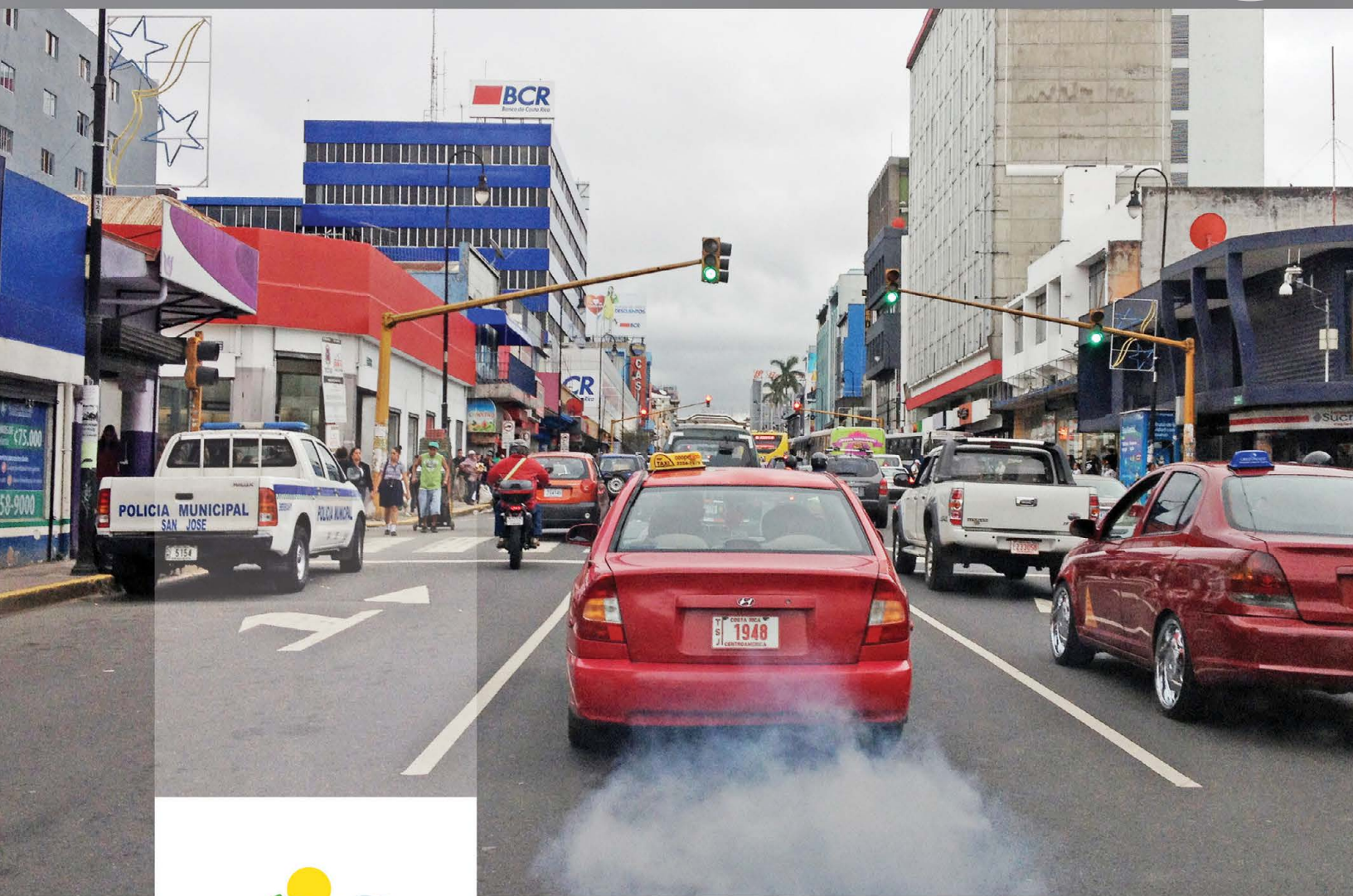


ciencias ambientales 48



UNA
UNIVERSIDAD
NACIONAL
COSTA RICA

CONTAMINACIÓN
ATMOSFÉRICA
EN COSTA RICA:
RESULTADOS DE
ESTUDIOS RECIENTES

ciencias ambientales



CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN COSTA RICA: RESULTADOS DE ESTUDIOS RECIENTES



Diciembre 2014 - N.º 48 - ISSN 1409-2158

Ciencias Ambientales, revista semestral de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, fue creada en 1980. Su objetivo es estimular y difundir la investigación y la discusión científica en el campo de lo ambiental. Publica resultados de investigación referentes a situaciones ambientales y, de manera secundaria, ensayos teóricamente consistentes con algún enfoque científico, atinentes a problemas de ese mismo ámbito temático. Se dirige principalmente a académicos, estudiantes de nivel superior y funcionarios e integrantes de organizaciones gubernamentales y no gubernamentales con competencias en lo ambiental.

634.9 Ambientales/ Escuela de Ciencias Ambientales.—
C569C N.º 48 (2014) – Heredia, C.R.

Semestral

1. Ecología
Publicaciones periódicas.
I. Universidad Nacional. Escuela de Ciencias
Ambientales.

Revista semestral de la
Escuela de Ciencias Ambientales,
Universidad Nacional
Teléfono: (506) 2277-3688
Fax: (506) 2277-3289
ambientico@una.cr
Apartado postal: 86-3000
Heredia, Costa Rica
www.ambientico.una.ac.cr

Consejo editor

Enrique Lahmann, UICN
Enrique Leff, UNAM (México)
Sergio Molina, Universidad Nacional
Arturo Sánchez, Universidad de Alberta (Canadá)
Olman Segura, Universidad Nacional
Rodrigo Zeledón, Universidad de Costa Rica
Gerardo Budowski (†), Universidad para la Paz

Director y editor

Eduardo Mora, Universidad Nacional

Asistencia

Rebeca Bolaños

Foto de portada

Alessandra Baltodano. Emisiones contaminantes en
San José centro.

Contenido

Editorial	3
Resultados recientes de estudios sobre contaminación atmosférica en Costa Rica	
Jorge Herrera	5
Inventario de emisiones de contaminantes criterio de Costa Rica en 2011	
Jorge Herrera, Susana Rodríguez, Erika Herrera, José Félix Rojas, Víctor Hugo Beita y David Solórzano	20
Uso de muestreadores pasivos para la determinación de dióxido de nitrógeno en dos municipios del área metropolitana de Costa Rica en 2004-2013	
Jorge Herrera, José Félix Rojas, Víctor Hugo Beita y María Chaves	30
Composición química de muestras de depositación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica en 2012	
Jorge Herrera, José Félix Rojas, Víctor Hugo Beita, Agustín Rodríguez, David Solórzano y Hazel Argüello	39
Concentración y composición química de partículas PM₁₀ en el área metropolitana de Costa Rica en 2012	
Jorge Herrera, José Félix Rojas, María Martínez, Geoffroy Avar, Wendy Sáenz, Víctor Hugo Beita, Agustín Rodríguez y Alejandro Agüero	54
Comparación de la composición química de partículas PM₁₀ y PM_{2,5} colectadas en ambientes urbanos y volcánicos del área metropolitana de Costa Ricas	
Normas mínimas para la presentación de artículos a la revista <i>Ciencias Ambientales</i> con vistas a su publicación	65
Sistema de arbitraje de la revista <i>Ciencias Ambientales</i>	68

EDITORIAL

Resultados recientes de estudios sobre contaminación atmosférica en Costa Rica

Esta edición, dedicada a los diez años de existencia del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional, contiene una selección de artículos que constituyen las culminaciones de varias investigaciones científicas referentes a diversos aspectos de la contaminación atmosférica en Costa Rica. Ellos muestran desarrollos relevantes del trabajo investigativo realizado durante una década por tal entidad.

Los investigadores del Laboratorio, y autores de los escritos que presentamos, son conscientes de los enormes desafíos ambientales—particularmente en materia de contaminación—que enfrentan las sociedades modernas. De cara a esa problemática, y como punto de partida para el planteamiento de estrategias de intervención, resultan de especial importancia las mediciones de contaminantes en las diversas matrices ambientales. Consecuentemente, desde su fundación, el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Una apostó por la acreditación de la competencia técnica de sus ensayos con la norma ISO 17025:2005, como mecanismo para asegurar la validez, exactitud y confiabilidad de sus resultados de medición. Así, los proyectos de investigación que se efectúan parten de una plataforma analítica que garantiza la trazabilidad de las mediciones a patrones nacionales e internacionales, la participación en rondas de intercomparación y la validación de las

metodologías analíticas como medio para asegurar la idoneidad de tales proyectos de investigación en relación con los propósitos establecidos.

De tal manera, se ha logrado la consolidación de valiosas herramientas puestas al servicio de los habitantes del país, tales como la red de monitoreo de calidad del aire y depositación húmeda del área metropolitana de Costa Rica—red que, por cierto, es la única en América Latina que cuenta con la acreditación de todos sus ensayos químicos— y el sistema de vigilancia de calidad de las aguas superficiales en la subcuenca del río Virilla.

La actividad académica realizada, en coordinación con actores como ministerios, gobiernos locales, instituciones estatales autónomas y grupos comunales organizados, ha dado resultados innovadores que ayudan al desarrollo de políticas públicas en materia de calidad ambiental. Entre los resultados que merecen ser mencionados están los primeros inventarios de emisiones de contaminantes criterio de país, el desarrollo de factores nacionales de emisión de gases de efecto invernadero, el diagnóstico nacional de niveles de partículas PM_{2,5} incluyendo su composición química, el estudio de concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado fino y grueso y el análisis de niveles de carbonilos en diversas regiones del área metropolitana.

En estos diez años, el tipo de investigación planteada ha evolucionado hacia la interdisciplinariedad, abriendo paso a abordajes innovadores de viejos problemas existentes en el país, como el de la sostenibilidad del servicio de abastecimiento de agua por parte de pequeños operadores comunales. En efecto, el programa de fortalecimiento de las *asociaciones administradoras de sistemas de acueductos y alcantarillados comunales* (“asadas”), denominado “UNA gota de

agua”, ha logrado en este período coadyuvar al fortalecimiento de más de sesenta de esas asociaciones en materia de gestión administrativo-financiera, calidad físico-sanitaria, gestión del riesgo y adaptación al cambio climático, entre otros. Este es un ejemplo de articulación de, por un lado, la academia que realiza investigación científica de calidad con, por el otro lado, la sociedad nacional con sus necesidades. Ambas marchando juntas por el progreso.



Alessandra Baltodano. Medidor de partículas menores a 10 micras (PM10), San José.

Inventario de emisiones de contaminantes criterio de Costa Rica en 2011

Jorge Herrera

El autor, químico, es coordinador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional.

Resumen

Se determinaron las emisiones de contaminantes criterio a la atmósfera, generadas en Costa Rica durante el año 2011, a partir de la aplicación de factores de emisión, medición en fuentes, aplicación de modelos mecanísticos y balance de materiales. En total se registraron 1 898 591 toneladas de contaminantes criterio, donde las fuentes móviles constituyen las principales aportaciones, con cerca de un 61 %, seguidas de las fuentes área y fijas, con 21 % y 18 %, respectivamente. El contaminante más abundante en peso, generado antropogénicamente durante el 2011, fue el monóxido de carbono (CO). Este se emitió a la atmósfera cerca de 856 264 toneladas al año, principalmente por las fuentes móviles; le siguen en orden de importancia las emisiones de gases orgánicos totales (GOT) con más de 434

Abstract

Criteria pollutant emissions were determined in Costa Rica in 2011, from the application of emission factors, measurement sources, the application of mechanistic models and material balance. A total of 1 898 591 tons of criteria pollutants which were recorded, mobile sources are the main contributions with nearly 61 %, followed by the area and stationary sources, with 21 % and 18 % respectively. The most abundant pollutant in weight, anthropogenically generated during 2011 was the carbon monoxide (CO), issuing into the atmosphere about 856 264 tonnes per year, mainly for mobile sources; next in order of importance emissions of total organic gases (GOT) with more than 434 777 tonnes per year, with mobile sources which generate 40 %.

Introducción

La contaminación atmosférica es, actualmente, uno de los problemas ambientales más serios debido a su impacto negativo sobre la calidad del aire, la salud pública, la conservación de ecosistemas y el desarrollo económico, razones por las cuales se requiere el desarrollo de políticas públicas que garanticen su control efectivo (Kara et al., 2013; Kunzli et al., 2001; Pandey et al., 2013). Los contaminantes que afectan la calidad del aire se clasifican en contaminantes criterio y no criterio. Los primeros se han identificado como perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos y recibieron esta denominación porque fueron objeto de evaluaciones publicadas en documentos de calidad del aire en los Estados Unidos, con el objetivo de establecer niveles permisibles que protegieran la salud y el medio ambiente. Actualmente el término “contaminantes criterio” ha sido adoptado en muchos países y se ubican en esta categoría los siguientes compuestos:

777 toneladas anuales, por lo que son las fuentes móviles las que generan el 40 %.

Palabras clave: contaminantes criterio, inventario de emisiones, emisiones a la atmósfera, fuentes móviles contaminantes, monóxido de carbono.

Keywords: criteria pollutants, emissions inventories, emissions, mobile source pollutants, carbon monoxide.

dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado (MP), plomo (Pb), monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃) (Mage et al., 1996). Para cada contaminante criterio se han desarrollado guías y normas, estos instrumentos son recomendaciones que establecen los niveles de exposición a contaminantes atmosféricos, a fin de reducir los riesgos o proteger de los efectos nocivos (INE, 2005).

La generación de los contaminantes criterio resulta de una compleja mezcla de fuentes, que van desde las chimeneas de procesos de combustión industriales y los vehículos de transporte público y privado, hasta el uso individual de productos de aseo, limpiadores domésticos y pinturas. Debido a la compleja naturaleza de la contaminación del aire, se requieren planes detallados para identificar las fuentes de emisión, así como el desarrollo de métodos para reducir el impacto sobre la salud, ocasionado por la exposición a los contaminantes (Tian et al., 2007).

Los inventarios de emisiones constituyen una pieza crucial para las actividades de gestión de la calidad del aire, tanto en los niveles urbano y regional como en el global, ya que son instrumentos que permiten identificar, para cada una de las diversas fuentes presentes en el ámbito geográfico de cobertura, cuáles contaminantes se están emitiendo, en qué tasa se producen, así como sus variaciones temporales y espaciales. Un inventario de emisiones con un bajo nivel de incertidumbre puede proveer información fundamental para explorar los mecanismos de formación de algunos de los contaminantes del aire y así servir de guía para los tomadores de decisiones con respecto al diseño de estrategias para el control de la contaminación del aire (Itahashi et al., 2013).

Los inventarios pueden incluir uno o varios tipos de fuentes: puntuales (aquellas que se dan en un punto fijo o estacionario, como calderas, hornos, industrias químicas, refinerías de petróleo, fábricas), móviles (incluyen a las diversas formas de transporte sobre carretera tales como automóviles, camiones, motocicletas, etc.), área (serie de fuentes pequeñas, numerosas y dispersas, que no puede ser incluida de manera eficiente en un inventario de fuentes puntuales, pero que en conjunto puede afectar la calidad del aire en una región) y naturales (TNRCC, 1999). La estimación de los aportes a las emisiones de las diversas fuentes se puede realizar utilizando alguna de las siguientes técnicas:

- Muestreo en la fuente: Son mediciones directas de la concentración de contaminantes en un volumen medido de gas y su respectivo caudal en la chimenea.
- Modelos de emisión: Son ecuaciones desarrolladas que permiten estimar las emisiones, a partir de uno o más parámetros que caracterizan los procesos y que resultan sustancialmente más fáciles de medir (Radian International, 1997).
- Encuestas: Son cuestionarios diseñados para recopilar datos de emisiones. A menudo son utilizados para reunir información de fuentes puntuales desarrolladas en el nivel de establecimiento.
- Factores de emisión: Son relaciones entre la cantidad de un contaminante emitido y una sola unidad de actividad. La actividad puede consistir en datos basados en procesos (e. g., producción, horas de operación, área superficial) o en datos basados en censos (e. g., población, número de empleados) (INE, 2005).
- Balance de materiales: Se usan mediciones de todos los componentes, de un proceso, excepto el aire para determinar las emisiones.

- Extrapolación: Consiste en el escalamiento de las emisiones de una fuente dada a otra, con base en un parámetro de escalamiento conocido para ambas fuentes (e. g., cantidad de producción, área del terreno, número de empleados).

El presente artículo muestra los principales resultados del inventario de emisiones de contaminantes criterio para Costa Rica, tomando como base el 2011, con el fin de identificar las principales fuentes contribuidoras de la generación de los diversos contaminantes que influyen en la calidad del aire de los centros urbanos del país, y así apoyar la generación de política pública que ayude a abatir los problemas de contaminación atmosférica.

Metodología

Características del inventario

El inventario de emisiones (IE) desarrollado posee como año base 2011, debido a que la totalidad de las dependencias gubernamentales contaban con información completa para ese año. El período de este inventario corresponde a un año con una cobertura geográfica nacional y una resolución a escala cantonal. El IE incluye las emisiones estimadas para siete contaminantes, a saber: óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), gases orgánicos totales (GOT), gases orgánicos reactivos (GOR), monóxido de carbono (CO), partículas suspendidas (PM) y amoníaco (NH₃). En materia de especiación, únicamente, se trabajó en material particulado en las fracciones de tamaño PM₁₀ y PM_{2.5}.

