típico (Kiely, 1999)

La figura 5.13 muestra la concentración promedio (en mg/kg) de elementos de seis muestras de suelo en una escala logarítmica. Estas concentraciones son comparadas con las de elementos en un suelo típico (Kiely, 1999). Observe que las concentraciones de elementos de suelo promedio (Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb y Sr) de Bosques del Río son ligeramente mayores o iguales que las del suelo típico, a excepción de el Fe, Rb y Zr .

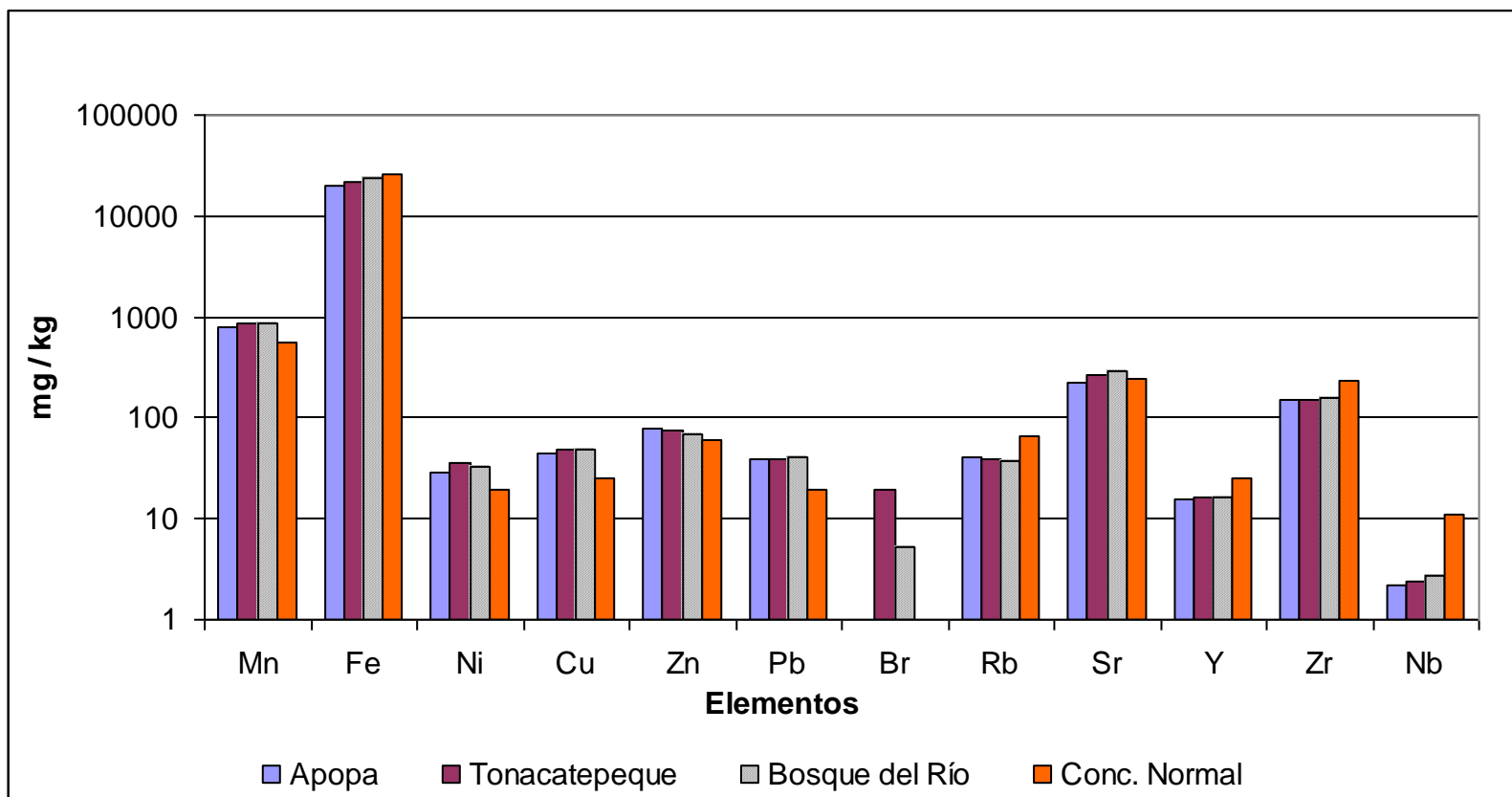


Fig.5.14. Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de la rivera del río Las Cañas las zonas de Apopa, Tonacatepeque y Bosques del Río.

En el gráfico mostrado en la figura 5.14 puede verse que los elementos encontrados en las tres zonas del río Las Cañas, son los mismos a excepción del Br (halógeno) que solamente se encontró en Tonacatepeque.

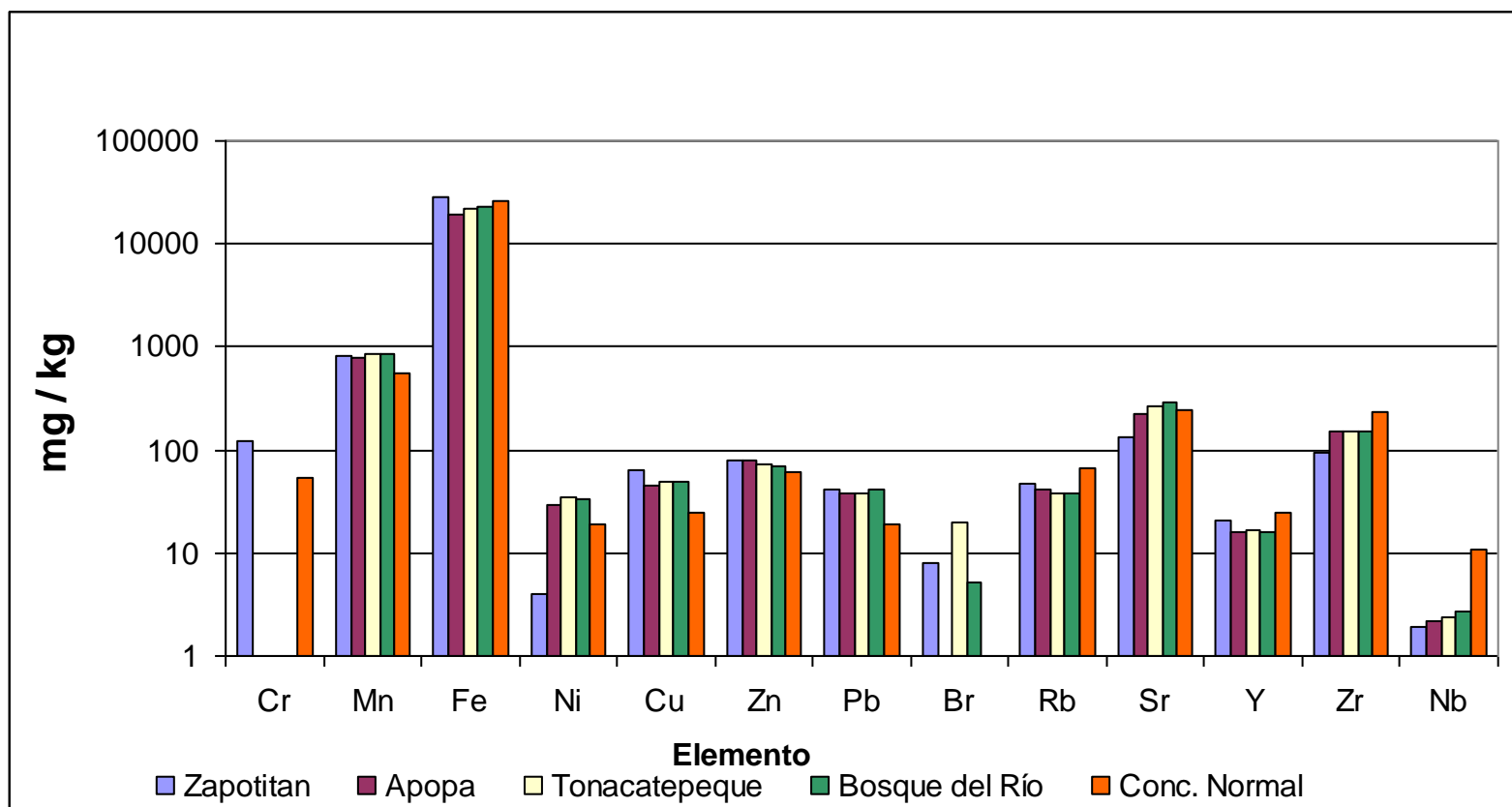


Fig.5.15. Gráfica comparativa de concentración promedio de elementos en muestras de suelo de las riveras del río Sucio y Las Cañas en las zonas de muestreo. Espectro colectado con fuente de Cd – 109.

Puede observarse en la figura 5.15 que las muestras presentan composición similar, a excepción del Cr que solamente se encontró en la zona de Zapotitán y el Br que se encontró en Zapotitán, Tonacatepeque y Bosques del Río en concentraciones superiores a la contenida en un suelo típico, según, (Gerad Kiely.España 1999).

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES

A continuación se presenta la síntesis de los resultados más importantes, para cada zona de estudio.

RIO SUCIO EN LA ZONA DE ZAPOTITAN

- ✓ Los resultados del análisis de las muestras, sugiere una alta correlación entre las concentraciones de los elementos identificados y cuantificados en las muestras de suelo y los elementos encontrados en las hortalizas provenientes de la misma zona.
- ✓ Al comparar las concentraciones de elementos en suelos y hortalizas, para la mayoría de elementos, las concentraciones son mayores en suelos a excepción del Ni, Zn y Pb que se encuentran en concentración mayor o igual en las hortalizas. Esto último podría deberse a que el metabolismo de estos elementos en las plantas es lento y estos elementos en el interior de la planta no poseen mayor movilidad⁵.
- ✓ Se encontró una concentración promedio de 40 mg/kg de Pb en muestras de suelo en la zona de cultivo en el valle de zapotitan. Esta concentración es mayor en 21 (mg/kg) que un suelo normal según Gerald Kiely, 1999; aunque esta concentración no supera al nivel considerado como tóxico (el máximo aceptable en suelos agrícolas es de 300 mg/kg.⁵) Observamos que la concentración es un 210% mayor a la usualmente encontrada en un suelo normal. Esto indica que aún no se han alcanzado los niveles de toxicidad peligrosos a la salud humana.
- ✓ Se encontró una concentración promedio de 122 mg/kg de Cr en muestras de suelo en la zona de cultivo en el valle de Zapotitán. Esta concentración es mayor en 68 mg/kg que un suelo normal (según Gerald Kiely, 1999). Su nivel de toxicidad es de 100 a 1000 mg/kg.⁵ Esto indica que el nivel encontrado está en el limite inferior de toxicidad.
- ✓ La concentración promedio de Cu en muestras de suelo de la zona de cultivo en el valle de Zapotitán irrigadas por aguas del río Sucio fue de 65 mg/kg. Esta concentración es mayor

⁵ Tomado de CE. 1986, www.edafologia.ugr.es/conta/tema15)

en 40 mg/kg que un suelo normal (según Kiely, 1999) El nivel máximo aceptable en suelos agrícolas es de 140 mg/kg; esto es, aproximadamente un 46% de el límite aceptado. Por lo que consideramos un suelo no contaminado con Cu.

RIO LAS CAÑAS EN LA ZONA DE ÁPOPA

En esta zona se colectó solamente seis muestras de suelo y ninguna de hortalizas. De los resultados obtenidos, podemos concluir que:

- ✓ La concentración promedio en las muestras colectadas son similares a las de un suelo estándar, excepto las de Mn, Ni, Cu, Zn y Pb, cuyas concentraciones exceden en 34, 31, 44, 24 y 50 por ciento, respectivamente, a las muestras estándar. Pero no podemos considerarlos contaminados con estos elementos pues no llegan a niveles tóxicos.

RIO LAS CAÑAS EN LA ZONA DE TONACATEPEQUE

En esta zona se colectaron muestras de suelos como de hortalizas (rábano, ayote y mora), se puede concluir que:

- ✓ Existe congruencia con los resultados obtenidos en la zona de Apopa y Tonacatepeque por el hecho que las concentraciones de los elementos en las muestras analizadas poseen mucha similitud y que los elementos analizados que exceden a la concentración representativa son casi siempre los mismos (Mn, Ni, Cu, Zn y Pb) y en porcentajes similares.
- ✓ Se encontraron elementos restringidos en las muestras de *hortalizas*, pero los únicos que exceden el límite permitidos son el Fe, Zn y el Pb; es decir, que las hortalizas poseen concentraciones de estos elementos, que oscilan entre el 65% y 85% más que el nivel máximo permitido (según Codex Alimentarius. Texto Abreviado, Roma 1992). Por lo que se concluye que existe contaminación por estos elementos en las hortalizas de la zona.

RIO LAS CAÑAS EN LA ZONA DE BOSQUES DEL RIO

En esta zona se colectó solamente seis muestras de suelo y ninguna hortaliza. De los resultados obtenidos, podemos concluir que:

- ✓ Los espectros colectados muestran la misma relación de concentraciones de elementos que las analizadas en las zonas de Apopa y Tonacatepeque. Los elementos Mn, Ni, Cu, Zn y Pb presentan siempre concentraciones mayores a las normales, 37, 49, 14, 53 por ciento,

respectivamente, y tampoco podemos considerar a estos suelos contaminados con estos elementos pues no llegan a niveles tóxicos.⁷ Ver tabla 6.1

En síntesis, este estudio evidencia la presencia de elementos pesados como Cr, Mn, Fe, Pb, Cu y Zn, en suelos y hortalizas cultivadas en las zonas de estudio y Mn, Fe, Cu, Zn, y Pb en hortalizas del Valle de Zapotitán y Tonacatepueque, sin embargo, aunque los suelos superan las concentraciones normales de un suelo típico, no superan los límites establecidos como tóxicos.