Técnicas para el cálculo de las emisiones *Fuentes móviles*

Las emisiones generadas por esta categoría fueron estimadas mediante la técnica de factores de emisión, las cuales se obtuvieron utilizando el software Mobile 6; este es un modelo

computacional desarrollado por la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, por sus siglas en inglés) y modificado de acuerdo con las condiciones imperantes en Costa Rica. En la tabla 1 se muestra la información requerida por el modelo Mobile 6 para el cálculo de los factores de emisión. Además de lo anterior, este programa

Tabla 1. Información requerida como datos de entrada para la operación del modelo MOBILE 6

Parámetro	Datos de entrada proporcionados
Región	Ciudad a una altitud menor o igual a 5 500 ft (1 677 m)
Año calendario por evaluar	2011
Velocidad promedio de circulación en la región	33,1 km/h ⁽¹⁾
Temperatura máxima diaria para la región	35,9 °C ⁽²⁾
Temperatura mínima diaria para la región	14,6 °C ⁽²⁾
Presión de vapor reid de la gasolina	64,05 kPa ⁽³⁾
Contenido de azufre en diésel	10 ppm ⁽³⁾
Contenido de azufre en gasolina	80 ppm ⁽³⁾
Contenido de oxigenados en gasolina	0,55 % ⁽³⁾

(1) Dato tomado del Estudio de Oferta y Demanda de Transporte, PRUGAM (2010).
(2) Promedio de las estaciones del Instituto Meteorológico Nacional ubicadas en la zona.
(3) Información proporcionada por la Refinadora Costarricense de Petróleo.

Adicionalmente, se clasificó la flota vehicular en circulación del país, a enero del 2011, de acuerdo con las categorías establecidas por el Mobile 6 (tabla 2). La base de datos utilizada como insumo para realizar dicha clasificación fue obtenida del Departamento de Marchamos del Instituto Nacional de Seguros. A partir de estos datos, se realizaron las siguientes consideraciones:

- El parque vehicular que circula en el país tiene un rango de antigüedad de más de 30 años; sin embargo, debido a las necesidades del modelo Mobile 6, fue necesario acortar la clasificación a 25 años modelo.
- Las unidades de clasificación utilizadas corresponden a automóviles, carga liviana, carga pesada, autobuses, taxis y motocicletas.

requiere los siguientes datos de la flota vehicular (USEPA, 2002):

- Fracciones de participación de la flota por tipo de vehículo y año modelo.
- Fracciones de los kilómetros recorridos por tipo de vehículo y año modelo.

- Para los efectos del cálculo de factores de emisión, se consideraron los tractocamiones como parte de la categoría de carga pesada, al igual que los remolques, los cuales se contaron como unidades independientes.
- Se asume que los vehículos que circulan en el país tienen actividad los 365 días del año, haciendo a un lado el programa de restricción vehicular existente en la ciudad de San José, debido a que su área de cobertura es despreciable con respecto al área de estudio.

Los datos de actividad fueron tomados de la Encuesta del recorrido medio anual de los vehículos en circulación en Costa Rica, elaborada por la Dirección Sectorial de Energía de Costa Rica (DSE, 2009) (tabla 3).

Tabla 2. Categorías vehiculares empleadas por Mobile 6

Número	Tipo de vehículo	Descripción
1	LDGV	Vehículos ligeros a gasolina (autos de pasajeros)
2	LDGT1	Camiones ligeros a gasolina clase 1 (PBV* de 0 a 2,722 kg; PP** de 0 a 1,701 kg)
3	LDGT2	Camiones ligeros a gasolina clase 2 (PBV de 0 a 2,722 kg; PP > 1,701 a 2,608 kg)
4	LDGT3	Camiones ligeros a gasolina clase 3 (PBV > 2,722 a 3,856 kg; PPA*** de 0 a 2,608 kg)
5	LDGT4	Camiones ligeros a gasolina clase 4 (PBV > 2,722 a 3,856 kg; PPA de 2,609 kg y mayores)
6	HDGV2b	Vehículos pesados a gasolina clase 2b (PBV > 3,856 a 4,536 kg)
7	HDGV3	Vehículos pesados a gasolina clase 3 (PBV > 4,536 a 6,350 kg)
8	HDGV4	Vehículos pesados a gasolina clase 4 (PBV > 6,350 a 7,258 kg)
9	HDGV5	Vehículos pesados a gasolina clase 5 (PBV > 7,258 a 8,845 kg)
10	HDGV6	Vehículos pesados a gasolina clase 6 (PBV > 8,845 a 11,794 kg)
11	HDGV7	Vehículos pesados a gasolina clase 7 (PBV > 11,794 a 14,969 kg)
12	HDGV8a	Vehículos pesados a gasolina clase 8a (PBV > 14,969 a 27,216 kg)
13	HDGV8b	Vehículos pesados a gasolina clase 8b (PBV > 27,216 kg)
14	LDDV	Vehículos ligeros a diésel (autos de pasajeros)
15	LDDT12	Camiones ligeros a diésel clases 1 y 2 (PBV de 0 a 2,722 kg)
16	HDDV2b	Vehículos pesados a diésel clase 2b (PBV de 3,856 a 4,536 kg)
17	HDDV3	Vehículos pesados a diésel clase 3 (PBV > 4,536 a 6,350 kg)
18	HDDV4	Vehículos pesados a diésel clase 4 (PBV > 6,350 a 7,258 kg)
19	HDDV5	Vehículos pesados a diésel clase 5 (PBV > 7,258 a 8,845 kg)
20	HDDV6	Vehículos pesados a diésel clase 6 (PBV > 8,845 a 11,794 kg)
21	HDDV7	Vehículos pesados a diésel clase 7 (PBV > 11,794 a 14,969 kg)
22	HDDV8a	Vehículos pesados a diésel clase 8a (PBV > 14,969 a 27,216 kg)
23	HDDV8b	Vehículos pesados a diésel clase 8b (PBV > 27,216 kg)
24	MC	Motocicletas a gasolina
25	HDGB	Autobuses a gasolina (escolar y transporte urbano e interurbano)
26	HDDBT	Autobuses de transporte urbano e interurbano a diésel
27	HDDBs	Autobuses escolares a diésel
28	LDDT34	Camiones ligeros a diésel clases 3 y 4 (PBV > 2,722 a 3856 kg)

Tabla 3. Datos de actividad de la flota vehicular que circula en Costa Rica

Categoría de vehículo	Kilómetros promedio recorridos en un año
Automóvil particular	20768
Carga liviana	27990
Carga pesada	38934
Taxis	86109
Buses	43417
Motos	16091

Fuente: Dirección Sectorial de Energía, 2009.

Fuentes fijas

Para fines de cálculo de las emisiones correspondientes a esta categoría, se utilizaron las siguientes fuentes de información:

- Listado de empresas y establecimientos comerciales con domicilio en Costa Rica, inscritos en el sistema de la Caja Costarricense de Seguro Social (CCSS) con cuarenta o más funcionarios registrados en planilla durante el año 2011.
- Encuestas aplicadas a una población muestral de fuentes fijas ubicadas en el área de estudio, a partir del listado obtenido en el punto anterior.
- Balance de energía para la República de Costa Rica, 2011.
- Factores de emisión para distintas actividades industriales, obtenidos vía encuestas directas a las industrias en Costa Rica.

Las emisiones generadas por proceso productivo fueron calculadas utilizando los factores de emisión, de acuerdo con el Source Code Classification (SCC) de la USEPA (1995). Los factores utilizados son factores sin control, ya que en la encuesta que se aplicó a la muestra seleccionada de fuentes fijas, el industrial proporciona información de los equipos de control con que cuenta, así como de la eficiencia de dichos equipos.

La información utilizada para estimar las emisiones por combustión en fuentes fijas incluyó el levantamiento de la capacidad del equipo de combustión, el consumo y tipo de combustible utilizado, el tipo de quemador y si cuenta con algún sistema de control para los gases de combustión y, por último, los horarios de operación.

Toda la información es evaluada, analizada y procesada con la siguiente ecuación:

$E = A * FE$ Ecuación 1 (Sin control)

$E = A * FE * \left(1 - \frac{EC}{100}\right)$ Ecuación 2 (Con control)

E = emisión de contaminante [$\frac{kg}{hr}$ de contaminante emitido]

A = tasa de actividad [$\frac{m^3}{año}$ de combustible]

FE = factor de emisión, [kg de contaminante emitido por m^3 de combustible quemado]

EC = eficiencia del sistema de control [%]

Para el cálculo de las emisiones por combustión se consideró lo siguiente:

- De la encuesta aplicada a las fuentes fijas se toma el consumo y tipo de combustible reportado por la industria, para cada equipo de combustión, así como la capacidad térmica de estos, se aplica el factor de emisión correspondiente y se realiza el cálculo de las emisiones, tomando en cuenta las horas y los días de operación de los equipos.
- Si el equipo de combustión cuenta con algún dispositivo para controlar sus emisiones, se considera la eficiencia de control, y la emisión de este equipo debe ser afectada por dicha eficiencia para estimar la emisión total (emisión controlada y emisión sin control), es decir, la emisión que realmente se emite a la atmósfera.
- En aquellas industrias a las cuales no se les aplicó la encuesta, se tomaron los datos de consumo de combustibles para el sector industrial del Balance Energético de Costa Rica del 2011.

Fuentes de área

En general, se aplicó la metodología de estimación de emisiones propuesta en los manuales del Programa de Inventario de Emisiones para México (Radian Internacional, 1997). Los procedimientos para estimar las emisiones de este sector son variados, debido a que las fuentes emisoras

involucran tanto procesos de combustión, como de degradación biológica, fugas de combustibles y evaporación de disolventes, entre otros. En la

tabla 4 se presentan las principales categorías y subcategorías de fuentes de emisión, así como su respectiva metodología de cálculo.

Tabla 4. Descripción de las fuentes de área incluidas en el inventario de emisiones

Categoría	Nombre de la fuente	Técnica de estimación	Fuentes de información
Quemado de combustibles en fuentes estacionarias	Uso doméstico de combustibles: leña	Factor de emisión	Viviendas que utilizan leña por municipio (Encuesta Nacional de Hogares, INEC). Consumo anual doméstico de leña en el país (Dirección Sectorial de Energía).
	Uso doméstico de combustibles: GLP	Factor de emisión	Viviendas que utilizan GLP por municipio (Encuesta Nacional de Hogares, INEC). Consumo anual doméstico de GLP en el país (Dirección Sectorial de Energía).
	Uso doméstico de combustibles: queroseno	Factor de emisión	Viviendas que utilizan queroseno por municipio (Encuesta Nacional de Hogares, INEC). Consumo anual doméstico de queroseno en el país (Dirección Sectorial de Energía).
	Uso comercial de combustibles: GLP	Factor de emisión	Estadísticas del sector comercial por municipio (INEC). Consumo anual de GLP en el país para el sector comercial (Dirección Sectorial de Energía).
	Uso comercial de combustibles: diésel	Factor de emisión	Estadísticas del sector comercial por municipio (INEC). Consumo anual de diésel en el país para el sector comercial (Dirección Sectorial de Energía).
	Uso de diésel en el sector público	Factor de emisión	Estadísticas de empleo en el sector público por municipio (Encuesta Nacional de Hogares, INEC). Consumo anual de diésel en el sector público del país, 2011 (Dirección Sectorial de Energía).
	Uso de <i>fuel oil</i> en el sector público	Factor de emisión	Estadísticas de empleo en el sector público por municipio (Encuesta Nacional de Hogares, INEC). Consumo anual de <i>fuel oil</i> en el sector público del país, 2011 (Dirección Sectorial de Energía).
Fuentes móviles que no circulan por carreteras	Uso de GLP en el sector transporte	Factor de emisión	Estadísticas de población (Encuesta Nacional de Hogares, INEC). Consumo anual de GLP en el sector transporte del país (Dirección Sectorial de Energía).
	Ferrocarriles	Factor de emisión	Datos de consumo de combustible en la operación del ferrocarril durante el 2011 (DSE)

Categoría	Nombre de la fuente	Técnica de estimación	Fuentes de información
Fuentes móviles que no circulan por carreteras	Aeronaves	Factor de emisión (modelo FAEED 3.1)	Número de operaciones (incluyendo modelos de aeronaves) realizadas en los aeropuertos ubicados en el área de estudio, durante el 2011 (Dirección General de Aviación Civil).
	Terminales de autobuses	Factor de emisión (Mobile 6 USEPA)	Ubicación de estaciones de autobuses, número de autobuses, número de operaciones de los autobuses, modelos y tipo de combustibles de los autobuses (Consejo de Transporte Público, MOPT).
Uso de disolventes	Recubrimiento de superficies arquitectónicas	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC).
	Pintado de carrocerías	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC).
	Pintura de tráfico	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC).
	Uso doméstico de solventes	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC).
	Lavado en seco	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC).
	Artes gráficas	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC).
Almacenamiento y transporte de derivados del petróleo	Distribución de gasolina	Factor de emisión	Volumen de gasolina distribuido en las estaciones de servicio del país (ARESEP).
	Carga de combustible en aeronaves	Factor de emisión	Volumen de combustible para aviones distribuido en los aeropuertos del país (RECOPE).
	Distribución de gas licuado del petróleo	Factor de emisión	Uso total de GLP en el área de estudio (Dirección Sectorial de Energía).
Fuentes industriales ligeras y comerciales	Panaderías	Factor de emisión	Población de Costa Rica 2011 (INEC). Consumo de pan por habitante: 24,8 kg/hab. por año (Ministerio de Salud, 2001).
	Esterilización en hospitales	Factor de emisión	Factor de emisión asociado a la unidad médica (Procedures for Estimating and Allocating Area Source Missions of Air Toxics. EPA Contract no. 68-02-4254 Work Assignment no. 105). Número de camas por unidad médica (CCSS).
	Actividades de construcción	Factor de emisión	Área total de construcción en el 2011 (Colegio Federado de Ingenieros y Arquitectos).

Categoría	Nombre de la fuente	Técnica de estimación	Fuentes de información
Actividades agrícolas	Uso de plaguicidas	Factor de emisión	Uso anual de plaguicidas por ingrediente activo (SFE, MAG). Método de aplicación de los plaguicidas (MAG). Presiones de vapor de los ingredientes activos (USEPA AP42, tabla 9.2.2-1). Tipo de formulación (emulsión, solución, etc.): casas comerciales, etiquetas de productos.
		Factor de emisión	Uso anual de fertilizante por tipo de producto (SFE, MAG). Contenido de nitrógeno por tipo de fertilizante (SFE, MAG).
	Desechos de animales	Factor de emisión	Población estimada de animales (Cámara de Avicultores, Cámara de Porcicultores, etc.).
	Labranza agrícola	Factor de emisión	Área agrícola cultivada total por tipo de cultivo (INEC).
Manejo de residuos	Quema de basura a cielo abierto	Factor de emisión	Cantidad de viviendas en donde se quema basura (INEC). Tasa de generación de basura por habitante (Ministerio de Salud).
	Rellenos sanitarios	Factor de emisión	Ministerio de Salud: datos de cantidad de residuos ingresada a vertederos y rellenos durante el 2011.
	Tratamiento de aguas residuales	Factor de emisión	Volumen de aguas residuales vertidas con previo tratamiento en Costa Rica (Ministerio de Salud).
	Emisiones domésticas de amoníaco (pañales, mascotas, respiración humana, transpiración humana, desechos humanos)	Factor de emisión	Datos de población de Costa Rica, 2011 (INEC).
	Humo de cigarrillos	Factor de emisión	Datos de población de Costa Rica, 2011 (INEC).
	Incendios en construcciones	Factor de emisión	Datos de vivienda (INEC). Datos de incendios acontecidos en el 2011 (Cuerpo de Bomberos de Costa Rica).
	Incendios forestales	Factor de emisión	Área quemada por año (SINAC, MINAE). Distribución del tipo de bosque (SINAC, MINAE). Carga de combustible (biomasa quemada).

Categoría	Nombre de la fuente	Técnica de estimación	Fuentes de información
Fuente de áreas misceláneas	Polvo de caminos pavimentados	Factor de emisión	Población (INEC). Tasas KRV per cápita (Dirección Sectorial de Energía, MINAE). Distribución de KRV en caminos pavimentados y no pavimentados (MOPT). Carga de sedimentos (LANAME, UCR). Peso promedio de los vehículos (INS). Datos sobre precipitación (IMN).
	Polvo de caminos no pavimentados	Factor de emisión	Población (INEC). Tasas KRV per cápita (Dirección Sectorial de Energía, MINAE). Distribución de KRV en caminos pavimentados y no pavimentados (MOPT). Carga de sedimentos (LANAME, UCR). Peso promedio de los vehículos (INS). Datos sobre precipitación (IMN).

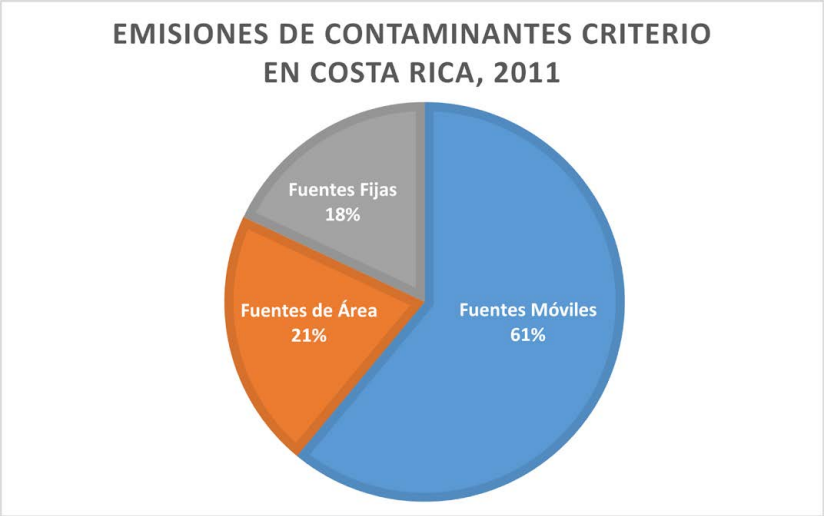
Evaluación de la incertidumbre

La metodología empleada en la identificación de la incertidumbre se basó en lo descrito en el Manual de Control y Aseguramiento de la Calidad del Programa de Mejoramiento de los Inventarios de Emisiones de la US EPA (ERG, 1997), así como en las directrices y la orientación del IPCC sobre las buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero, propuesta por el IPCC (Panel Intergubernamental de Cambio Climático, por sus siglas en inglés). Cabe aclarar que no existen metodologías de incertidumbre establecidas para inventarios de contaminantes criterio, por lo que la US EPA recomienda las guías desarrolladas por el IPCC.