Las hortalizas de ambas zonas se consideran contaminadas con Fe, Zn y Pb según los límites establecidos por el CODEX ALIMENTARIUS.

Debido a la carencia de muestras de materiales de referencia certificados para el análisis con matrices similares a las de hortalizas y suelos analizadas, las concentraciones encontradas de estos elementos pueden considerarse semi-cuantificaciones, precisándose de una ampliación del presente estudio, para llegar a establecer de manera más concluyente los resultados antes presentados.

La tabla 6.1 presenta un resumen de las concentraciones encontradas en las muestras de suelo y hortalizas y los respectivos valores permitidos. El repollo es la hortaliza que mayor concentración de plomo presenta, comparado con el resto de hortalizas analizadas.

Tabla 6.1. Resumen de los resultados más importantes.

SUELOS						
ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ENCONTRADA (mg/kg)				CONCENTRACION NORMAL (mg/kg)	CONCENTRACION PERMITIDA* (mg/kg)
	RIO SUCIO	RIO LAS CAÑAS				
	ZAPOTITAN	APOPA	TONAC.	B. DEL RIO		
Fe	28145	19528	21556	23233	26000	-----
Ni	4	29	35	33	19	75
Cu	65	45	50	49	25	140
Zn	78	79	74	70	60	300
Pb	41	38	38	41	19	300

* Umbral de concentración para suelos agrícolas (CE. 1986. www.edafologia.ugr.es)

⁷ Según (www.edafologia.ugr.es/conta/tema15)

HORTALIZAS								
ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ENCONTRADA (mg/kg)							CONCENTRACION PERMITIDA* (mg/kg)
	ZAPOTITAN				TONACATEPEQUE			
	REPOLLO	PIPIAN	PEPINO	BERENG.	RABANO	AYOTE	MORA	
Fe	774	116	186	144	381	109	215	50
Ni		19		18				-----
Cu	46	27		27	13	17	12	50
Zn	174	66	79	60	22	37	14	5

* Según Codex Alimentarius

Pb	507	66	73	82	5	8	6	2
* Según Codex Alimentarius. Texto abreviado								

RECOMENDACIONES.

Dado que algunas de las concentraciones medidas en las muestras de suelo y hortalizas analizadas están por encima de los límites que establece el CODEX ALIMENTARIUS, se recomienda:

Ampliar el presente estudio de los suelos y hortalizas cultivadas en las zonas, aplicando una técnica diferente o validar los resultados en otro laboratorio.

Realizar estudios adicionales para precisar el origen ya sea natural o antropogénico de los metales pesados que se han encontrado al realizar este estudio.

Realizar un estudio del contenido de elementos pesados de las aguas de dichos ríos e investigar si las diferentes empresas e industrias que vierten sus residuos en éstos les dan algún tratamiento antes de descargarlos en los ríos.

Realizar un estudio de los posibles manifestaciones de los efectos de estos elementos tóxicos en la salud de las personas que consumen las hortalizas cultivadas en esas zonas.

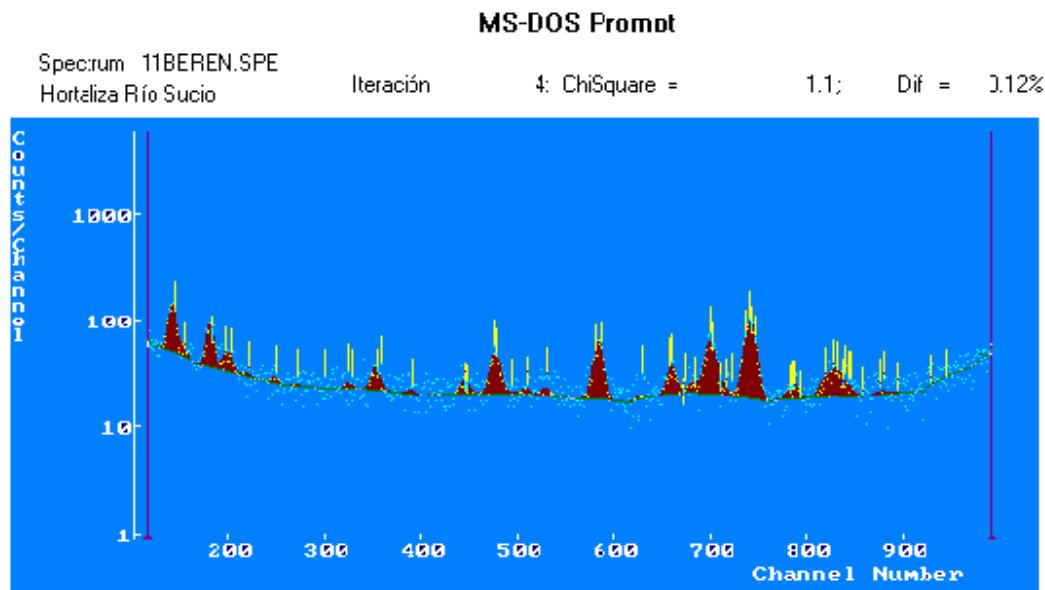
Realizar un estudio del PH de los suelos ya que éste aumenta la solubilidad y, por ende, la movilidad de los metales (Scheffer, 1989).

BIBLIOGRAFIA

1. Brown Theodore L, Lemay H. Eugene. Química La Ciencia Central. Tercera Edición. Sin año.
2. Esquivel O. Olga A (1997). Investigación Aplicada Sobre el Impacto Ambiental de la Contaminación del Agua en las Cuencas del Río Sucio, Acelhuate y Cuaya. Universidad Centro Americana “José Simeón Cañas”.
3. Eisberg-Resnick. (1989) Física Cuántica. Quinta Edición. México.
4. Evans (1979). River Acelhuate Management Project (P.O.S.R.A) River pollution study. Weellace & Partners.
5. Fluorescencia de Rayos X, La Habana, 1993
6. Fuentes Yagüe, José Luis. (1994). El Suelo y Los Fertilizantes. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Instituto Nacional de Reforma y Desarrollo Agrario. Madrid.
7. Fundación Salvadoreña para Investigaciones del Café (1996) Muestreo de Suelos para Análisis, cartilla técnica No. 3
8. Gerard Kiely. Ingeniería Ambiental, Fundamentos, Entornos Tecnológicos y Sistemas de Gestión. España 1999.
9. Gómez E. Rafael A. (1989). Prospección Mineral en la Zona de los Cóbano, Metapán. Usando la Técnica de Fluorescencia de Rayos – X (Tesis de Licenciatura). UES.
10. H. G. Hawkes (1984). Geochemistry in Mineral Exploration.. University of California. J. S. Webb London University
11. Lang Benjamin L (1998). Estudio de la Contaminación del Aire en Centro América. Fundación Swisscontact-ProEco (Reporte).
12. Markowicz and Haselberger. (1991). Emission-Transmission Method for the Determination of Trace and Minor Elements By XRF.
13. Ministerio del Medio Ambiente. Ley General del Medio Ambiente. Diario Oficial, Rep. de El Salvador, tomo No. 339. NUMERO 79. San Salvador, 1998
14. Organización de las Naciones Unidas Para la Agricultura y la Alimentación, Organización Mundial de la Salud. (1992) Programa Conjunto FAO/OMS Sobre Normas Alimentarias CODEX ALIMENTARIUS. Roma.
15. Portillo, Luis Ramón (1999). Método de Emisión-Transmisión Aplicado a la Fluorescencia de rayos-X en el Análisis de Muestras de Suelo de Espesor Intermedio. Enfoques Tecnológicos, Año 2, No. 1. UES