De manera general, se utilizó el método TIER 1 para combinar incertidumbres, basado en la propagación de errores. Es un método de combinación de varianzas y covarianzas para una variedad de funciones, incluyendo las que se utilizan en inventarios. Da una solución exacta

para funciones lineales aditivas y una aproximación para productos de dos términos. La mayoría de los inventarios de emisiones son sumas de emisiones, que son los productos de datos de actividad y factores de emisión. Suponiendo que ambas cantidades tengan alguna incertidumbre, esas ecuaciones de inventarios no son lineales con respecto a los cálculos de incertidumbres (IPCC, 2000).

Figura 1. Distribución de la contribución a las emisiones por tipo de fuentes en el inventario de 2011



Resultados y discusión

Datos generales

Durante el 2011, se emitieron en Costa Rica un total de 1 898 591 toneladas de contaminantes criterio al aire donde, según se muestra en la figura 1, las fuentes móviles constituyen las principales aportaciones con cerca de un 61 %, seguido de las fuentes área y fijas, con 21 % y 18 %, respectivamente. Si se divide la cantidad de contaminantes emitidos con respecto a la población existente en el país durante este año, se puede observar que en promedio cada costarricense emitió alrededor de 0,44 ton durante ese período. Al comparar este indicador nacional con los respectivos valores para otros países de la región como Guatemala y El Salvador (0,40 y 0,24 ton/hab., respectivamente), se puede concluir que el país posee un patrón de emisión, per cápita, mayor.

El contaminante más abundante en peso, generado antropogénicamente durante el año 2011, fue el monóxido de carbono (CO), del cual se emitieron a la atmósfera cerca de 856 264 toneladas al año y fue generado principalmente por las fuentes móviles; le siguen en orden de importancia las emisiones de gases orgánicos totales (GOT) con más de 434 777 toneladas anuales, así que son las fuentes móviles las que generan el 40 %. Referente a la contaminación antropogénica por NOx, se estima que se liberaron al aire alrededor de 138 597 toneladas y el 79,1 % lo generaron las fuentes móviles; de las PM₁₀, se tiene que de las 36 453 ton/año que se emiten, el 62,1 % se desprende de fuentes de área; del total

de PM₁₀, aproximadamente el 69 % son partículas menores a 2,5 µm (PM_{2,5}) y con respecto al cálculo del amoniaco que se estima en 16 328 toneladas, las fuentes de área son las principales emisoras, en particular, por la categoría de emisiones domésticas (figura 3).

Figura 2. Distribución de las emisiones por contaminante criterio emitido en Costa Rica durante 2011

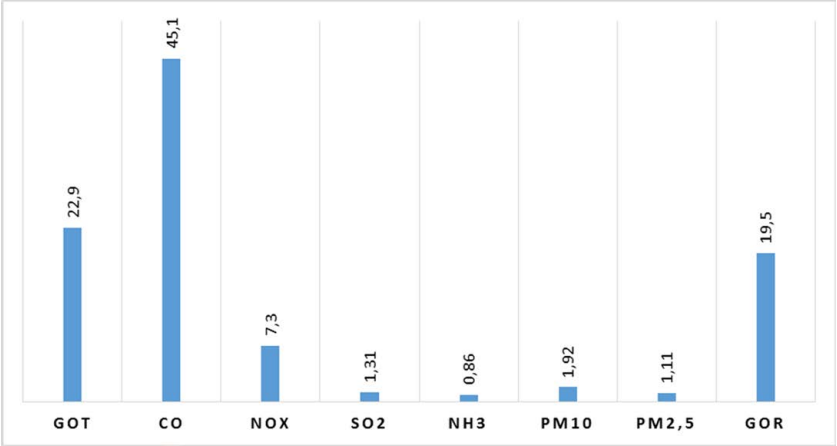
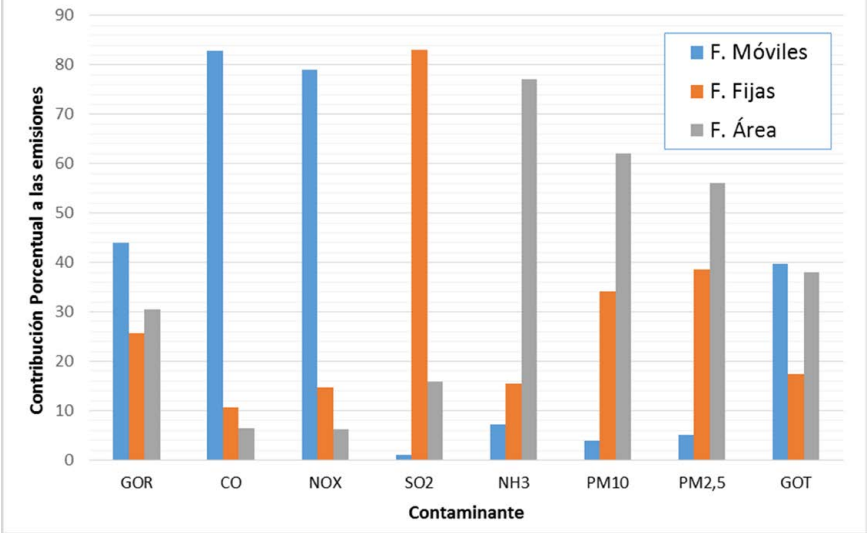


Figura 3. Distribución porcentual de la contribución de las fuentes, por tipo de contaminante criterio en 2011



Emisiones por contaminante

La importancia de desagregar las emisiones por contaminante, básicamente, obedece a la necesidad de conocer qué fuente es la generadora más representativa de las emisiones de cada contaminante y con ello dirigir acciones directas sobre esta emisión para mejorar la calidad del aire. La siguiente sección describe con mayor detalle las emisiones, por cada uno de los contaminantes estimados, así como sus principales generadores.

Partículas menores a 10 y 2,5 micrómetros (PM_{10} y $PM_{2,5}$): En Costa Rica, la generación de partículas se debe principalmente a la circulación por caminos sin pavimentar, sector que forma parte de las fuentes de área. En total, se tienen 36 506 toneladas anuales de PM_{10} , de estas, las vialidades sin pavimentar aportan el 27,4 % y las vialidades pavimentadas el 5,2 %. Otros sectores de importancia son las fuentes fijas con 34,1 %, las actividades agrícolas y el tratamiento de residuos con el 9,2 % y el 13,6 %, así como los vehículos de carga liviana con el 10, 8%. Para el inventario, se tiene que el 32,6 % de las PM_{10} en el 2011 es de origen geológico, asumiendo que las partículas generadas por las vialidades pavimentadas y no pavimentadas

corresponden a este tipo de partículas. El factor de actividad para el cálculo de emisiones de partículas resuspendidas en las vialidades son los kilómetros recorridos por los vehículos sobre ellas, los cuales van en aumento conforme crece la flota vehicular, con lo cual, es de esperar que las partículas de este tipo vayan en aumento.

Las $PM_{2,5}$ se estimaron en 21 074 toneladas anuales y son las principales generadoras las actividades de manejo de residuos, especialmente la quema de basura a cielo abierto, con un 24,8 %. Les siguen en orden de importancia los vehículos de carga liviana, con una aportación del 22,6 % y, en conjunto, las fuentes puntuales generan el 14,2 %. Cabe resaltar que las emisiones de $PM_{2,5}$ de los vehículos de carga liviana, pesada y autobuses provienen de la combustión del diésel.

Dióxido de azufre (SO_2): La industria emitió el 83 % de las 24 872 toneladas totales de SO_2 que se generaron en Costa Rica, y fue la rama más contaminante la industria de fabricación de cemento y vidrio. Las fuentes móviles en su categoría de autos de carga liviana contribuyeron con el 3,5 %, azufre que proviene de la gasolina y del diésel que consumen según sea su tipo de motor.

Tabla 5. Emisiones generadas por fuentes móviles en Costa Rica, durante 2011, segregadas por tipos de vehículos

Categoría	GOR	CO	NO _x	SO ₂	NH ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	GOT
Autobuses de gasolina	16,2	683,1	45,1	0,21	0,2	0,3	0,2	9,0
Autobuses de diésel	1 340	4 749	15 410	3,90	11,8	147,3	125,2	1278,3
Particulares de gasolina	108 187	468 692	33 667	173,8	782,0	201,5	97,6	71 815
Particulares de diésel	3 137	1045,4	2 321	2,1	6,9	117,8	96,6	2 471
C. liviana de gasolina	6 364	145 719	5 774	31,7	111,5	30,5	15,2	56 728
C. liviana de diésel	17 224	9 374	27 011	14,5	44,0	547,2	465,1	16 351
Motocicletas	8 752	47 533	2 050	17,2	17,9	59,1	33,0	8 198
Carga pesada	15 037	9 521	21 136	7,3	22,1	275,4	234,0	14 348
Taxis de gasolina	2 334	22 092	1 935	10,0	45,1	11,6	5,6	1 216
Taxis de diésel	217,5	143,4	243,5	0,4	1,3	22,4	18,3	164,0
Total	162 608	709 553	109 593	261	1 043	1 413	1 091	172 579

Monóxido de carbono (CO): El 82,9 % del CO fue emitido por las fuentes móviles. Se tiene que de las 709 553 toneladas anuales los sectores de mayor importancia son los autos particulares con el 54,9 %, así como los vehículos de carga liviana y las motocicletas con el 18,1 % y 6,7 %, respectivamente. Estas emisiones se generan debido a la combustión incompleta del combustible en los vehículos.

Óxidos de nitrógeno (NOx): Los óxidos de nitrógeno, al igual que el CO, fueron generados principalmente por las fuentes móviles, así que contribuyeron con el 79,1 % de las 138 597 toneladas anuales que se emitieron de este contaminante. Los autos particulares fueron los que más aportaron con el 29,5 %, le siguen en orden de importancia los vehículos de carga liviana que generaron el 24,3 %; con una menor emisión se tiene a los autobuses, así como a la generación de energía que participan con el 14,4 % y 6 % cada uno, respectivamente. Los NOx se generaron fundamentalmente por la oxidación del nitrógeno del aire a altas temperaturas, durante la ignición del combustible.

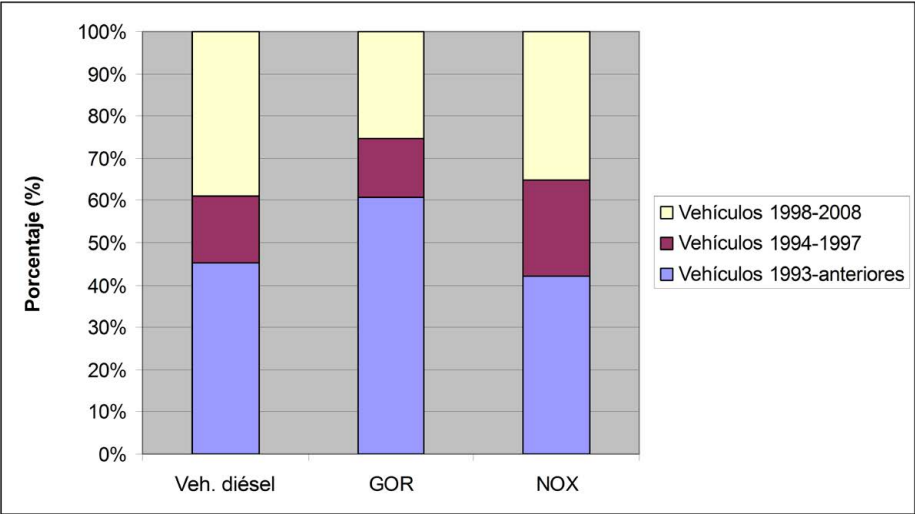
Gases orgánicos reactivos (GOR): Se estimaron 370 225 toneladas anuales de estos contaminantes, entre los cuales las fuentes móviles y de área generaron las mayores emisiones, con 43,9 % y 30,4 %, respectivamente. Entre los sectores más contaminantes se tienen a los autos particulares y a las fuentes fijas, los cuales representaron el 40,7 % y 25,6 % del total, respectivamente; también se puede mencionar al consumo de solventes para uso doméstico, los que en conjunto generaron el 11 %. Es importante referirse a que los GOR son un conjunto de compuestos con alto índice de reactividad, que al interactuar con los NOx en presencia de energía solar contribuyen a la formación del ozono.

Emisiones de fuentes móviles

En la tabla 5 se muestran las emisiones causadas por las fuentes móviles que circulan en carreteras en Costa Rica, por contaminante y tipo de vehículo en el año 2011. Tal como se puede observar, la mayor cantidad de las emisiones de partículas por fuentes móviles es aportada por los vehículos de carga liviana, los cuales generan el mayor porcentaje de toneladas anuales de partículas PM_{10} y $PM_{2,5}$ (40,9 % y 44 %, respectivamente). Una situación diferente se presenta al analizar las emisiones de NOx y CO, cuando los vehículos particulares resultaron ser la principal fuente emisora de estos gases resultantes del proceso de combustión.

En la figura 4, se tiene la comparación porcentual entre la emisión de los precursores de ozono (gases orgánicos reactivos y óxidos de nitrógeno), así como el porcentaje de vehículos de diésel, que se encontraban en circulación en Costa Rica para el 2011, de acuerdo con el año-modelo. Se observa que el 46,5 % de los vehículos (años-modelo 1993 y anteriores) emite el 64,8 % de los gases orgánicos reactivos y el 43,5 % de los óxidos de nitrógeno. Los vehículos años-modelo 1994-1997 (tecnología EPA 94) representan el 18% de

Figura 4. Contribución porcentual a las emisiones de GOR y NOx de los vehículos que operan con diésel en Costa Rica, 2011



la flota vehicular, los cuales emiten el 12,5 % de los gases orgánicos reactivos y el 25 % de los óxidos de nitrógeno. Finalmente, los vehículos que corresponden a los años-modelo 1998-2008 (tecnología EPA 98) representan el 41 % de la flota de vehículos de diésel y aportan el 26,5 % y el 37 % de los gases orgánicos reactivos y de los óxidos de nitrógeno, respectivamente. Complementando este análisis, en la figura 5, se consideró el resto de la flota, es decir, vehículos que utilizan gasolina como combustible, de acuerdo con el año-modelo correspondiente a los estratos tecnológicos y su aporte de emisiones de GOR y NOx.

En la figura 5 se observa que los vehículos que no cuentan con sistemas para controlar emisiones (años-modelo 1990 y anteriores) representan el 23,2 % de los vehículos y contribuyen con el 79,2 % y el 20,3 % a las emisiones de GOR y de NOx, respectivamente. El 14,3 % de los vehículos corresponde a los años-modelo 1991 y 1992 que ya tienen incorporados algunos sistemas de control de emisiones como encendido electrónico y convertidor catalítico de dos vías, los cuales emiten el 8,8 % de los gases orgánicos reactivos y el 20,6 % de óxidos de nitrógeno. Por último, los vehículos correspondientes a los años-modelo 1993-2008

(68 %), los cuales se consideran los menos contaminantes debido a que están equipados con sistemas de control de emisiones avanzados (tales como convertidor catalítico de tres vías, canister para controlar las emisiones evaporativas, computadoras a bordo y sensores de oxígeno), aportan el 18 % de los gases orgánicos reactivos y el 59 % de los óxidos de nitrógeno.

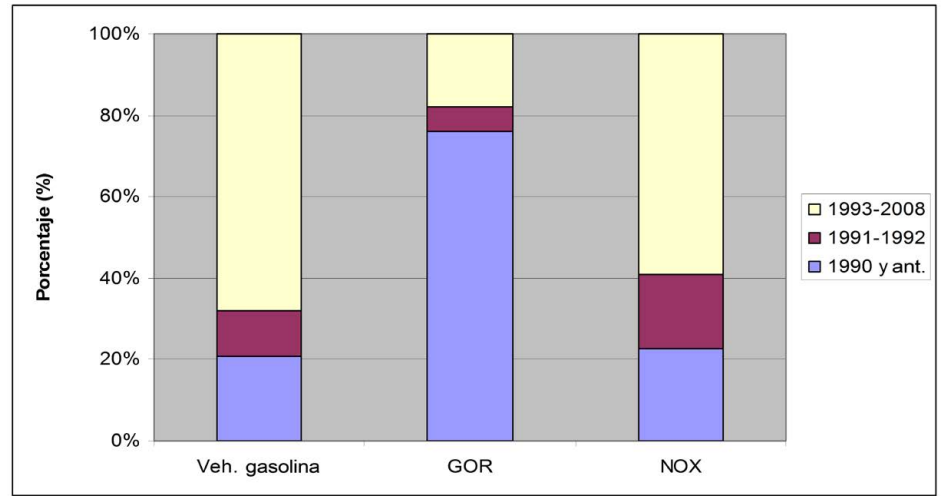
Conclusiones

El inventario de emisiones obtenido plantea una ruta de trabajo para los tomadores de decisiones en materia de política pública en calidad del aire, donde las fuentes móviles emergen como las grandes contribuidoras. En esta materia, tal como se evidenció en el inventario, el envejecimiento de la flota vehicular es un factor crítico, donde los vehículos con más de 15 años son responsables de alrededor del 60 % del total de las emisiones. Medidas como la regulación de las importaciones de vehículos usados y el establecimiento de un modelo de control de emisiones vehiculares que sea más restrictivo hacia los vehículos de mayor edad deben ser valoradas en esta materia.

Adicionalmente, el aporte de las fuentes de emisión depende fuertemente del contaminante

criterio en estudio, ya que, por ejemplo, mientras que para el CO y los NOx la principal contribución proviene de fuentes móviles, en el caso del SO₂ el aporte es mayoritariamente debido a fuentes fijas. Debido a lo anterior, un programa para mejorar la calidad del aire en Costa Rica deberá contar con una serie de medidas diferenciadas por contaminante.

Figura 5. Contribución porcentual a las emisiones de GOR y NOx de los vehículos que operan con gasolina en Costa Rica, 2010



Referencias

Dirección Sectorial de Energía. (2009). Encuesta de recorridos medios de vehículos en Costa Rica 2009. Disponible en <http://www.dse.go.cr>

ERG. (1997). Programa de Mejoramiento de los Inventarios de Emisiones (vol. VI). Capítulos del I al V. Preparado para Quality Assurance Committee Emission Inventory Improvement Program. USA. Disponible en <http://www.epa.gov/ttnchie1/eiip/techreport/volume06/vi04.pdf>

INE-SEMARNAT. (2005). Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones. México, D. F. Disponible en <http://www.ine.gob.mx/publicaciones>

IPCC. (2000). Orientación del IPCC sobre las buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero (vols. 1-5). Disponible en <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.html>

Itahashi, S., Uno, I. y Kim, S. (2013). Seasonal source contributions of tropospheric ozone over East Asia based on CMAQ-HDDM. *Atmospheric Environment* 70, 204-217.

Kara, E., Ozdilek, H. G. y Kara, E. (2013). Ambient air quality and asthma cases in Nigde, Turkey. *Environmental Science Pollution Research* 20, 4225-4234.

Kunzli, N., Medina, S., Kaiser, R., Quenel, P., Horak, F. y Studnicka, M. (2001). Assessment of deaths attributable to air pollution: should we use risk estimates based on time series or on cohort studies? *American Journal of Epidemiology* 153, 1050-1055.

Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P. y Webster, R. (1996). Urban air pollution in megacities of the world. *Atmospheric Environment* 30 (5), 681-686.

Pandey, P., Patel, D. K., Khan, A. H., Barman, S. C., Murthy, R. C. y Kisku, C. G. (2003). Temporal distribution of fine particulates (PM2.5, PM10), potentially toxic metals, PAHs and Metal-bound carcinogenic risk in the population of Lucknow City, India. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 48, 730-745.

PRUGAM. (2010). Plan Regional Urbano para el Gran Área Metropolitana de Costa Rica, 2008-2030, Costa Rica.

Radian International. (1997). Manuales del Programa de Inventario de Emisiones de México. Desarrollo de Inventarios de Emisiones de Vehículos Automotores (vol. VI). Sacramento, CA 95827.

Tian, H. Z., Hao, J. M., Hu, M. Y. y Nie, Y. F. (2007). Recent trends of energy consumption and air pollution in China. *Journal Energy Engineering* 133, 4-12.

TNRCC. (1999). Processing Air Pollution Emissions Data. Texas Natural Resources Conservation Commission, Austin, Texas. Disponible en <http://www.tnrcc.state.tx.us/air/aqp/emissproc.html>.

US EPA. (1995). Compilación de factores de emisión de la contaminación atmosférica. Fuentes estacionarias puntuales y de área (vol. I, quinta edición). Oficina de Planeación y Normatividad sobre Calidad del Aire, Research Triangle Park, Carolina del Norte. Disponible en <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42>

US EPA. (2002). Guía del usuario del modelo de factores de emisión de fuentes móviles MOBILE6.1 y MOBILE6.2. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Disponible en <http://www.epa.gov/otaq/models/mobile6/r02028.pdf>

Uso de muestreadores pasivos para la determinación de dióxido de nitrógeno en dos municipios del área metropolitana de Costa Rica en 2004-2013

Jorge Herrera, Susana Rodríguez, Erika Herrera,
José Félix Rojas, Víctor Hugo Beita y David Solórzano

J. Herrera, químico, es coordinador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional.
S. Rodríguez, química, es investigadora en la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica.
E. Herrera, química, es responsable del Sistema de Calidad del Laboratorio de Análisis Ambiental mencionado.
J. F. Rojas, químico, es investigador en dicho Laboratorio.
V. H. Beita, químico industrial, es encargado de la Sección de Aire del mismo Laboratorio.
D. Solórzano, químico industrial, es analista en esta misma Sección.

Resumen

Se evaluó el desempeño de los dispositivos pasivos para la determinación de dióxido de nitrógeno en veinticinco sitios de los cantones de San José y Belén, para lo que, primeramente, se determinó los parámetros de desempeño del método: límite de detección y cuantificación, sesgo y precisión, con lo cual se obtuvo resultados satisfactorios. Al menos cinco sitios en San José y cuatro en Belén presentan valores mayores a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que corresponde al criterio recomendado por la Organización Mundial de la Salud para este contaminante. Las

Abstract

The performance of passive devices was evaluated for the determination of nitrogen dioxide in twenty five sites of San José and Belén, for which first, the method parameters such as limit of detection and quantification were determined and the bias and precision results were satisfactory. At least five sites in San José and four in Belén have values greater than $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which corresponds to that recommended by the World Health Organization criteria for this contaminant. The highest concentrations are presented for

Introducción

La contaminación atmosférica ha sido asociada a una amplia gama de efectos sobre la salud humana, incluyendo un mayor riesgo de mortalidad, aumento de las tasas de ingresos hospitalarios y visitas a urgencias, la exacerbación de enfermedades respiratorias crónicas (por ejemplo, asma) y la disminución de la función pulmonar (Samet y Krewski, 2007).

El deterioro de la calidad del aire es producto de una compleja mezcla de contaminantes, en la cual se incluye tanto partículas sólidas o líquidas como gases. La identificación de los compuestos específicos que contribuyen en mayor medida a generar

concentraciones mayores se presentan en sitios comerciales con alto flujo vehicular, donde llegan a alcanzar excedencias de hasta un 45 %. Si se compara estos valores con los obtenidos en años anteriores, se registra una tasa de incremento de 11 % y 13 % en sitios comerciales e industriales, respectivamente.

Palabras clave: dióxido de nitrógeno, muestreo pasivo, contaminación atmosférica, contaminación urbana, área metropolitana de Costa Rica.

commercial sites with high traffic flow where exceedances can reach up to 45 %. If these values are compared with those obtained for previous years a growth rate of 11 % and 13 % for commercial and industrial sites recorded respectively.

Keywords: nitrogen dioxide, passive sampling, air pollution, urban pollution, metropolitan area of Costa Rica.

un riesgo a la salud humana, producto de la exposición a la contaminación del aire, puede tener importantes implicaciones para el desarrollo de las políticas ambientales diseñadas para proteger la salud de la población. Aunque la evidencia más fuerte de vinculación de los contaminantes del aire con efectos adversos para la salud es para partículas (Dockery, 2009), muchos investigadores han informado de efectos en la salud independientes de gases contaminantes como el dióxido de nitrógeno (NO_2) (Chen et al., 2008), el ozono (Bell et al., 2005) y el dióxido de azufre (SO_2) (Kan et al., 2010).

Los óxidos de nitrógeno son gases de naturaleza inorgánica que se encuentran presentes en el aire ambiente y contribuyen en forma importante a la contaminación atmosférica. En forma gaseosa, los compuestos más importantes son el óxido nítrico (NO), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el óxido nitroso (N_2O), mientras que los nitratos constituyen la forma particulada. El NO y el NO_2 son los gases más importantes en la atmósfera de los centros urbanos, producto, principalmente, de la quema de combustibles fósiles que acompañan a diferentes actividades antropogénicas.

Los datos obtenidos de estudios en personas sobre los efectos de la exposición a NO_2 en la función pulmonar han sido poco concluyentes, como ha ocurrido en estudios tendientes a demostrar la mayor sensibilidad de la población asmática a los efectos tóxicos de este contaminante. Sin embargo, esto puede deberse a que los índices de función pulmonar utilizados miden básicamente los cambios en las vías respiratorias principales, mientras que los efectos del dióxido de nitrógeno se producen en los bronquiolos terminales y alvéolos. No se han demostrado efectos genotóxicos de

la exposición a NO₂ en animales de laboratorio (Delfino, 2002). Recientemente se ha descubierto un papel más importante del NO₂ sobre la salud humana de forma indirecta. El NO₂, junto con el ozono, es capaz de reaccionar con las proteínas presentes en el aire para alterar su estructura y conferir a estas la capacidad de provocar alergias o de potenciar el efecto alérgico de algunas proteínas ya por sí solas alergénicas. Bajo condiciones de smog urbano se observaron nitraciones *in situ* de residuos de tirosina de varias proteínas. Como prueba de esto se encontraron proteínas nitradas en el polvo de la calle, ventanas y en material particulado en zonas urbanas. La inhalación y deposición de estas proteínas en el tracto respiratorio humano puede activar respuestas inmunes y propiciar el desarrollo de alergias (Franze et al., 2005).

La medición de los niveles de NO₂ en aire se lleva a cabo, normalmente, a través de burbujeo de aire en un medio químico o mediante el uso de analizadores en línea en tiempo real, a través de la técnica de quimioluminiscencia (Hadam et al., 2005). Sin embargo, en los últimos años se han venido utilizando los muestreadores pasivos como técnica de análisis para la determinación de este gas, ya que es un método que requiere pocos recursos financieros y humanos, así que permite una mayor área de cobertura del monitoreo de calidad del aire. En los últimos años, se han realizado varios estudios con los que se han medido los niveles de NO₂ usando tubos de difusión pasiva en diferentes entornos urbanos (por ejemplo, Salem et al., 2009 y Ahmad et al., 2011)

El procedimiento pasivo para la cuantificación de dióxido de nitrógeno tiene su fundamento en los fenómenos de difusión y permeación, por los cuales las moléculas de un compuesto en estado gaseoso, que están en constante movimiento, son capaces de penetrar y difundirse espontáneamente a través de la masa de otro gas, hasta repartirse uniformemente en su seno, así como de

atravesar una membrana sólida que les presente una determinada capacidad de permeación. Debido a estos fenómenos, un dispositivo pasivo, situado en un ambiente contaminado durante cierto tiempo, es capaz de fijar sobre el material captador dispuesto en su interior una determinada cantidad del contaminante que será proporcional, entre otros factores, a la concentración ambiental de este (Ferm, 2001).

Considerando las leyes físicas de la difusión se llega a la expresión:

$$C = \frac{M \times L}{D \times A \times t} \quad (1)$$

siendo:

C=concentración ambiental media del contaminante
M = masa de contaminante captada
t = tiempo de captación
A = sección frontal del dispositivo de captación
L = longitud del espacio interno de difusión
D = coeficiente de difusión del contaminante

Dicha ecuación relaciona la concentración ambiental del contaminante con los parámetros levantados y constituye la base teórica fundamental para la utilización analítica de los dispositivos de captación de muestras por difusión.

Los parámetros de diseño físico A y L del captador y el coeficiente de difusión D del contaminante pueden englobarse en una constante Q:

$$Q = \frac{D \times A}{L} \quad (2)$$

Esta tiene las dimensiones de un caudal (volumen/tiempo), por lo que se denomina caudal equivalente de muestreo. De este modo resulta una expresión más sencilla para la concentración ambiental del contaminante captado:

$$C = \frac{M}{Q \times t} \quad (3)$$

Los valores de Q deben ser determinados para cada analito y modelo de captador y suele facilitarlos el fabricante del dispositivo de muestreo. También es posible integrar los parámetros L y A en una constante K, tal que K = L/A, y que será característica de cada modelo de captador, con lo que la concentración ambiental del contaminante responderá a la expresión:

$$C = \frac{M \times K}{D \times t} \quad (4)$$

En cualquiera de las expresiones indicadas para la concentración ambiental del contaminante, el valor de M corresponde a la masa del contaminante realmente captada, por lo cual el valor analítico encontrado deberá corregirse siempre que el coeficiente de recuperación analítico sea inferior a la unidad. La determinación de estos coeficientes se puede realizar mediante procedimientos semejantes a los empleados con el mismo fin en los captadores activos y sus valores suelen facilitarlos también los fabricantes de los dispositivos pasivos (Palmes y Gunnison, 1973).

El presente artículo busca mostrar los principales resultados obtenidos por el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional, en la aplicación de muestreadores pasivos para la determinación de niveles de dióxido de nitrógeno en el área metropolitana de Costa Rica, en la última década.

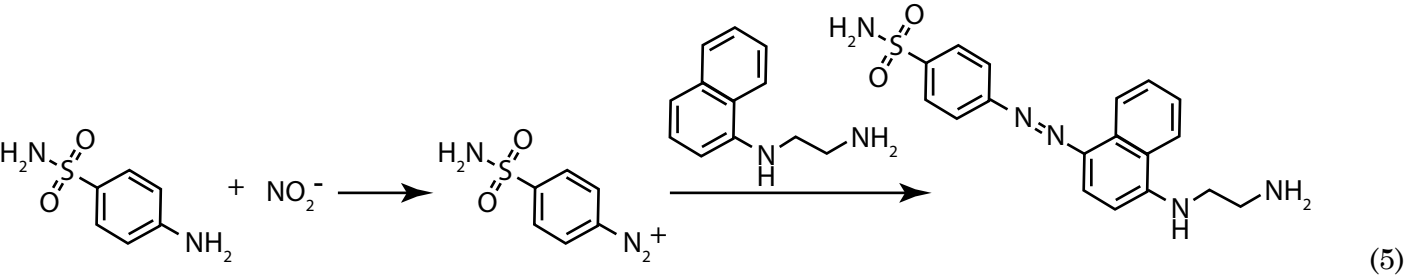
Sección experimental

Preparación de los tubos

Para la preparación de los colectores, se sumergieron mallas de acero de 11 mm de diámetro (superficie de absorción) en una disolución formada a partir de la mezcla de trietanolamina con acetona (relación 1:8), durante al menos 24 horas. Una vez impregnadas con la disolución absorbente, las mallas se colocaron en el interior de una tapa, la cual se acopla a un tubo colector de polipropileno (diámetro interno de 9,5 mm y largo de 7,4 cm). Los tubos se colocaron en contenedores de PVC en grupos de 4 o 6, con el fin de proteger los colectores. Los contenedores de PVC se ubican en postes del tendido eléctrico, a una altura no menor a los 3 m con respecto al nivel del suelo. Los tubos se expusieron en el sitio de muestreo por un plazo de 22 a 30 días, con el fin de, posteriormente, ser trasladados al laboratorio para su análisis.

Análisis químico de los tubos

Una vez expuestos los tubos, se removió la tapa y se colocaron las mallas en un vial de vidrio de 15 mL. Luego se agregaron 5 mL del reactivo de color (N- naftiletilendiamina + sulfanilamida). Se tapó el frasco, se agitó y se dejó reposar un mínimo de 15 minutos. El dióxido de nitrógeno colectado en forma de NO₂, por medio de la reacción con la trietanolamina, reacciona con el reactivo de color, de acuerdo con la siguiente ecuación química:



El producto de esta reacción es un compuesto coloreado fucsia cuya absorbancia es proporcional a la concentración. Tanto a las muestras como a una curva de calibración compuesta por seis disoluciones patrón de NO₂⁻ (0 a 1 000 µg/l), preparadas a partir de la disolución madre de 1000 mg/l, se les midió la absorbancia a 542 nm. La masa de dióxido de nitrógeno colectada en cada tubo se determinó por interpolación en la curva de calibración, a partir de la cual se obtiene la concentración de NO₂ en el aire, tras utilizar la ecuación 4.

Validación del método de análisis

El método de análisis pasivo para la determinación de la concentración de dióxido de

nitrógeno se sometió a una rigurosa rutina de validación, en la cual se establecieron los siguientes parámetros: límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad, reproducibilidad, repetibilidad y sesgo de acuerdo con las orientaciones de la EURACHEM.

Selección de sitios de monitoreo

Para el monitoreo de los niveles de NO₂ en el área metropolitana, se seleccionaron un total de veinticinco sitios de muestreo distribuidos de acuerdo con como se indica en el cuadro 1. Las muestras se colectaron cada 22 días.

Cuadro 1. Localización de los sitios de muestreo utilizados en el monitoreo de NO₂ en el área metropolitana de Costa Rica

Sitio	Provincia	Cantón	Naturaleza del sitio	Ubicación exacta
1	San José	San José	Comercial	Hospital San Juan de Dios, Paseo Colón.
2	San José	San José	Comercial	Frente al costado norte de la Catedral Metropolitana.
3	San José	San José	Comercial	150 m norte de la Antigua Estación del Ferrocarril al Pacífico.
4	San José	San José	Comercial	50 m este de la estación de servicio La Castellana, avenida 10.
5	San José	San José	Residencial	Avenida 26, calles 13 y 15, barrio La Cruz.
6	San José	San José	Residencial	200 m sur de la antigua fábrica Dos Pinos, barrio Luján.
7	San José	San José	Residencial	50 m sur y 100 este del edificio del Ministerio de Ambiente y Energía, barrio Francisco Peralta.
8	San José	San José	Comercial	Iglesia Santa Teresita, barrio Aranjuez.
9	San José	San José	Comercial	Costado sur del Tribunal Supremo de Elecciones de Costa Rica.
10	San José	San José	Comercial	75 m este del edificio del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados.
11	San José	San José	Comercial	Frente al edificio de la Junta Administradora de Puertos de la Vertiente Atlántica.
12	San José	San José	Residencial	150 m oeste de la iglesia de Barrio México.
13	San José	San José	Residencial	200 m sur del parque El Salvador, barrio Pithaya.
14	San José	San José	Industrial	Costado este de la industria Numar, barrio Cuba.
15	Heredia	Belén	Comercial	Frente al Hotel Ramada Herradura.
16	Heredia	Belén	Industrial	Frente a la plaza de La Asunción.
17	Heredia	Belén	Residencial	Residencial Cariari.
18	Heredia	Belén	Industrial	Frente a la empresa Kimberly Clark.
19	Heredia	Belén	Industrial	Costado norte de la empresa Firestone.
20	Heredia	Belén	Residencial	Frente al Hotel Marriot.