ANEXO I

Espectros y concentraciones de algunas muestras de suelos y hortalizas colectadas en las zonas del Valle de Zapotitán y la rivera del río Las Cañas.



Muestra: 11Berenjena Matriz: [$A_0 = 5376$]

Weight [g/cm^2]: 0.355

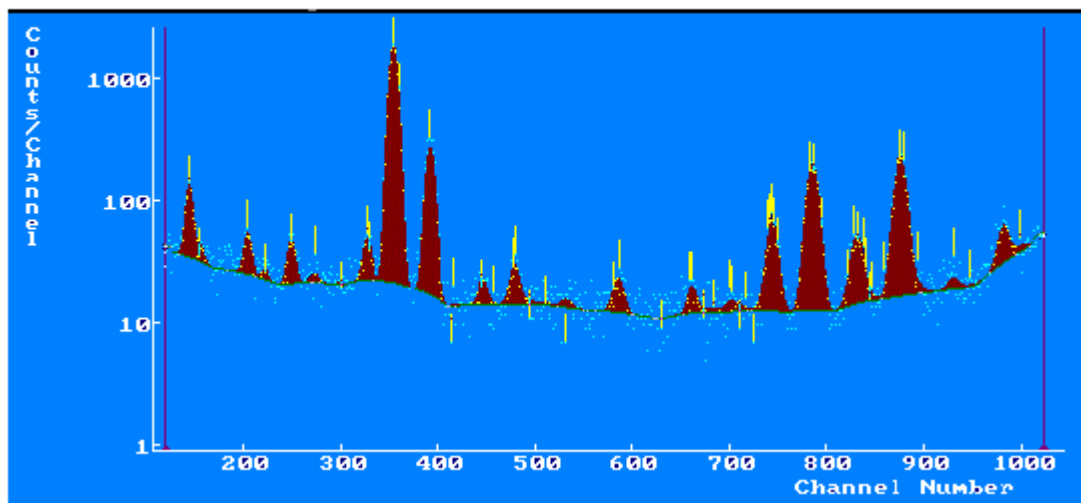
Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S^1	T^1 [g/cm^2]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Cl	2.622	1.432	3.00E+03	0.0063	7.42E-02	5.71E-03
K	3.312	0.892	7.35E+03	0.0062	1.94E-02	1.68E-03
Ca	3.690	0.210	1.14E+04	0.0072	2.58E-03	5.35E-04
Ti	4.508	0.087	2.50E+04	0.0122	2.84E-04	-LOD-
Cr	5.411	0.074	4.25E+04	0.0203	8.55E-05	-LOD-
Mn	5.895	0.101	5.41E+04	0.0257	7.25E-05	-LOD-
Fe	6.400	0.287	7.02E+04	0.0321	1.27E-04	1.87E-05
Ni	7.472	0.088	1.03E+05	0.0486	1.77E-05	-LOD-
Cu	8.041	0.158	1.29E+05	0.0589	2.09E-05	4.78E-06
Zn	8.631	0.588	1.38E+05	0.0704	6.04E-05	5.88E-06
Pb	10.540	1.020	1.23E+05	0.1113	7.42E-05	5.93E-06
Rb	13.375	1.908	3.15E+05	0.1668	3.63E-05	2.53E-06
Sr	14.142	0.178	3.44E+05	0.1791	2.90E-06	6.20E-07

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico compuesta de tejido orgánico higroscópico.

¹Donde S y T son efecto de absorción y de ampliación o reforzamiento, respectivamente.

MS-DOS Prompt

Spectrum 12SUELO.SPE Iteration 4: ChiSquare = 1.3; Dif = 0.00%
 Muestra de suelo de el rio Sucio en Zapotitán



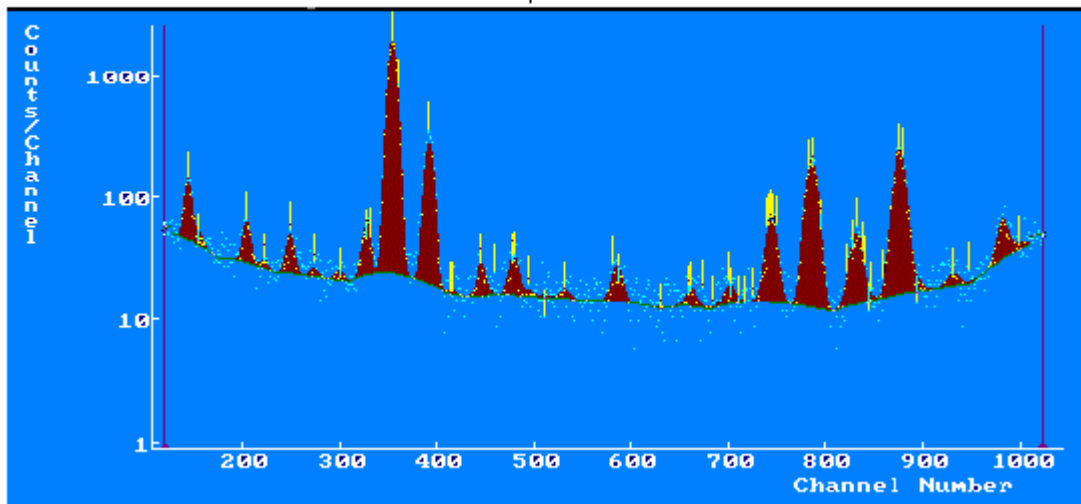
MUESTRA: 12SUELO MATRIZ: [AO = 16046.52] WEIGHT: [G/cm²]: 0.326

Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Cl	2.622	1.491	3.05E+03	0.0023	1.95E-01	1.32E-02
Ca	3.690	0.511	1.15E+04	0.0032	1.31E-02	1.15E-03
Ti	4.508	0.398	2.54E+04	0.0053	2.78E-03	2.64E-04
Cr	5.411	0.081	4.33E+04	0.0086	2.03E-04	5.75E-05
Mn	5.895	0.678	5.50E+04	0.0108	1.13E-03	8.90E-05
Fe	6.400	35.017	7.14E+04	0.0134	3.65E-02	2.21E-03
Cu	8.041	0.239	1.31E+05	0.0198	9.24E-05	1.09E-05
Zn	8.631	0.336	1.41E+05	0.0238	1.00E-04	9.83E-06
Pb	10.540	0.306	1.26E+05	0.0392	6.23E-05	6.46E-06
Rb	13.375	1.246	3.21E+05	0.0669	5.81E-05	3.96E-06
Sr	14.142	4.711	3.50E+05	0.0747	1.80E-04	1.12E-05
Y	14.933	0.843	3.80E+05	0.0827	2.69E-05	2.02E-06
Zr	15.746	5.279	4.11E+05	0.0906	1.42E-04	8.79E-06

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico, compuesta de una mezcla de Aluminosilicatos, óxidos, carbonatos o nitratos.

MS-DOS Prompt

Spectrum 13SUELO.SPE Iteration 4; ChiSquare = 1.4; Dif = 0.02%
 Muestra de suelo de el río Sucio en Zapotitán



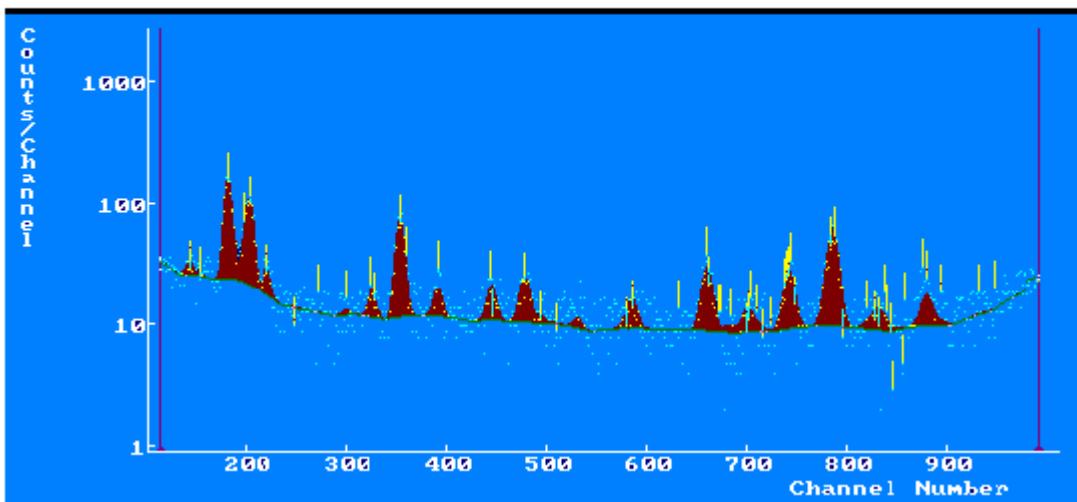
MUESTRA: 13SUELO MATRIZ: [AO = 16048.36] WEIGHT: [G/cm²]: 0.326

Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Cl	2.622	1.437	3.05E+03	0.0023	1.90E-01	1.43E-02
Ca	3.690	0.535	1.15E+04	0.0032	1.36E-02	1.45E-03
Ti	4.508	0.420	2.54E+04	0.0053	2.93E-03	3.39E-04
Cr	5.411	0.076	4.33E+04	0.0086	1.92E-04	-LOD-
Mn	5.895	0.713	5.50E+04	0.0108	1.19E-03	1.06E-04
Fe	6.400	34.908	7.14E+04	0.0134	3.64E-02	2.21E-03
Cu	8.041	0.276	1.31E+05	0.0198	1.07E-04	1.48E-05
Zn	8.631	0.380	1.41E+05	0.0238	1.14E-04	1.28E-05
Pb	10.540	0.332	1.26E+05	0.0392	6.75E-05	8.43E-06
Rb	13.375	0.399	3.21E+05	0.0669	6.52E-05	4.75E-06
Sr	14.142	4.672	3.50E+05	0.0747	1.79E-04	1.14E-05
Y	14.933	0.722	3.80E+05	0.0827	2.30E-05	1.12E-06
Zr	15.746	5.349	4.11E+05	0.0906	1.43E-04	9.11E-06

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico, compuesta de una mezcla de Alumisilicatos, óxidos, carbonatos o nitratos.

MS-DOS Prompt

Spectrum MORACD.SPE Iteration 3: ChiSquare = 1.2; Dif = -3.88%
 Hortaliza río Las Cañas



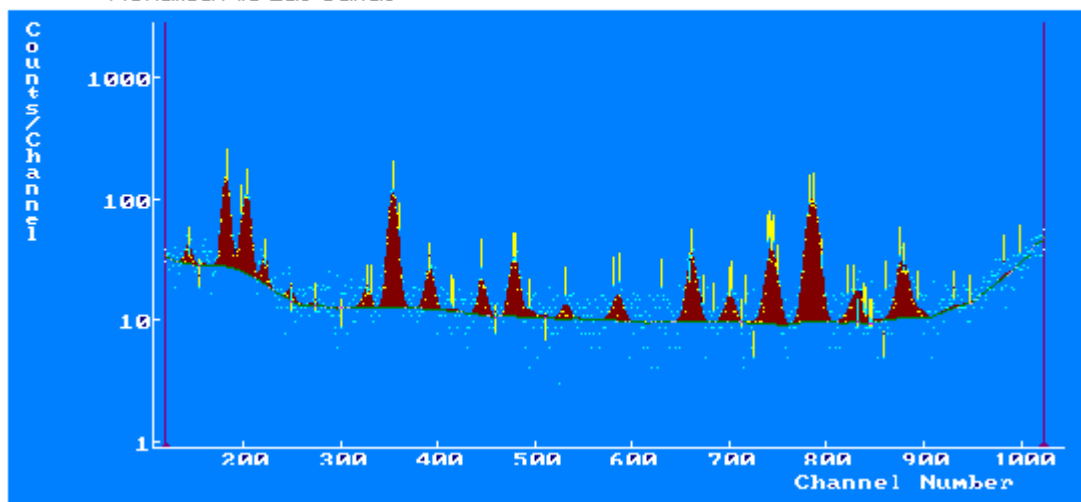
MUESTRA: MORACD MATRIZ: [AO = 2762.689] WEIGHT: [G/cm²]: 0.309

Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Cl	2.622	0.152	3.69E+03	0.0087	4.49E-03	8.04E-04
K	3.312	2.242	9.04E+03	0.0154	1.58E-02	1.02E-03
Ca	3.690	1.445	1.40E+04	0.0154	6.71E-03	4.54E-04
Ti	4.508	0.040	3.08E+04	0.0238	5.42E-05	-LOD-
Mn	5.895	0.145	6.65E+04	0.0498	4.38E-05	6.72E-06
Fe	6.400	1.152	8.64E+04	0.0620	2.15E-04	1.48E-05
Cu	8.041	0.210	1.58E+05	0.1070	1.24E-05	1.51E-06
Zn	8.631	0.299	1.70E+05	0.1233	1.42E-05	1.43E-06
Pb	10.540	0.155	1.52E+05	0.1690	6.05E-06	8.78E-07
Br	11.907	0.473	3.33E+05	0.1937	7.33E-06	6.13E-07
Rb	13.375	0.435	3.88E+05	0.2137	5.25E-06	4.57E-07
Sr	14.142	1.114	4.23E+05	0.2220	1.19E-05	8.12E-07
Y	14.933	0.095	4.59E+05	0.2292	9.04E-07	-LOD-
Zr	15.746	0.215	4.98E+05	0.2356	1.83E-06	2.45E-07
Nb	16.584	0.073	5.36E+05	0.2411	5.68E-07	1.75E-07

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico, compuesta de hidrocarburos o materiales similares.

MS-DOS Prompt

Spectrum RABANOCD.SPE Iteration 4; ChuiSquare= 1.1; Dif = 0.06%
 Hortaliza Río Las Cañas



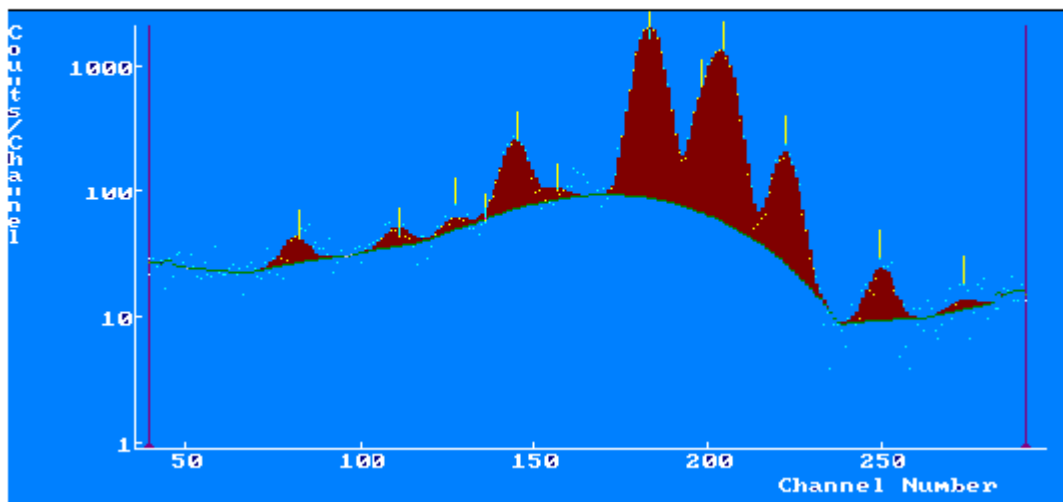
Muestra: RABANOCD MATRIX: [A0 = 3262.617] WEIGHT [g/cm²]: 0.327

Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Cl	2.622	0.177	3.69E+03	0.0071	6.43E-03	1.39E-03
K	3.312	1.938	9.04E+03	0.0125	1.69E-02	1.17E-03
Ca	3.690	1.307	1.40E+04	0.0129	7.24E-03	5.38E-04
Ti	4.508	0.084	3.08E+04	0.0202	1.35E-04	-LOD-
Mn	5.895	0.098	6.65E+04	0.0423	3.50E-05	9.72E-06
Fe	6.400	1.735	8.64E+04	0.0528	3.81E-04	2.63E-05
Cu	8.041	0.190	1.58E+05	0.0939	1.28E-05	2.06E-06
Zn	8.631	0.407	1.70E+05	0.1097	2.18E-05	2.29E-06
Pb	10.540	0.127	1.52E+05	0.1574	5.30E-06	1.16E-06
Br	11.907	0.523	3.33E+05	0.1849	8.50E-06	8.07E-07
Rb	13.375	0.578	3.88E+05	0.2080	7.17E-06	6.74E-07
Sr	14.142	2.055	4.23E+05	0.2178	2.23E-05	1.51E-06
Y	14.933	0.087	4.59E+05	0.2264	8.37E-07	-LOD-
Zr	15.746	0.178	4.98E+05	0.2340	1.53E-06	3.42E-07
Nb	16.584	0.079	5.36E+05	0.2408	6.12E-07	-LOD-

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico y compuesta de tejido de origen orgánico higroscópico.

MS-DOS Prompt

Spectrum RABANOFE.SPE Iteration 4: ChiSquare = 2.0; Dif = 0.18%
 Hortaliza río Las Cañas



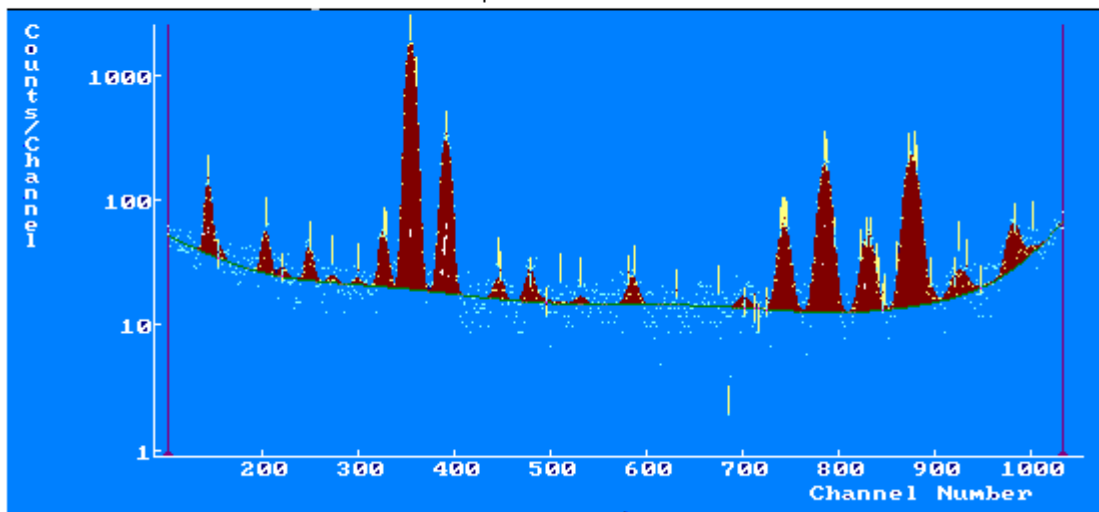
Muestra: RABANOFE MATRIZ: [A0 = 3260] WEIGHT [g/cm²]: 0.327

Elemento	E [keV]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Al	1.487	0.253	2.57E+03	0.0021	4.56E-02	7.47E-03
P	2.014	0.212	2.28E+04	0.0032	2.81E-03	5.81E-04
S	2.307	0.315	4.14E+04	0.0043	1.68E-03	2.70E-04
Cl	2.622	3.420	8.11E+04	0.0058	7.02E-03	4.77E-04
K	3.312	32.137	2.10E+05	0.0089	1.69E-02	1.07E-03
Ca	3.690	19.938	3.17E+05	0.0092	6.86E-03	4.38E-04
Ti	4.508	0.230	6.27E+05	0.0125	2.94E-05	3.88E-06

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico compuesta por tejido de origen orgánico higroscópico.

MS-DOS Prompt

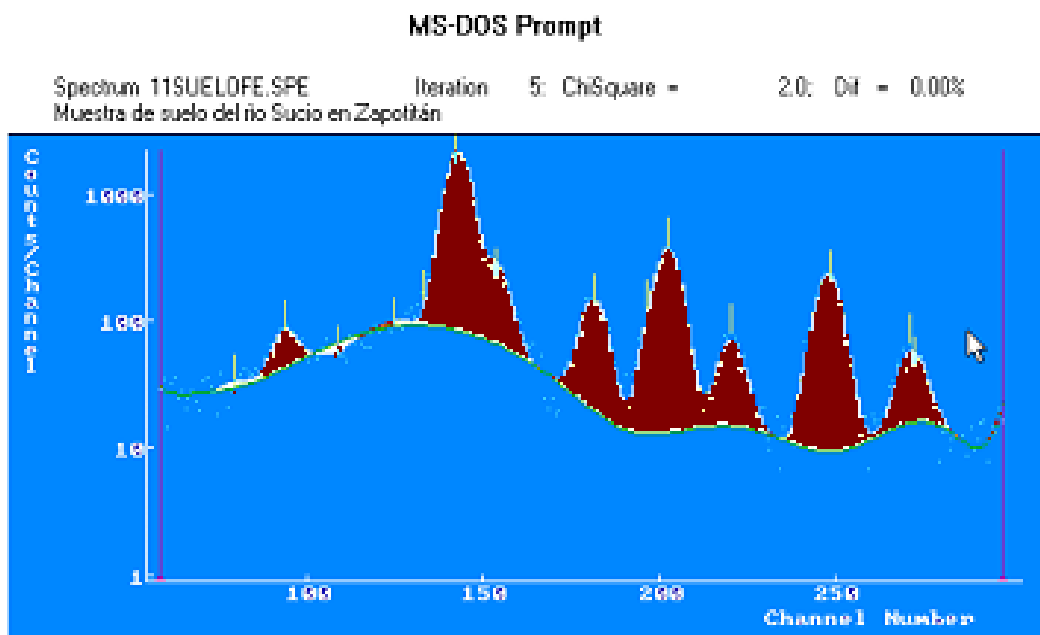
Spectrum 11SUELO.SPE Iteration 4: ChiSquare = 1.4; Dif = -0.10%
 Muestra de suelo de el río Sicio en Zapotitán



MUESTRA: 11SUELOFE MATRIZ: [AO=126.12] WEIGHT: [G/cm²]: 0.326

Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Cl	2.622	1.491	3.05E+03	0.0023	1.95E-01	1.32E-02
Ca	3.690	0.511	1.15E+04	0.0032	1.31E-02	1.15E-03
Ti	4.508	0.398	2.54E+04	0.0053	2.78E-03	2.64E-04
Cr	5.411	0.081	4.33E+04	0.0086	2.03E-04	5.75E-05
Mn	5.895	0.678	5.50E+04	0.0108	1.13E-03	8.90E-05
Fe	6.400	35.017	7.14E+04	0.0134	3.65E-02	2.21E-03
Cu	8.041	0.239	1.31E+05	0.0198	9.24E-05	1.09E-05
Zn	8.631	0.336	1.41E+05	0.0238	1.00E-04	9.83E-06
Pb	10.540	0.306	1.26E+05	0.0392	6.23E-05	6.46E-06
Rb	13.375	1.246	3.21E+05	0.0669	5.81E-05	3.96E-06
Sr	14.142	4.711	3.50E+05	0.0747	1.80E-04	1.12E-05
Y	14.933	0.843	3.80E+05	0.0827	2.69E-05	2.02E-06
Zr	15.746	5.279	4.11E+05	0.0906	1.42E-04	8.79E-06

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico compuesta de una mezcla de Aluminosilicatos, óxidos, carbonatos o nitratos.



MUESTRA: 11SUELOFE MATRIZ: [AO = 126.12] WEIGHT: [G/cm²]: 0.326

Elemento	E [Kev]	Int [c/s]	S	T[g/cm ²]	Conc [g/g]	Error [g/g]
Al	1.487	0.102	2.33E+03	0.0869	4.69E-04	7.53E-05
Si	1.739	1.050	8.88E+03	0.1044	1.07E-03	7.18E-05
P	2.014	0.745	2.06E+04	0.1088	3.16E-04	2.16E-05
S	2.307	1.545	3.75E+04	0.1388	2.83E-04	1.84E-05
Cl	2.622	33.132	7.35E+04	0.1662	2.71E-03	1.71E-04
K	3.312	1.873	1.90E+05	0.1469	6.70E-05	4.33E-06
Ca	3.690	5.417	2.87E+05	0.1696	1.11E-04	7.07E-06
Ti	4.508	3.340	5.68E+05	0.2049	2.87E-05	1.83E-06
V	4.949	0.207	6.70E+05	0.2179	1.42E-06	1.45E-07

La muestra tiene una matriz residual de origen orgánico.

ANEXO II

Fotografías de algunas zonas donde se recolectaron muestras de suelos y hortalizas



Fig. a



Fig. b



Fig. c

Fig. a. Fotografía de la zona de cultivo del río Las Cañas donde se recolectaron las muestras.

Fig. b y c. Fotografías que muestran los cultivos del Valle de Zapotitan donde se recolectaron las muestras

ANEXO III

Tabla de energías utilizada para la identificación de elementos presentes en las muestras.