Sitio	Provincia	Cantón	Naturaleza del sitio	Ubicación exacta
21	Heredia	Belén	Residencial	Frente a la iglesia católica de La Ribera.
22	Heredia	Belén	Comercial	Frente a la entrada del Parque Ojo de Agua.
23	Heredia	Belén	Comercial	Costado norte del Palacio Municipal de Belén.
24	Heredia	Belén	Residencial	Frente al Polideportivo de Belén.
25	Heredia	Belén	Comercial	Cruce de Radial a Santa Ana.

Resultados y discusión

Validación del método

Con el propósito de realizar la validación del método, se determinó el nivel de concentración al cual la detección resulta problemática para el analito de interés, acorde con el método de análisis indicado anteriormente. Los límites de detección se calcularon según IUPAC (1995), para lo cual se analizaron diez muestras de blancos independientes medidos cada uno una vez. De acuerdo con IUPAC, los límites de detección se calculan como la concentración correspondiente a la señal promedio de los blancos más tres veces la desviación estándar (s) de dichas mediciones. Este enfoque asume que una señal más 3 s sobre el valor del blanco podría surgir del blanco menos 1 % de las veces, y por lo tanto es probable que haya surgido de algo más, como del mensurando.

Cuadro 2. Resultados de absorbancia obtenidos para los blancos evaluados en la validación del método

Número de blanco	Señal de absorbancia obtenida
1	0,0041
2	0,0048
3	0,0052
4	0,0045
5	0,0047
6	0,0050
7	0,0045
8	0,0043
9	0,0053
10	0,0047
Promedio	0,0047
Desviación estándar	0,0004

Al interpolar en la curva de calibración el valor correspondiente al promedio más tres veces la desviación estándar, se obtiene un límite de detección de 2,1 ug/l, el cual, si se considera un muestreo de 21 días consecutivos, equivale a 0,4 µg/m³. En forma adicional, se determinó el límite de cuantificación; estrictamente, es la concentración más baja que puede ser determinada con un nivel aceptable de veracidad y está definido, por convención, como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco más diez veces la desviación estándar de las señales obtenidas para las diez réplicas. El límite de cuantificación para el dióxido de nitrógeno corresponde a 2 µg/m³. A partir de este dato, se determinó como intervalo de trabajo de 25 a 970 µg/l con una sensibilidad de 0,001 UA/ µg/l.

Al utilizar una recta de regresión de “y” sobre “x” para realizar la cuantificación de un analito, es importante conocer si la desviación estándar de los valores de “y” aumenta con la concentración del analito (comportamiento heterocedástico), en vez de tener el mismo valor para todas las concentraciones (comportamiento homocedástico), con el fin de determinar el tipo de regresión que se va a utilizar, ponderada o no ponderada. Para estimar el comportamiento de las desviaciones estándar de las señales de “y”, se midieron cinco réplicas independientes de patrones a tres niveles de concentración. Al aplicarle una prueba F a las desviaciones estándar obtenidas para cada uno de los niveles de concentración, se encuentra que estas permanecen invariantes al aumentar la concentración, por lo que es necesario utilizar regresión no ponderada para cuantificar las muestras (cuadro 3).

Cuadro 3. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales para tres niveles de concentración de NO₂

Intervalo	F calculado	F teórico	¿Existe diferencia significativa?
Bajo-Medio	4,650	9,123	No
Bajo-Alto	5,034	9,123	No
Medio-Alto	1,083	9,123	No

Una forma de determinar la eficacia de la extracción del método es realizar estudios de recuperación, para lo cual se analizaron blancos de matriz fortificados a tres niveles de concentración (25, 505 y 781 µg/l), en el intervalo lineal de trabajo (5 réplicas). A partir de los resultados obtenidos se graficó el valor teórico versus el experimental y se comprobó que la recta de mejor

Cuadro 5. Evaluación de la precisión del método de análisis

Parámetro	Valor
Desviación típica de la repetibilidad (Sr)	1,4 µg/m ³
Desviación típica de la reproducibilidad (SR)	1,9 µg/m ³
Límite de repetibilidad (r)	3,8 µg/m ³
Límite de reproducibilidad (R)	5,5 µg/m ³
Coefficiente de variación de la repetibilidad (CVr)	4,0 %
Coefficiente de variación de la reproducibilidad (CVR)	5,7 %

Niveles de dióxido de nitrógeno

En el cuadro 6 se presenta el promedio anual de las concentraciones de NO₂ obtenidas para cada uno de los sitios de muestreo localizados en los cantones de San José y Belén, durante los años 2011-2012. Tal como se puede notar, al menos cinco sitios en San José y cuatro en Belén presentan valores mayores a 40 µg/m³, que corresponde al valor anual recomendado por la Organización Mundial de la Salud para este contaminante. Las concentraciones mayores se presentan para sitios comerciales con alto flujo

ajuste tiene una pendiente y un intercepto, no significativamente distinto de uno y de cero, respectivamente (cuadro 4).

Cuadro 4. Resultados de la prueba de exactitud del método analítico

Parámetro	Valor	Incertidumbre expandida	¿Cumple?
m	1,00	0,009	Sí
b	-3,9	4,8	Sí

Con el propósito de evaluar la precisión del método, se colocaron cuatro muestreadores pasivos, cada uno de ellos con seis tubos, en un poste de alumbrado público en el centro de la ciudad de Heredia, durante un período de 21 días. En el cuadro 5, se muestran los resultados obtenidos.

vehicular, en donde se llegan a alcanzar excedencias de hasta un 45 % con respecto al valor criterio de la Organización Mundial de la Salud. Si se comparan estos valores con los obtenidos para años anteriores se registra una tasa de incremento de 11 % y 13 % para sitios comerciales e industriales, respectivamente. Es importante indicar que esta tasa aumentó ligeramente con respecto a la registrada en años anteriores, en la cual se registraban incrementos de hasta 10 % para zonas comerciales de alto flujo vehicular.

Cuadro 6. Promedios anuales de dióxido de nitrógeno obtenidos en los cantones de San José y Belén, durante los años 2011-2012

Sitio de muestreo	Promedio anual 2011 (ug/m³)	Promedio anual 2012 (ug/m³)
Cantón de San José		
Costado norte del Hospital San Juan Dios	55	59
Costado norte de la Catedral Metropolitana	43	46
Estación al Pacífico	29	31
Bomba La Castellana	42	44
Barrio Luján, Antigua Fábrica Dos Pinos	26	28
Barrio Francisco Peralta, cercanías del edificio MINAE	26	25
Barrio La Cruz	21	23
Avenida 10, AyA	29	31
Tribunal Supremo de Elecciones	19	17
Costado este de la iglesia Santa Teresita	23	21
JAPDEVA	40	42
Barrio México	26	28
Barrio Pithaya	29	32
Numar	41	40
Cantón de Belén		
Antiguo Hotel Herradura	42	45
Costado sur de la Plaza de Deportes La Asunción	44	46
Residencial Cariari	19	20
Costado norte de la Firestone	31	36
Frente al Hotel Marriot	25	27
Frente a la iglesia católica La Ribera	24	26
Parque recreativo Ojo de Agua	28	30
Costado norte de la municipalidad de Belén	42	44
Polideportivo Belén	20	18
Cruce Belén-Santa Ana	40	40
Antigua Kimberly Clark	19	21

Se utilizó el análisis de componentes principales para estudiar las variaciones espaciales de la concentración de dióxido de nitrógeno en los sitios de muestreo ubicados en la ciudad de San José. Janssen et al (1989) han utilizado esta herramienta estadística, con anterioridad, para distinguir entre fenómenos locales y de larga escala en el análisis de contaminación del aire. El valor y signo de cada uno de los factores que conforman los componentes principales permite diferenciar

si las características de las fuentes de emisión locales afectan las concentraciones locales de cada uno de los sitios de monitoreo. Estos resultados pueden ser utilizados para validar la clasificación de los sitios de monitoreo.

El cuadro 7 resume los resultados del análisis estadístico para los datos promedio mensuales de dióxido de nitrógeno, en el período 2011-2012, para la ciudad de San José.

Cuadro 7. Resumen de los resultados del análisis de componentes principales aplicados a los promedios mensuales de dióxido de nitrógeno, en la ciudad de San José, 2011-2012

	Primer componente	Segundo componente	Tercer componente
Varianza total explicada	44 %	35 %	21 %
Factores con valores < 0		Sitio 3: -0,914	Sitio 12: -0,403
		Sitio 5: -0,986	Sitio 7: -0,312
		Sitio 10: -0,824	Sitio 4: -0,126
Factores con valores > 0	Valores mayores:	Sitio 12: 0,472	Sitio 8: 0,511
	Sitio 1: 0,968	Sitio 11: 0,328	Sitio 1: 0,325
	Sitio 6: 0,920		Sitio 3: 0,178
	Sitio 13: 0,892		
	Sitio 9: 0,975		
	Sitio 11: 0,902		
	Valores menores: Sitio 3: 0,321		

El porcentaje de la varianza total ($\text{Varianza} = \Sigma(X \text{ modelo} - X \text{ medida})^2$) explicado por el primer factor corresponde a un 44 %, lo que implica que las concentraciones de NO₂ en los distintos sitios de monitoreo están fuertemente correlacionadas (cambios en fase). Lo anterior indica que las variaciones en la concentración de este gas están determinadas principalmente por fenómenos de mesoescala (meteorológicos). El segundo componente muestra valores negativos para los sitios ubicados al sur de la ciudad y positivos para aquellos ubicados en el sector norte, lo que hace presumir un gradiente sur-norte, con concentraciones menores en los sitios ubicados al sur de San José.

El tercer componente extraído muestra valores positivos para sitios de alto flujo vehicular, con importante concentración de actividades comerciales, y valores negativos para zonas residenciales. Esto evidencia la importante influencia de las emisiones de fuentes móviles en la calidad del aire de la ciudad de San José.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en la validación de la metodología, los métodos de difusión pasiva presentan parámetros de desempeño adecuados para el uso previsto de ellos. Esto permite determinar, en forma económica, los niveles de dióxido de nitrógeno existentes en centros urbanos con un nivel de exactitud que, si bien es cierto no se compara a los resultados obtenidos con analizadores automáticos, en cuanto a su resolución, permite realizar diagnósticos iniciales y estudiar el comportamiento de las tendencias de los contaminantes atmosféricos.

Lastimosamente, si se compara la evolución histórica de los niveles de NO₂, se determina que al menos en cinco sitios de la ciudad de San José y en cuatro e Belén se obtienen valores que superan el criterio de la Organización Mundial de la Salud, principalmente, en zonas comerciales con alto flujo vehicular, en donde la tendencia anual, en el período 2011-2012, ha sido al alza a una tasa promedio cercana al 13 % para San José. Por lo tanto, es recomendable generar políticas públicas tendientes a mejorar la vialidad en estos puntos

y a permitir una mayor sostenibilidad del crecimiento urbano, sin causar deterioro a la salud de sus habitantes. Así, se favorece el uso de transporte público sobre los vehículos individuales.

El análisis de componentes principales, desarrollado utilizando la base de datos, muestra que la mayoría de los sitios presentan una fuerte correlación. Lo anterior podría evidenciar que hay una interconexión entre esos sitios, debido al movimiento de masas de aire y a la naturaleza misma de las fuentes que originan las emisiones de dióxido de nitrógeno, en donde tanto el transporte público como privado juegan un rol preponderante.

Referencias

Ahmad, S. S., Biiker, P., Emberson, L. y Shabbir, R. (2011). Monitoring nitrogen dioxide levels in urban areas in Rawalpindi, Pakistan. *Water, Air and Soil Pollution* 220, 141-150.

Bell, M. L., Dominici, F. y Samet, J. M. (2005). A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the national morbidity, mortality, and air pollution study. *Epidemiology* 16, 436-445.

Chen, G., Song, G., Jiang, L., Zhang, Y., Zhao, N. y Chen, B. (2008). Short-term effects of ambient gaseous pollutants and particulate matter on daily mortality in Shanghai, China. *Journal of Occupational Health* 50, 41-47.

Delfino, R. J. (2002). Epidemiologic evidence for asthma and exposure to air toxics: linkages between occupational,

indoor, and community air pollution research [Review]. *Environmental Health Perspectives* 110, 573-589.

Dockery, D. W. (2009). Health effects of particulate air pollution. *Annals of Epidemiology* 19, 257-63.

Ferm, M. (2001). The theories behind diffusive sampling. *Proceedings from the International Conference on Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, France, 26-28 September 2001*, pp. 31-40.

Franze, T., Niessner, R., Pöschl, U. y Weller, M. (2005). Protein nitration by Polluted Air. *Environmental Science and Technology* 39, 1673-1678.

Hadad, K., Safavi, A. y Tahon, R. (2005). Air pollution assessment in Shiraz by passive sampling techniques, Iran. *Journal of Science and Technology* 29 (A3), 471.

Kan, H., Wong, C. M., Vichit-Vadakan, N. y Qian, Z. (2010). Short-term association between sulfur dioxide and daily mortality: the Public Health and Air Pollution in Asia (PAPA) study. *Environmental Research* 110, 258-264.

Palmes, E. D. y Gunnison, A. F. (1973). Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 34, 78-81.

Salem, A. A. Soliman, A. I. y Haty, E. (2009). Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. *Air Quality and Atmosphere Health* 2, 133-145.

Samet, J. y Krewski, D. (2007). Health effects associated with exposure to ambient air pollution. *Journal of Toxicological Environment Health A* 70, 227-242.

Composición química de muestras de depositación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica en 2012

Jorge Herrera, José Félix Rojas,
Víctor Hugo Beita y María Chaves

J. Herrera, químico, es coordinador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional.
J. F. Rojas, químico, es investigador en dicho Laboratorio.
V. H. Beita, químico industrial, es encargado de la Sección de Aire del mencionado Laboratorio.
M. Chaves, química industrial, es encargada de la Sección de Aguas del mismo Laboratorio.

Resumen

Las concentraciones de iones inorgánicos fueron medidas en muestras de depositación total en siete sitios de San José, Heredia y Belén, durante la temporada de lluvias del año 2012. Los iones SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} se analizaron mediante cromatografía de intercambio iónico. Los resultados indicaron que Na^+ y SO_4^{2-} resultaron ser los iones más abundantes. El análisis de correlación de Pearson, aplicado a todos los datos, mostró una alta correlación entre SO_4^{2-} con NO_3^- , Ca^{2+} y NH_4^+ , lo que indica un origen antropogénico y de neutralización, respectivamente. La contribución de NO_3^- a la neutralización resultó ser relativamente pequeña en comparación con el SO_4^{2-} .

Abstract

Inorganic ions concentrations were measured on bulk precipitation samples in seven sites in San José, Heredia and Belén cities during the rainy season 2012. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} were analyzed by ion chromatography. The results indicated that Na^+ and SO_4^{2-} were the most abundant ions. Pearson's correlation, applied to all data, showed a high correlation between SO_4^{2-} with NO_3^- , Ca^{2+} and NH_4^+ , indicating an anthropogenic and neutralization origin respectively. The contribution of NO_3^- to neutralization was relatively small in comparison with SO_4^{2-} . PCA analysis was used in order to identify the mainly sources (crustal, neutralization and

Introducción

La depositación total es a menudo definida, operacionalmente, como la precipitación de material en un muestreador abierto, en forma continua, en un determinado sitio. La remoción de un contaminante en la atmósfera puede ocurrir por depositación húmeda o seca; la primera tiene lugar en forma intermitente, mientras que la segunda es continua. En la húmeda, los gases y partículas son transportados por gotas de agua hacia la superficie, donde colisionan, son absorbidos o experimentan reacciones químicas en fase acuosa. Así, por ejemplo, el flujo atmosférico es la mayor contribución de metales traza e iones inorgánicos en sistemas marinos y terrestres (Tramontano et al., 1987).

La evaluación del origen de los componentes químicos presentes en las muestras de depositación es difícil, sobre todo porque esta es el resultado de un conjunto complejo de interacciones entre la dinámica de las nubes, los

Se utilizó el análisis PCA, a fin de identificar las principales fuentes (polvo cristal, neutralización y aerosol marino) que contribuyen, principalmente, a la composición química de las muestras de depositación total.

Palabras clave: iones solubles en agua, depositación total, contaminación atmosférica, contaminación urbana, Costa Rica.

marine aerosol) and that contribute to the chemical composition of the bulk precipitation samples.

Keywords: water soluble ions, bulk precipitation, air pollution, urban pollution, Costa Rica.

procesos microfísicos de suspensión y las reacciones químicas de lavado atmosférico (Mouli et al., 2005 y Kulshrestha et al., 1999). El estudio de la composición de la depositación total brinda datos valiosos que permiten evaluar la importancia relativa de las diferentes fuentes de emisión de gases y material particulado a la atmósfera, generados principalmente por las actividades antropogénicas asociadas al desarrollo de grandes centros de población con economías de rápido crecimiento, la producción agrícola y la industrialización con alto consumo de combustibles (Cao et al., 2009).

Un evento de depositación total se cataloga como ácido si tiene un pH inferior a 5,6, el valor esperado en el equilibrio del agua pura con el CO_2 atmosférico (Mello, 2001). La disminución de los valores de pH es básicamente causada por la presencia de ácido sulfúrico, nítrico y ácidos carboxílicos, ácido carbónico, acético y fórmico, entre otros. Los principales precursores de los primeros tres ácidos son las emisiones de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y compuestos carboxílicos (Migliavacca et al., 2005). Estos procesos implican reacciones químicas complejas que ocurren en la atmósfera antes de la ocurrencia de eventos de lluvia. La deposición ácida puede ser causada tanto por el transporte a larga distancia de los contaminantes como por la contribución de fuentes locales. Por otra parte, la neutralización de la acidez en el agua de lluvia se produce debido a la presencia de especies alcalinas como el CaCO_3 en polvo en el aire y al amoníaco liberado a partir de fuentes naturales, industriales y agrícolas (Fujita et al., 2000).

La deposición de los flujos de material particulado y la tasa en la que estos se dan por la vía húmeda con respecto a la seca son controladas por las fuentes de emisión, las concentraciones atmosféricas, la distancia

de los sitios al receptor y las condiciones meteorológicas (es decir, la velocidad del viento, la dirección del viento, la frecuencia, cantidad e intensidad de las precipitaciones que prevalecen) (Mijic et al., 2010; Okubo et al., 2013).

El área metropolitana de Costa Rica es una región que se caracteriza por ser una meseta de aproximadamente 2 700 km², con un promedio de altitud de 1 100 m sobre el nivel del mar, la cual forma parte del sistema montañoso que atraviesa el país de noroeste a sureste. Esta zona geográfica se encuentra conformada por la integración de cuatro ciudades (Alajuela, Heredia, Cartago y San José) y numerosos centros de población más pequeños que hasta hace unos años constituían islas en medio de zonas de cultivos, pero que actualmente, debido al patrón de crecimiento observado por la región, se han ido consolidando en un solo centro urbano junto a las ciudades (OUGAM, 2013).

El presente estudio analizó la composición química de muestras de precipitación total colectadas,

en el área metropolitana, con el fin de analizar las variaciones temporales y espaciales, así como para obtener información de las posibles fuentes de contaminantes que contribuyen a determinar tanto las características químicas de estas como los posibles impactos a ecosistemas e infraestructura. El artículo muestra los resultados correspondientes al 2012; sin embargo, el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional realiza un muestreo durante todas las épocas lluviosas, desde el 2005, en los mismos sitios de muestreo.

Metodología

Muestreo

Para realizar el muestreo de depositación total, se seleccionaron siete sitios de muestreo distribuidos en tres municipios del área metropolitana: San José, Heredia y Belén, los cuales se detallan en el cuadro 1.

Cuadro 1. Ubicación de los sitios utilizados para el muestreo de depositación total en el área metropolitana de Costa Rica

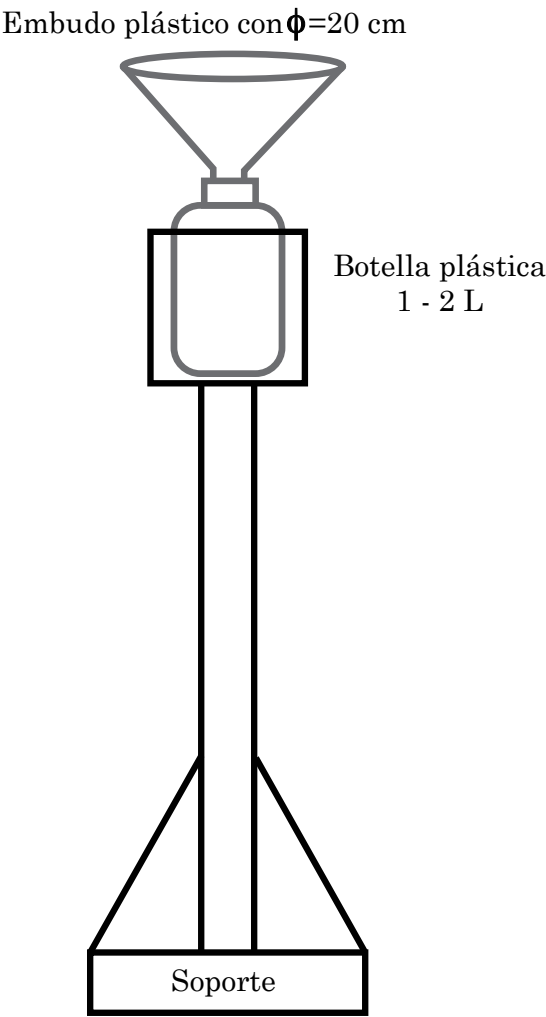
Código del sitio	Cantón	Ubicación	Representatividad del sitio
SJ-01	San José	Plantel Municipal, Municipalidad de San José	Comercial
SJ-02	San José	Sección de Parques, Municipalidad de San José	Comercial
SJ-03	San José	Centro de Reciclaje Municipal, Hatillo	Transición Residencial/comercial
SJ-04	San José	Compañía Nacional de Fuerza y Luz, La Uruca	Comercial
SJ-05	San José	Registro Nacional, Zapote	Comercial
BE-01	Belén	La Ribera	Transición Comercial/residencial
HE-01	Heredia	Rectoría de la Universidad Nacional	Comercial

El muestreo de la depositación total se efectuó usando un embudo de polietileno de 20 cm de diámetro, acoplado a una botella de polietileno de alta densidad de un litro, mediante un orificio en la tapa, rellenando el espacio libre, entre

el embudo y la tapa, con silicona caliente, para evitar la contaminación de la muestra (figura 1). El sistema de muestreo se encontraba sostenido por una base de metal de 1,25 m de altura, para prevenir la contaminación del sistema por

salpicaduras. El colector utilizado cumple con las especificaciones recomendadas por Galloway et al. (1982) y permite captar la precipitación húmeda más algunos componentes introducidos al colector en forma seca. Tanto el embudo como la botella de colección para la precipitación total, utilizada en el análisis de iones, se lavaron con agua desionizada, entre muestreos. La colección de las muestras durante las campañas se efectuó en períodos de 24 horas, durante los meses de mayo a noviembre de cada año. Los volúmenes colectados variaron desde 15 hasta 137 ml. El número total de muestras colectadas fue de 1618.

Figura 1. Colector de depositación total



Tratamiento de la muestra

Una vez colectadas las muestras fueron trasladadas al laboratorio, en donde a la muestra para el análisis de iones se le determinó el volumen de agua colectado, con una probeta, y se procedió a medir tanto el pH como la conductividad de esta, empleando un equipo marca OAKTON, modelo pH/CON 510, el cual permite la medición simultánea de ambos parámetros. La medición de estos parámetros en las muestras de precipitación total se realizó, como máximo, tres horas después de la colección. Posteriormente, se filtró una alícuota de la muestra a través de un filtro de membrana Millipore de 0,22 μm, la cual se utilizó en el análisis de los principales iones inorgánicos presentes (Cl⁻, SO₄⁻², NO₃⁻, PO₄⁻³, F⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H⁺, Ca⁺², Mg⁺²). Las muestras se conservaron a 4,0 °C, adicionando una gota de cloroformo, y la cuantificación de los iones se realizó antes de 48 horas. Cada día de colección de muestras, se trasladó al campo una botella de polietileno de alta densidad, llena con agua desionizada, la cual fue abierta (el tiempo promedio que dura el muestreador en enjuagar tres veces el recipiente que va a contener la muestra colectada y en llenarlo con esta) y, posteriormente, fue trasladada de nuevo al laboratorio para su análisis. Lo anterior con el fin de evaluar posibles fuentes de contaminación de la muestra, por su manipulación durante el muestreo, y de realizar las correcciones necesarias si fuese pertinente. La metodología de muestreo así como el tratamiento de las muestras colectadas se realizó de acuerdo con lo recomendado por Galloway et al. (1982).

Análisis químico

La determinación de los iones se realizó mediante cromatografía de intercambio iónico con supresión, empleando un equipo marca DIONEX ICS-3000, de acuerdo con las condiciones de operación indicadas en el cuadro 2. Las especies iónicas

Cuadro 2. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de iones en las muestras de depositación total colectadas

Aniones		Cationes
Detector	Conductividad eléctrica acoplada al supresor	
Columna	Dionex IonPac AS9-HC Tamaño de partícula: 9 µm (2 x 250 mm)	Dionex IonPac CS12A Tamaño de partícula: 9 µm (2 x 250 mm)
Supresor electrolítico	Dionex ASRS ULTRA II	
Fase móvil	Disolución de Na ₂ CO ₃ 9 mM a un pH = 10,88	Disolución de ácido metanosulfónico 20 mM
Volumen de inyección	10 µl	
Flujo de fase móvil	0,25 ml/min	
Temperatura de columna	30 °C	

fueron identificadas y cuantificadas por interpolación, en una curva de calibración de siete disoluciones estándar preparadas en un ámbito de trabajo de 0,1 a 8,0 mg/l para aniones y de 0,5 a 7,0 mg/l para cationes. Las disoluciones de la curva de calibración se corrieron una vez cada diez muestras analizadas, junto con una disolución de control de calidad de 5,0 mg/l preparada a partir de una muestra certificada sintética marca DIONEX.

En forma adicional, se determinaron los límites de detección de los iones, para lo cual se analizaron diez muestras de blancos independientes medidos cada uno una vez, utilizando el mismo procedimiento de análisis aplicado a las muestras recolectadas. Los límites de detección se calcularon con la concentración que genera una señal igual al promedio de la señal de los blancos

Cuadro 3. Límites de detección (mg/l) obtenidos para las muestras de depositación total analizadas

SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
0,09	0,03	0,08	0,08	0,03	0,05	0,03	0,05	0,06	0,03

más tres veces la desviación estándar de estos. Los límites de detección obtenidos se muestran en el cuadro 3. La metodología de análisis fue tomada de Herrera (2009).

Las concentraciones de iones obtenidas se ponderaron por volumen, utilizando la ecuación 1:

$$X \text{ ponderada} = \frac{\sum(V_i \times X_i)}{V_t} \tag{1}$$

V_i = volumen de precipitación total colectada para la muestra i

X_i = concentración del analito obtenida para la muestra i

V_t = volumen de precipitación colectada para la totalidad de muestras por sitio

Resultados y discusión

En el cuadro 4 se presentan los valores medios ponderados por volumen con su respectiva desviación estándar, obtenidos para conductividad, y los iones inorgánicos mayoritarios determinados en las muestras de depositación total colectadas en los sitios de monitoreo. Tal como se puede observar, los valores de pH más ácidos se registran en los sitios BE-01 (4,37), HE-01 (4,45) y SJ-04 (4,52), los cuales están ubicados en zonas comerciales de alto flujo vehicular. Para estos tres sitios, aproximadamente entre el 10 % y el 21 % de los eventos presenta pH más ácidos que 5,6, que es el pH del agua de nube en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico (Charlson y Rodhe, 1982). Las concentraciones de las especies iónicas más importantes presentes en las muestras de precipitación total obedecen el siguiente orden: Na⁺ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > K⁺ > NO₃⁻ y representan el 58 %, 20,1 %, 12,6 %, 6,4 %, 2,1 %, 1,9 % y 0,9 %, respectivamente.

El cuadro 5 expone la matriz de coeficientes de correlación de Pearson, resultante entre las

concentraciones de iones en las muestras de depositación total. Al aplicar dicha herramienta, se encuentran correlaciones altas y significativas a $p < 0,05$ entre SO₄²⁻ con NO₃⁻, Ca²⁺ y NH₄⁺ y correlaciones significativas ($p < 0,05$) de SO₄²⁻ con Na⁺ y K⁺, así como entre el ion NO₃⁻, Na⁺, K⁺ y Ca²⁺, lo que sugiere que una parte importante de estos iones podría tener el mismo origen antropogénico. La correlación más alta fue entre Ca²⁺ y SO₄²⁻, seguida de NO₃⁻ y NH₄⁺. El coeficiente de correlación (r), un número entre -1 y 1, es utilizado para cuantificar la fuerza de la relación entre dos de las variables; p es la probabilidad de equivocarse al afirmar que existe una verdadera diferencia. Ha sido ampliamente aceptado que hay diferencia estadísticamente significativa cuando $p < 0,05$ (Glantz, 2002).

Las correlaciones entre las especies iónicas de carácter ácido (H⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻) sugieren una neutralización parcial de la acidez. La correlación entre el SO₄²⁻ y NO₃⁻ era predecible, debido a la coemisión de sus precursores SO₂ y NO_x y a la similitud de su comportamiento en la precipitación total. El NH₄⁺ y el SO₄²⁻ presentaron una correlación más fuerte que la existente entre este catión y el NO₃⁻.

Cuadro 4. Concentraciones promedio ponderadas por volumen, obtenidas en las muestras de depositación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica en 2012

Sitio de muestreo	H ⁺ µeq/l	Cond (µS/cm)	SO ₄ ²⁻ µeq/l	NO ₃ ⁻ µeq/l	Cl ⁻ µeq/l	PO ₄ ³⁻ µeq/l	F ⁻ µeq/l	Na ⁺ µeq/l	K ⁺ µeq/l	Ca ²⁺ µeq/l	NH ₄ ⁺ µeq/l
SJ-01	27,1 (2,4)	17,3 (8,1)	65 (8)	4,8 (0,9)	5,3 (1,1)	11,3 (1,7)	2,1 (0,3)	187 (25)	7,6 (1,9)	52 (7)	57 (6)
SJ-02	22,8 (1,9)	11,1 (4,3)	51 (7)	4,2 (0,6)	4,7 (1,3)	14,6 (2,0)	1,7 (0,2)	179 (21)	8,1 (2,3)	45 (5)	54 (9)
SJ-03	17,6 (2,4)	13,8 (9,2)	56 (9)	5,3 (0,7)	5,9 (2,1)	9,6 (1,5)	1,5 (0,3)	182 (27)	8,3 (1,9)	42 (9)	47 (12)
SJ-04	30,3 (1,7)	20,1 (6,2)	70 (8)	5,5 (0,9)	6,2 (1,8)	12,4 (2,3)	1,3 (0,4)	164 (31)	7,8 (2,5)	46 (8)	58 (9)
SJ-05	20,2 (1,6)	12,5 (6,2)	48 (4)	4,4 (0,5)	6,7 (2,0)	11,2 (2,2)	1,8 (0,3)	176 (33)	7,7 (1,4)	44 (6)	41 (7)
BE-01	42,4 (3,5)	21,8 (9,7)	77 (11)	5,3 (1,1)	7,4 (1,8)	13,9 (1,5)	2,3 (0,3)	180 (29)	8,5 (1,9)	53 (7)	65 (7)
HE-01	35,7 (2,8)	16,4 (7,9)	66 (9)	4,7 (0,9)	8,2 (1,6)	15,2 (1,9)	1,4 (0,2)	204 (27)	8,7 (2,2)	57 (8)	69 (10)

Nota: El valor entre paréntesis corresponde a la desviación estándar de los datos.

Cuadro 5. Correlación de Pearson entre las concentraciones de iones, presentes en las muestras de depositación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica en 2012

Variables	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	F ⁻	PO ₄ ³⁻
SO ₄ ²⁻	0,273	0,782	0,255	0,613	0,895	0,804	0,433	0,089	0,387
Cl ⁻		0,176	0,271	0,766	0,103	0,055	0,018	0,128	0,083
NO ₃ ⁻			0,226	0,201	0,582	0,664	0,392	-0,022	0,265
Na ⁺				0,111	0,647	0,767	-0,015	-0,048	0,112
K ⁺					0,730	0,785	0,003	-0,032	0,487
Ca ²⁺						0,516	-0,295	0,090	0,658
NH ₄ ⁺							0,088	0,104	0,545
H ⁺								0,035	0,181
F ⁻									0,000
PO ₄ ³⁻									

Lo anterior concuerda con lo observado para el sistema NH₄⁺/SO₄²⁻/NO₃⁻, en donde el NH₃ libre, que puede provenir mayoritariamente de emisiones generadas en actividades agropecuarias, reacciona primero con el H₂SO₄ para formar tanto (NH₄)₂SO₄ como (NH₄)HSO₄ y el NH₃ remanente puede luego formar NH₄NO₃ por interacción química con el HNO₃ (Seinfeld y Pandis, 1998). En el área metropolitana de Costa Rica, el SO₂ es emitido por procesos industriales de combustión de diésel y *fuel oil*. El NO₂ es producido por procesos de combustión de los vehículos de motor. Ambos contaminantes se oxidan a los ácidos respectivos en la atmósfera.

Al analizar los resultados presentados en el cuadro 5, se podría decir que las combinaciones predominantes entre las especies químicas presentes en las muestras de depositación total son: NaCl, KCl, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, HNO₃, NH₄NO₃ y CaSO₄. Estas pueden ser formadas en las gotas de agua atmosféricas por contacto con aerosoles y la subsecuente reacción de especies gaseosas. No

existen diferencias importantes entre los patrones de correlación encontrados para los sitios de muestreo de precipitación total.

La contribución relativa del NO₃⁻ a la acidificación puede ser determinada a través de la relación [NO₃⁻] / ([NO₃⁻] + [nss SO₄²⁻]), se obtiene un valor entre 0,061 a 0,084, así como se muestra que aproximadamente del 6,1 % al 8,4 % de la acidez de la precipitación total se debe al NO₃⁻ mientras que el 93,9 %-91,6 % se puede atribuir al SO₄²⁻.

En el área de estudio, más del 62,3 % del SO₄²⁻ presente en las muestras de depositación total posee un origen diferente al marino. La concentración de sulfato que no proviene del aerosol marino se calculó utilizando la ecuación reportada por Keene et al., 1986:

$$SO_4^{2-} \text{ nss} = SO_4^{2-} \text{rs} - (SO_4^{2-}/Cl^-) \text{ sw} \times Cl^- \text{ds} \quad (1)$$

El Cl⁻ fue considerado la especie de referencia, el SO₄²⁻ nss es la concentración de sulfato proveniente de fuentes diferentes al aerosol marino,

mientras que el SO₄²⁻ rs es la concentración de este ion observada en las muestras de depositación total y el cociente (SO₄²⁻/Cl⁻) sw incluye las concentraciones de estas especies en muestras de agua de mar.

El método de análisis de componentes principales es una herramienta estadística que se puede utilizar para deducir las fuentes de los componentes químicos mayoritarios presentes en la depositación total (Balasubramanian et al., 2001; Ozeki et al., 2004). A partir de la ejecución del análisis, se extrajeron los componentes principales con valores Eigen > 1 y se consideró significativos los factores > 0,5. En el cuadro 6 se muestran los resultados obtenidos.

Se obtuvieron tres componentes principales que explican el 74,2 % de la varianza total de los datos. F1 contiene como factores significativos Cl⁻, Na⁺ y K⁺, lo cual evidencia el aporte del aerosol marino a la composición de la precipitación total. El alto porcentaje de varianza explicado por

este factor sugiere que la precipitación total en la Gran Área Metropolitana de Costa Rica es considerablemente influenciada por fuentes naturales como el aerosol marino.

El componente principal 2 explica el 26,4 % de la varianza total y contiene como factores SO₄²⁻, NO₃⁻, H⁺ y NH₄⁺, los cuales pueden ser asociados a un origen antropogénico. El tercer componente extraído incluye al Ca²⁺, K⁺ y PO₄³⁻, que son generados mayoritariamente por polvo de suelo y material crustal.

Conclusiones

Las principales especies iónicas presentes en las muestras de depositación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica son el Na⁺ y SO₄²⁻. La composición química de la precipitación evidencia el aporte del aerosol marino, sobre todo en el caso del Na, K y Cl.

Cuadro 6. Análisis de componentes principales aplicado a las muestras de depositación total obtenidas en el área metropolitana de Costa Rica en 2012

	F1	F2	F3
Cl ⁻	0,894	-0,174	0,144
NO ₃ ⁻	0,109	0,886	-0,094
SO ₄ ²⁻	0,247	0,713	0,220
Na ⁺	0,731	0,099	0,346
NH ₄ ⁺	0,112	0,638	0,091
K ⁺	0,855	-0,185	-0,561
H ⁺	-0,003	0,745	0,296
Ca ²⁺	0,443	0,477	0,647
PO ₄ ³⁻	0,155	0,064	0,897
Valores Eigen	2,387	2,315	1,934
Porcentaje de la varianza total	29,7	26,4	18,1
Posible fuente	Aerosol marino	Neutralización	Crustal

Los sitios de muestreo ubicados en zonas de alto flujo vehicular presentaron los valores de pH más ácidos, en donde solamente del 10 % al 21 % del total de las muestras presentó valores de pH por debajo de 5,60. Un 6,1 % de la acidez de la precipitación total se debe al NO_3^- , mientras que el 93,9 % se puede atribuir al SO_4^{2-} . Ambos iones son mayoritariamente aportados por fuentes antropogénicas.

Referencias

Balasubramanian, R., Victor, T. y Chun, N. (2001). Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. *Water, Air and Soil Pollution* 130, 451-456.

Cao, Y., Wang, S., Zhang, G., Luo, J. y Lu, S. (2009). Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China. *Atmospheric Research* 94, 462-469.

Charlson, R. O. y Rodhe, H. (1982). Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* 295, 683-685.

Fujita, S., Takahashi, A., Weng, J. y Huang, L. (2000). Rainwater chemistry in East Asia. *Atmospheric Environment* 34, 525-537.

Galloway, J. N., Linkens, G. E., Keene, W. C. y Miller, J. M. (1982). The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal Geophysical Research* 87, 8771-8776.

Glantz S. A. (2002). *Primer of biostatistics* (5th ed.). Division New York: McGraw-Hill.

Herrera, J. (2009). *Caracterización química de partículas PM10 y muestras de deposición total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México.

Keene, W. C., Pszenny, A. H., Galloway, J. N. y Hawley, M. E. (1986). Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *Journal of Geophysical Research* 91, 6647-6658.

Kulshrestha, U., Monika, T., Jain, K. y Prabhat, A. (1999). Measurements of atmospheric aerosols at New Delhi during INDOEX Pre-Campaigns. *Current Science* 76 (7), 968-972.

Mello, W. Z. (2001). Rainwater chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution* 114, 235-242.

Mijic, Z., Stojic, A., Perisic, M., Rajsic, S., Tasic, M., Radenkovic, M. y Joksic, J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment* 44, 3630-3637.

Migliavacca, D., Teixeira, E. C., Wiegand, F., Machado, A. C. y Sanchez, J. (2005). Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaiba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1829-1844.

Mouli, P., Mohan, S. y Reddy, S. (2005). Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment* 39, 999-1008.

Okubo, A., Takeda, S. y Obata, H. (2013). Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. *Atmospheric Research* 129, 20-32.

Observatorio Urbano de la Gran Área Metropolitana de Costa Rica. (2013). Información de la Gran Área Metropolitana de Costa Rica. Disponible en www.ougam.ucr.ac.cr

Ozeki, T., Ihara, T., Okada, T., Kikuchi, R. y Ogawa, N. (2004). Monitoring of long-distance transportation of pollutants in precipitation in coastal areas facing the Japan Sea, Japan (2000-2001) and the grouping of ions in pollutants by principal component analysis. *Bunseki Kagaku* 53 (12), 1427-1434 (in Japanese with English abstract).

Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York.

Tramontano, J. M., Scudlark, J. R. y Church, T. M. (1987). A method for the collection, handling and analysis of trace metals in precipitation. *Environment Science and Technology* 21, 749-753.

Concentración y composición química de partículas PM₁₀ en el área metropolitana de Costa Rica en 2012

Jorge Herrera, José Félix Rojas, Víctor Hugo Beita, Agustín Rodríguez, David Solórzano y Hazel Argüello

J. Herrera, químico, es coordinador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional.
J. F. Rojas, químico, es investigador en dicho Laboratorio.
V. H. Beita, químico industrial, es encargado de la Sección de Aire del mencionado Laboratorio.
A. Rodríguez, gestor ambiental, es muestreador en la misma Sección de Aire del Laboratorio.
D. Solórzano y H. Argüello, químicos industriales, son analistas en esta misma Sección.

Resumen

Se analizaron las concentraciones de partículas PM₁₀ presentes en trece sitios del área metropolitana de Costa Rica, durante el 2012, utilizando muestreadores de aire de alto volumen. Adicionalmente, se determinaron los niveles de iones (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻), metales traza (V, Cr, Cu, Mn, Fe, Al, Pb, Ni), carbono orgánico y elemental, presentes en las partículas. Los sitios ubicados en las áreas industriales y comerciales de alto flujo vehicular (BE-01, HE-01, SJ-04) presentaron concentraciones significativamente superiores (42-29 µg/m³) a las registradas para las zonas residenciales y comerciales de bajo flujo vehicular

Abstract

During 2012 the PM₁₀ concentrations were measured in thirteen sampling sites distributed in the metropolitan area of Costa Rica. The samples were collected using high volume samplers and subsequently analyzed for: ions (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻), trace metals (V, Cr, Cu, Mn, Fe, Al, Pb, Ni), organic and elemental carbon content. Sampling sites located in high traffic commercial and industrial zones exhibited significative increased concentrations (42-29 µg/m³) compared to low traffic commercial and residential zones (23-15 µg/m³). As for speciation, crustal contribution increases from 13

Introducción

Los problemas de calidad del aire se originan cuando se encuentran presentes en él sustancias químicas que no son posibles de encontrar en un estado natural o cuando alguno de los compuestos contenidos en la atmósfera, naturalmente, presenta concentraciones mayores a las esperadas sin la influencia antropogénica (Cheng et al., 2005).

Las partículas suspendidas (PM, por sus siglas en inglés) forman una mezcla compleja de materiales sólidos y líquidos suspendidos en el aire, que pueden variar significativamente en tamaño, forma y composición, dependiendo fundamentalmente de su origen. El tamaño de las partículas suspendidas varía desde 0,005 hasta 100 micras de diámetro aerodinámico; esto es,

(23-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). El aporte crustal a las partículas PM_{10} se incrementa desde 13 %-14 % en las zonas industriales y de alto flujo vehicular hasta un 28 % en la zona residencial, mientras que la contribución del aerosol marino varía entre 2,5 % y 5 % para los sitios de muestreo, lo cual presenta un comportamiento bastante regular. Los niveles de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) resultaron ser máximos en HE-01 y BE-01, que representan entre 53 % y 56 % de la masa total de partículas PM_{10} . Estos resultados muestran la importancia del aporte de los procesos de combustión a la composición de las partículas finas. Los metales traza representan la contribución más pequeña para todos los sitios de monitoreo.

Palabras clave: partículas PM_{10} , contaminación atmosférica urbana, fuentes móviles contaminantes, muestreadores de aire, contaminación por combustión.

%-14 % found in high traffic industrial zones to 28 % in residential zones. While marine aerosol contribution ranges from 2,5 % to 5 % for all sampling sites without a distinctive pattern. The OC and EC fraction was the most important contribution to the PM_{10} composition, mainly in HE-01 and BE-01 sampling sites accounting for around 53 % and 56 % of the total mass. This reflects the importance of combustion sources to the fine particulate matter composition. In the case of the trace metals fraction it was the lowest one found for all the sampling sites.

Keywords: PM10, urban air pollution, polluting mobile sources, air samplers, pollution combustion.

desde unos cuantos átomos hasta aproximadamente el grosor de un cabello humano. El estudio y la regulación ambiental de las partículas empezaron centrándose en las partículas suspendidas totales (PST), las cuales poseen diámetros aerodinámicos menores de 100 μm .

Posteriormente, se inició el monitoreo de aquellas partículas con diámetros menores de 10 μm (PM_{10}) y, actualmente, se incluyen las partículas finas y ultra finas, es decir, las menores que 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) y 1 μm (PM_1), respectivamente. En los Estados Unidos la regulación de las PST empezó en 1971 y se agregaron normas tanto para PM_{10} en 1987 como para $\text{PM}_{2,5}$ en 1997 (USEPA, 2010).

Entre más pequeñas sean las partículas pueden penetrar directamente hasta el interior de los pulmones con posibles efectos tóxicos, debido a sus inherentes características fisicoquímicas. En varios estudios, llevados a cabo en Estados Unidos y en Europa, se ha encontrado que la exposición prolongada a las partículas finas, provenientes de la combustión, es un factor importante de riesgo ambiental en casos de mortalidad por cáncer pulmonar y enfermedades cardiopulmonares (Pope et al., 2006).

Las partículas atmosféricas pueden tener su origen tanto de las emisiones de fuentes naturales como antropogénicas. Cuando las partículas son emitidas de una fuente (natural o antropogénica) directamente a la atmósfera, son llamadas primarias. Ejemplos de esto son las partículas provenientes de las tormentas de polvo, las erupciones volcánicas, la vegetación, los humos de la quema de bosques y de los pastizales (Marcazzan et al., 2001), la quema de combustibles fósiles, y de las construcciones. Por otra parte, las partículas conocidas

como secundarias son las que se forman en la atmósfera a través de reacciones subsecuentes entre los gases emitidos por las fuentes, tales como:

- Conversión de los gases y la condensación de los vapores generados a temperaturas altas (por ejemplo, de erupciones volcánicas y de los procesos industriales).
- Reacciones de los gases disueltos, libres o adsorbidos que forman productos de baja presión de vapor (por ejemplo, la oxidación de SO_2 a H_2SO_4), las cuales pueden originar partículas nuevas (Perrino et al., 2009).
- Reacciones de los gases en la superficie de las partículas existentes, para formar productos en la fase condensada (por ejemplo, la reacción del HNO_3 gaseoso con partículas de sales del mar para formar el NaNO_3), las cuales modifican la composición química de las partículas existentes.
- Reacciones químicas en la fase acuosa, en nieblas, nubes o partículas de aerosol, por ejemplo la oxidación del SO_2 a sulfato (Seinfeld y Pandis, 2006).

La formación de las partículas secundarias puede ocurrir bajo condiciones de emisiones de los gases de diferentes fuentes y que se han tanto mezclado como envejecido; cuando los contaminantes generados en días previos se acumulan o son reciclados por los vientos (Viana et al., 2008).

Las partículas transportadas por el aire tienden a desplazarse de diferente manera, de acuerdo con su tamaño. Las más grandes quedan sujetas a la fuerza gravitacional caracterizada por una velocidad de sedimentación. Las partículas más pequeñas pueden permanecer en suspensión por largos períodos (días o semanas) y ser transportadas cientos de kilómetros desde donde fueron formadas (Seinfeld y Pandis, 2006).

Costa Rica, a pesar de ser un país pequeño, con tan solo 51 100 km^2 , no se escapa de padecer

problemas de contaminación del aire concentrados principalmente en el área metropolitana, la cual cuenta con alrededor de 2 268 248 habitantes, según los datos del último Censo de Población y Vivienda del INEC, en un área que comprende cerca del 3,8 % del total del territorio. Esta región se caracteriza por ser multinuclear en donde las ciudades de Alajuela, Heredia, San José y Cartago son subcentros que se ven paradójicamente fortalecidos por la mala calidad del transporte que dificulta una integración más profunda de los mercados de trabajo de la región (INEC, 2011).

En el área metropolitana circula el 75 % de la flota vehicular (aproximadamente 771 600 unidades) y se ubica el 80 % de la industria nacional, hecho que la transforma desde hace varios años en el centro de mayor jerarquía en el sistema urbano costarricense. Esta concentración importante de actividades comerciales e industriales en un área geográfica tan pequeña (caracterizada por un patrón de crecimiento urbano histórico, de forma radial, el cual genera nuevas áreas en adición a las que ya gravitan sobre las infraestructuras urbanas existentes) ha hecho cada día más deficiente la operación de las ciudades que conforman esta región, lo que causa un deterioro considerable en la calidad del aire que se respira.

El objetivo del presente artículo es caracterizar los niveles, la composición química y las posibles fuentes de material particulado presente en esta región del país, como un insumo para generar información oportuna que oriente a los tomadores de decisión en materia política, ambiental y de salud pública.

Metodología

Muestreo

Para realizar el muestreo de las partículas, se seleccionaron trece sitios de monitoreo, representativos de las zonas comerciales, industriales y residenciales, ubicados en varios municipios

del área metropolitana de Costa Rica. Los sitios determinados se caracterizaron por ser categoría B, de acuerdo con la clasificación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 2010). La categoría B se asigna a aquellos sitios donde se presenta alta concentración de contaminantes con bajo potencial de acumulación, ubicado de 3 metros a 15 metros de una arteria del alto flujo vehicular con buena ventilación natural. En el cuadro 1 se muestra la distribución espacial de los sitios de muestreo.

Para la colección de las muestras de las partículas PM_{10} , se utilizaron muestreadores de aire de alto volumen, marca Thermo Andersen, modelo MFC, en donde el aire del ambiente es aspirado en forma simétrica (independientemente de la dirección del viento), durante (24 ± 1) horas, a un caudal de $1,13 (\pm 10 \%) \text{ m}^3\text{min}^{-1}$. Una vez cada tres muestreos, se realizó una curva de calibración del flujo

de cada uno de los muestreadores, comparando las lecturas de caída de presión generadas al pasar por un orificio crítico calibrado (VARIFLO modelo 454), con respecto a las indicaciones del equipo.

Para cada uno de los muestreos se tomaron registros de las condiciones de la temperatura y la presión atmosférica con la ayuda de un anemómetro (marca KESTREL, modelo 5000), con el fin de realizar posteriormente las correcciones del volumen, a 1 atm de presión y 25°C de temperatura.

En la recolección de las partículas PM_{10} se utilizaron filtros de fibra de vidrio (marca Whatman CAT, no. 1829-932), dos veces por semana y filtros de cuarzo (Whatman CAT 1851-865), en al menos una ocasión durante la semana, en los meses de enero a diciembre de 2012. Para el análisis de los iones inorgánicos se utilizaron las muestras recolectadas tanto en los filtros de fibra

de vidrio como en cuarzo, lo que dio un total de tres muestras semanales por sitio de muestreo, mientras que para el análisis de los metales, únicamente se emplearon los filtros de cuarzo (una muestra semanal). Dichos filtros se acondicionaron al menos 24 horas en una desecadora, bajo las siguientes condiciones: temperatura de 15°C a 30°C y una humedad relativa menor al 40 %, antes de medir la masa en una balanza analítica, al inicio y después de cada uno de los muestreos.

Adicionalmente, en cada sitio de muestreo, una vez a la semana, se colocaron filtros de cuarzo pretratados a 900°C durante al menos 5 horas antes de ser usados y guardados en bolsas de cierre hermético (alto volumen), las cuales, posteriormente, se envolvieron en plástico adhesivo y papel aluminio. Antes y después del muestreo, estos filtros fueron transportados al laboratorio en hieleras a temperaturas menores a los 4°C , para el póstumo análisis del contenido de carbono presente en las partículas.

De cada uno de los filtros, se cortó una tira de 2,54 cm de ancho y 23,0 cm de largo, la cual se colocó en un beaker de 150 ml y se extrajo con agua desionizada, utilizando un baño ultrasónico temperado a 35°C durante 60 minutos. El extracto obtenido se trasvasó cuantitativamente a un balón aforado de 100 ml. El análisis de las especies iónicas (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) se realizó mediante cromatografía de intercambio iónico microbore con supresión, empleando un equipo marca DIONEX ICS-3000, provisto de una bomba cuaternaria. Solamente de los filtros de cuarzo, se tomó una porción idéntica a la utilizada para el análisis de iones, la cual se colocó en un beaker de 150 ml al que se le agregaron 25 ml de agua desionizada y 2,5 ml de ácido nítrico concentrado. Las muestras se llevaron hasta casi sequedad en una plantilla de calentamiento y el remanente se trasvasó cuantitativamente a un balón aforado de 25,00 ml. El análisis de los metales (V, Cr, Cu, Mn, Fe, Al, Pb, Ni) se realizó

mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito, empleando un equipo marca PERKIN ELMER AANALYST 700, provisto de automuestreador. El análisis de Ca, Mg, Na y K se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica por llama.

Los filtros de cuarzo pretratados fueron analizados en la Dirección General del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental del Instituto Nacional de Ecología de México, con el fin de determinar la concentración de carbono orgánico (OC) y elemental (EC) presente en las partículas, utilizando un analizador de carbono termo-óptico marca DRI, modelo 211 (Atmoslytic Inc., Calabasas, CA, USA).

En este análisis, una porción de $0,68 \text{ cm}^2$ de cada filtro fue analizada para obtener las ocho fracciones de carbono presentes, de acuerdo con el protocolo de análisis IMPROVE TOR (Chow et al., 2004; Fung et al., 2002). La aplicación de este protocolo permite obtener cuatro fracciones de carbono orgánico (OC1, OC2, OC3 y OC4 a 120°C , 250°C , 450°C y 550°C , respectivamente, calentando la muestra en una atmósfera de helio), una fracción de carbón pirolizado (OP, determinado cuando se presenta una atenuación en la intensidad original de un láser que atraviesa la muestra, después de inyectar oxígeno en la cámara de combustión) y tres fracciones de carbono elemental (EC1, EC2 y EC3 a 550°C , 700°C y 800°C , respectivamente, en una atmósfera de 2 % oxígeno y 98 % helio). El carbono orgánico se determinó como $\text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OP}$ y el carbono elemental se calculó a partir de $\text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OP}$. Los límites de detección para OC y EC fueron 746 ng m^{-3} y 180 ng m^{-3} , respectivamente.

Para la identificación de las fuentes que contribuyen a incrementar los niveles de partículas en cada uno de los sitios de muestreo, se aplicó una técnica basada en modelos receptores. Los diferentes componentes químicos del material particulado atmosférico fueron agrupados y, mediante

Cuadro 1. Descripción de la ubicación de las estaciones utilizadas para el muestreo de partículas en el área metropolitana de Costa Rica

Código del sitio	Cantón	Ubicación	Representatividad del sitio
SJ-01	San José	Catedral Metropolitana	Comercial
SJ-02	San José	Sección de Parques, Municipalidad de San José	Comercial
SJ-03	San José	Centro de Reciclaje Municipal, Hatillo	Transición Residencial/comercial
SJ-04	San José	Compañía Nacional de Fuerza y Luz, La Uruca	Comercial
SJ-05	San José	Registro Nacional, Zapote	Comercial
SJ-06	San José	Plantel Municipal	Comercial
ES-01	Escazú	Municipalidad de Escazú	Comercial
BE-01	Belén	La Ribera	Transición Comercial/residencial
HE-01	Heredia	Rectoría de la Universidad Nacional	Comercial
SA-01	Santa Ana	Lindora	Comercial
CA-01	Cartago	Parque Industrial	Industrial
MO-01	Moravia	Instalaciones de la empresa Eaton	Residencial
AL-01	Alajuela	Campus de la Universidad Técnica Nacional	Comercial

análisis factorial, fueron transformados en perfiles de fuentes de material particulado específicos. Partiendo de una matriz con las diferentes variables que quieren ser incluidas en el análisis (concentraciones de los elementos mayoritarios y traza) para cada día de muestreo, se obtuvo un número de factores principales. Estos factores fueron el resultado de las combinaciones lineales de todos los parámetros considerados. Con el propósito de maximizar la distancia entre los factores, se aplicó una transformación ortogonal (*varimax normalized*) y se obtuvo así la matriz de componentes. En principio, cada uno de los factores correspondió a una fuente de material particulado y presentaron los componentes que caracterizan la fuente coeficientes (factor loading) mayores, próximos a 1.

El número de factores máximo fue el mismo que de los componentes, no obstante, todos los factores presentaron un significado físico. El número de factores viene determinado por la varianza de los elementos originales, que al estar normalizados

tuvieron todos una varianza de 1. La varianza acumulada de los factores obtenidos fue superior al 75 %, razón por la cual se considera el análisis como representativo. Se tuvo, de este modo, cada uno de los factores, los componentes que los caracterizan, el porcentaje de la varianza y la concentración promedio que explica cada factor.

A partir de los factores/fuentes, se estimó cuantitativamente la contribución diaria (de cada muestra) de cada factor a la masa total de PM₁₀ diaria. Se utilizó la metodología descrita por Patero (1997), que parte de los valores que al día toman los factores (*scores*) obtenidos a partir de las concentraciones diarias de los elementos.

Resultados y discusión

En el cuadro 1 se muestran los resultados obtenidos como promedio anual para los trece sitios de monitoreo de partículas PM₁₀ en el área metropolitana de Costa Rica. Tal como se puede

Cuadro 1. Concentración promedio anual de partículas PM₁₀ (µg/m³) obtenidas en el área metropolitana de Costa Rica, 2012

Sitio de muestreo	Promedio anual (µg/m³)	Desviación estándar (µg/m³)	Valor máximo registrado en 24 horas
SJ-01	27	15	117
SJ-02	29	12	124
SJ-03	27	7	45
SJ-04	29	8	50
SJ-05	22	6	38
ES-01	23	6	38
HE-01	42	15	84
BE-01	32	12	86
SA-01	22	7	43
AL-01	22	6	36
CA-01	25	8	56
MO-01	15	7	37
SD-01	18	6	39

observar, en las áreas industriales y comerciales de alto flujo vehicular (BE-01, HE-01, SJ-04) se presentaron concentraciones significativamente superiores (42 µg/m³ a 29 µg/m³) a las registradas para zonas residenciales y comerciales de bajo flujo vehicular (23 µg/m³ a 15 µg/m³). Durante el 2012, todos los sitios de monitoreo ubicados en el área metropolitana cumplieron tanto el límite de exposición aguda de 150 µg/m³ como el valor de exposición crónica de 50 µg/m³ contemplados en el decreto 30221-S “Reglamento de Inmisión de Contaminantes de Costa Rica”. En cuanto a la normativa internacional, las concentraciones superan el criterio emitido por la Organización Mundial de la Salud, con excepción de MO-01 y SD-01. Las mayores concentraciones de partículas PM₁₀ en el área metropolitana se registraron durante los meses de agosto y setiembre (figura 1), en donde, por ejemplo, para el sitio de la Catedral Metropolitana se registraron promedios mensuales de hasta 47 µg/m³.

Como resultado importante, se puede mencionar que, durante el 2012, los sitios ubicados en la Catedral Metropolitana (SJ-01) y la Sección de Parques de la Municipalidad de San José (SJ-02) (cuadro 2) reversionaron la tendencia decreciente que venían registrando en años anteriores

(2008-2011), mientras que únicamente los sitios SJ-03, SJ-04, SA-01, MO-01 y AL-01 presentaron una disminución significativa con respecto al 2011. En los cuadros 3 y 4 se presentan los valores medios y la desviación estándar de la concentración de los componentes mayores, carbono orgánico y elemental, así como los metales traza analizados en las muestras de PM₁₀ colectadas en las estaciones del área metropolitana de Costa Rica. En promedio se ha podido determinar el 92 % de la masa total de PM₁₀, a partir del conjunto de componentes analizados y de aquellos obtenidos con las relaciones estequiométricas. Parte de la masa no determinada podría atribuirse a un cierto contenido de agua que, o bien forma parte de la composición de las partículas, o bien ha sido absorbida por estas, y otra parte a elementos formadores del material orgánico no determinados (como azufre, hidrógeno y nitrógeno).

En las muestras de PM₁₀ el componente inorgánico secundario fue el más abundante gracias al aporte del sulfato no marino (nm SO₄²⁻), el nitrato (NO₃⁻) y el amonio (NH₄⁺). Estos valores indican el carácter antrópico del material particulado atmosférico registrado en las estaciones de monitoreo.

La suma del conjunto de elementos traza analizados ha alcanzado únicamente un valor

Cuadro 2. Evolución de los promedios anuales de partículas PM₁₀ (µg/m³) obtenidas en el área metropolitana de Costa Rica, 2008-2012

Sitio de muestreo	2008	2009	2010	2011	2012	Sitio de muestreo	2008	2009	2010	2011	2012
SJ-01	29	27	28	24	27	MO-01			20	20	15
SJ-02				26	29	HE-01			56	45	42
SJ-03			35	32	27	BE-01	41	38	34	33	32
SJ-04			37	32	29	BE-02			52	54	56
SJ-05			29	22	22	SD-01			22	21	18
ES-01			22	23	23	CA-01			28	28	25
SA-01			26	26	22	AL-01			25	26	22

Cuadro 3. Composición iónica de las partículas PM₁₀ colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, 2012

Sitio de muestreo	F ⁻ (μg/m³)	Cl ⁻ (μg/m³)	NO ₂ (μg/m³)	Br ⁻ (μg/m³)	NO ₃ (μg/m³)	PO ₄ ³⁻ (μg/m³)	SO ₄ ²⁻ (μg/m³)	Formiato (μg/m³)	Oxalato (μg/m³)
SJ-01	0,46 (0,20)	1,21 (0,66)	0,30 (0,10)	0,28 (0,05)	0,94 (0,37)	1,06 (0,42)	5,03 (3,26)	0,46 (0,43)	0,35 (0,11)
SJ-02	0,39 (0,13)	1,20 (0,71)	0,35 (0,20)	0,29 (0,05)	0,83 (0,29)	0,81 (0,39)	3,97 (2,26)	0,40 (0,35)	0,38 (0,13)
SJ-03	0,39 (0,18)	1,14 (0,73)	0,28 (0,06)	0,29 (0,06)	0,70 (0,31)	0,86 (0,39)	3,64 (2,00)	0,35 (0,34)	0,34 (0,10)
SJ-04	0,41 (0,23)	0,78 (0,45)	0,28 (0,05)	0,51 (0,08)	0,53 (0,32)	1,00 (0,58)	2,28 (1,25)	0,26 (0,19)	0,84 (0,61)
SJ-05	0,36 (0,19)	0,95 (0,49)	0,38 (0,72)	0,37 (0,13)	0,56 (0,53)	1,01 (0,43)	3,33 (3,08)	0,36 (0,83)	0,31 (0,08)
ES-01	0,42 (0,21)	1,30 (0,75)	0,28 (0,06)	0,28 (0,04)	0,76 (0,32)	1,09 (0,48)	2,78 (1,55)	0,45 (0,47)	0,36 (0,11)
SA-01	0,23 (0,16)	1,28 (0,74)	0,24 (0,04)	0,27 (0,03)	0,76 (0,39)	1,08 (0,55)	2,85 (1,68)	0,26 (0,22)	0,23 (0,05)
MO-01	0,18 (0,10)	1,37 (0,85)	0,27 (0,08)	0,29 (0,03)	0,66 (0,30)	1,12 (0,51)	2,40 (1,27)	0,40 (0,29)	0,22 (0,05)
HE-01	0,20 (0,13)	1,29 (0,76)	0,27 (0,09)	0,27 (0,06)	0,82 (0,38)	1,08 (0,50)	3,11 (2,74)	0,30 (0,23)	0,21 (0,06)
BE-01	0,32 (0,15)	1,26 (0,69)	0,27 (0,06)	0,27 (0,08)	0,74 (0,36)	1,01 (0,39)	2,31 (0,75)	0,29 (0,28)	0,35 (0,11)
SD-01	0,18 (0,10)	1,63 (0,87)	0,25 (0,06)	0,26 (0,03)	0,81 (0,20)	1,06 (0,55)	2,59 (1,55)	0,36 (0,47)	0,21 (0,05)
AL-01	0,19 (0,16)	1,34 (0,69)	0,24 (0,04)	0,28 (0,03)	0,88 (0,41)	1,14 (0,82)	3,82 (2,74)	0,41 (0,80)	0,20 (0,05)
CA-01	0,20 (0,13)	1,22 (0,67)	0,27 (0,08)	0,28 (0,03)	0,68 (0,32)	1,05 (0,48)	2,12 (1,15)	0,38 (0,25)	0,23 (0,06)

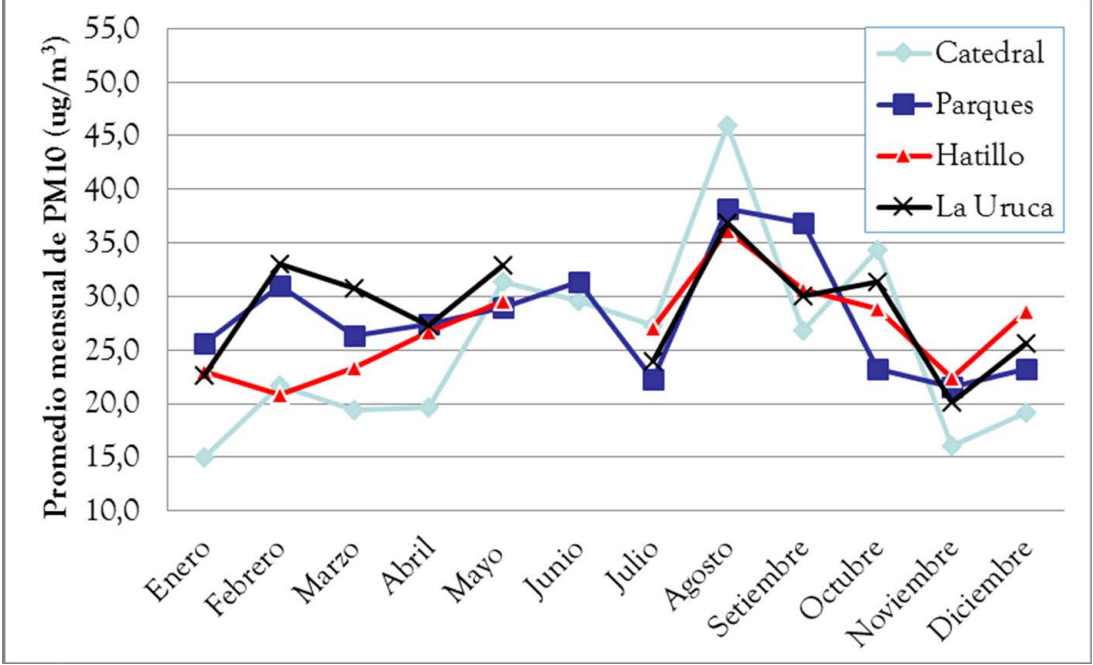
Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar del dato.

Cuadro 4. Concentración de metales presentes en las partículas PM₁₀ colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, 2012

Sitio de muestreo	Cobre (ng/m³)	Vanadio (ng/m³)	Níquel (ng/m³)	Plomo (ng/m³)	Manganeso (ng/m³)	Aluminio (ng/m³)	Hierro (μg/m³)	Calcio (μg/m³)	Sodio (μg/m³)	Potasio (μg/m³)	Magnesio (μg/m³)	Cromo (ng/m³)
SJ-01	14 (7,7)	4,0 (2,0)	3,0 (1,4)	3,8 (1,9)	46 (7,0)	284 (159)	38,4 (85)	0,29 (0,13)	2,3 (1,1)	0,17 (0,25)	0,22 (0,65)	21 (13)
SJ-02	28 (29)	2,7 (1,0)	2,5 (1,8)	9,3 (4,4)	63 (35)	284 (142)	189 (104)	0,28 (0,06)	2,4 (1,9)	0,16 (0,12)	0,11 (0,14)	11 (1,3)
SJ-03	21 (28)	6,2 (2,1)	3,0 (2,0)	4,2 (1,8)	73 (31)	92 (42)	251 (91)	0,46 (0,18)	1,4 (0,6)	0,09 (0,04)	0,12 (0,06)	10 (1,5)
SJ-04	31 (11)	10,3 (6,2)	4,6 (2,0)	4,2 (2,6)	65 (39)	112 (60)	240 (144)	0,30 (0,05)	1,5 (0,4)	0,11 (0,06)	0,11 (0,04)	10 (1,9)
SJ-05	103 (59)	4,7 (1,4)	2,4 (0,9)	6,2 (3,6)	88 (42)	89 (89)	69 (45)	0,25 (0,06)	1,6 (0,6)	0,24 (0,07)	0,099 (0,024)	8,1 (1,3)
ES-01	126 (77)	2,4 (0,9)	1,6 (0,6)	2,5 (0,9)	126 (58)	289 (100)	121 (80)	0,22 (0,05)	1,4 (0,5)	0,44 (0,04)	0,105 (0,050)	6,5 (6,9)
SA-01	18 (9)	2,4 (1,0)	2,5 (1,0)	4,3 (1,4)	100 (80)	333 (187)	224 (97)	0,18 (0,05)	1,5 (0,5)	0,38 (0,09)	0,12 (0,05)	23 (27)
MO-01	15 (7)	2,5 (1,3)	2,8 (1,3)	3,5 (1,1)	37 (54)	487 (121)	397 (95)	0,22 (0,06)	1,3 (0,4)	0,37 (0,09)	0,17 (0,05)	4,5 (1,7)
HE-01	81 (24)	5,5 (5,8)	3,3 (2,5)	7,0 (1,5)	215 (354)	605 (108)	477 (102)	0,31 (0,08)	2,1 (0,5)	0,42 (0,09)	0,23 (0,05)	25 (16)
BE-01	56 (39)	7,1 (5,8)	3,9 (3,6)	6,7 (1,5)	270 (354)	543 (132)	404 (161)	0,25 (0,06)	1,7 (0,5)	0,49 (0,07)	0,12 (0,04)	5,8 (1,3)
SD-01	18 (5,4)	3,7 (2,0)	2,7 (1,1)	4,1 (1,5)	135 (11)	295 (71)	188 (71)	0,27 (0,11)	1,9 (0,9)	0,23 (0,09)	0,23 (0,45)	7,9 (8,6)
AL-01	67 (24)	6,4 (3,9)	4,1 (3,2)	7,3 (2,5)	328 (190)	487 (151)	381 (129)	0,31 (0,07)	1,5 (0,6)	0,41 (0,08)	0,14 (0,05)	16 (5)
CA-01	75 (28)	7,3 (4,