TABLA DE EMISIONES DE ENERGIA DE RAYOS X [keV]

Número Atómico	K _α	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}
1 H						
2 He						
3 Li						
4 Be						
5 B						
6 C	0.277					
7 N	0.392					
8 O	0.525					
9 F	0.677					
10 Ne	0.848					
11 Na	1.041	1.067				
12 Mg	1.253	1.295				
13 Al	1.486	1.553				
14 Si	1.739	1.829				
15 P	2.013	2.136				
16 S	2.307	2.464				
17 Cl	2.622	2.815				
18 Ar	2.957	3.190				
19 K	3.312	3.589				
20 Ca	3.690	4.012	0.341	0.345		0.350
21 Sc	4.088	4.460	0.395	0.400		0.407
22 Ti	4.508	4.931	0.452	0.458		0.460
23 V	4.949	5.426	0.511	0.519		0.520
24 Cr	5.411	5.924	0.573	0.583		0.583
25 Mn	5.894	6.489	0.637	0.649		0.652
26 Fe	6.398	7.057	0.705	0.718		0.721
27 Co	6.924	7.648	0.776	0.791		0.794
28 Ni	7.471	8.263	0.851	0.869		
29 Cu	8.040	8.904	0.930	0.950		
30 Zn	8.630	9.570	1.012	1.034		
31 Ga	9.241	10.262	1.098	1.125		
32 Ge	9.874	10.979	1.188	1.218		
33 As	10.530	11.722	1.282	1.317		
34 Se	11.207	12.492	1.379	1.419		
35 Br	11.907	13.287	1.480	1.526		
36 Kr	12.631	14.107	1.586	1.636		1.703
37 Rb	13.373	14.956	1.694	1.752		2.050
38 Sr	14.140	15.829	1.806	1.871		2.196
39 Y	14.931	16.731	1.922	1.955		2.346
40 Zr	15.744	17.660	2.042	2.124	2.219	2.302
41 Nb	16.581	18.614	2.166	2.257	2.367	2.461
42 Mo	17.441	19.600	2.293	2.394	2.518	2.623
43 Tc	18.325	20.608	2.424	2.536		
44 Ru	19.233	21.646	2.558	2.683	2.835	2.964
45 Rh	20.165	22.712	2.696	2.834	3.001	3.143
46 Pd	21.121	23.806	2.838	2.990	3.171	3.328
47 Ag	22.101	24.928	2.984	3.150	3.347	3.519
48 Cd	23.106	26.081	3.133	3.316	3.528	3.716
49 Ln	24.136	27.260	3.286	3.487	3.713	3.920

Número Atómico	K _α	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}	M _α
50 Sn	25.191	28.467	3.443	3.662	3.904	4.130	
51 Sb	26.271	29.706	3.604	3.843	4.100	4.347	
52 Te	27.377	30.974	3.769	4.029	4.301	4.570	
53 I	28.508	32.272	3.937	4.220	4.507	4.800	
54 Xe	29.666	33.599	4.109				
55 Cs	30.851	34.961	4.286	4.619	4.935	5.279	
56 Ba	32.062	36.354	4.465	4.827	5.156	5.530	
57 La	33.299	37.771	4.650	5.041	5.383	5.788	0.833
58 Ce	34.566	39.223	4.839	5.261	5.612	6.051	0.883
59 Pr	35.860	40.711	5.033	5.488	5.849	6.321	0.929
60 Nd	37.182	42.231	5.229	5.721	6.088	6.602	0.978
61 Pm	38.532	43.783	5.432	5.960	6.338	6.891	
62 Sm	39.911	45.366	5.635	6.204	6.586	7.177	1.081
63 Eu	41.320	46.987	5.845	6.455	6.842	7.479	1.131
64 Gd	42.757	48.642	6.056	6.712	7.102	7.784	1.185
65 Tb	44.226	50.325	6.272	6.977	7.365	8.100	1.240
66 Dy	45.724	52.058	6.494	7.246	7.634	8.417	1.293
67 Ho	47.253	53.813	6.719	7.524	7.910	8.746	1.347
68 Er	48.813	55.606	6.947	7.809	8.188	9.087	1.405
69 Tm	50.406	57.437	7.179	8.100	8.467	9.424	1.462
70 Yb	52.030	59.322	7.414	8.400	8.757	9.778	1.521
71 Lu	53.687	61.235	7.654	8.708	9.047	10.142	1.581
72 Hf	55.382	63.183	7.898	9.021	9.346	10.514	1.644
73 Ta	57.098	65.125	8.145	9.342	9.650	10.893	1.709
74 W	58.856	67.140	8.396	9.671	9.960	11.284	1.774
75 Re	60.648	69.199	8.651	10.008	10.274	11.683	1.842
76 Os	62.477	71.298	8.910	10.354	10.597	12.093	1.914
77 Ir	64.339	73.438	9.174	10.706	10.919	12.510	1.978
78 Pt	66.241	75.618	9.441	11.069	11.249	12.940	2.048
79 Au	68.177	77.840	9.712	11.440	11.583	13.379	2.120
80 Hg	70.154	80.103	9.987	11.821	11.922	13.828	2.195
81 Tl	72.167	82.497	10.267	12.211	12.270	14.289	2.268
82 Pb	74.221	84.859	10.550	12.612	12.621	14.762	2.342
83 Bi	76.315	87.328	10.837	13.021	12.978	15.245	2.418
84 Po	78.452	89.781	11.129	13.445	13.338	15.741	
85 At	80.624	92.287	11.425	13.874		16.249	
86 Rn	82.843	94.850	11.725	14.313		16.768	
87 Fr	85.110	97.460	12.029	14.768	14.448	17.300	
88 Ra	87.419	100.113	12.338	15.233	14.839	17.845	
89 Ac	89.773	102.829	12.650	15.710		18.405	
90 Th	92.174	105.591	12.967	16.199	15.621	18.979	2.991
91 Pa	94.627	108.409	13.288	16.699	16.022	19.565	3.077
92 U	97.131	111.281	13.612	17.217	16.425	20.164	3.165
93 Np	99.407	113.725	13.942	17.747	16.837	20.781	
94 Pu	101.857	116.943	14.276	18.291	17.252	21.414	
95 Am	104.431	120.350	14.615	18.849	17.673	22.061	
96 Cm	107.139	122.733	14.953	19.399	18.096	22.703	
97 Bk	109.991	126.490	15.304	19.961	18.529	23.389	
98 Cf	112.999	127.794	15.652	20.557		24.070	

ANEXO IV

Efectos que producen a la salud algunos elementos tóxicos

ELEMENTO	EFECTOS A LA SALUD
CADMIO	Nauseas, vómitos, diarrea, calambres, disturbios sensoriales, salivación, lesiones al hígado e insuficiencia renal.
PLOMO	Interferencia con la química de las plaquetas rojas, retrasos en el desarrollo físico y mental de los niños, déficit de la vista, oído y en la habilidad en el aprendizaje de los niños y aumento en la presión sanguínea en los adultos.
COBRE	Dolor de estómago e intestino, daños en los riñones e hígado, y anemia.
CROMO	Irritación en la piel. o ulceraciones, daños al hígado, riñones, circulación y tejidos nerviosos.
MERCURIO	Daños en los riñones.
NIKEL	Irritación en la piel, daños al hígado y corazón y obesidad.
SELENIO	Cambios (pérdida) en el pelo y uñas, daños en los tejidos del hígado, riñones y nervios, fatiga e irritabilidad.

Tomado de una publicación de la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos.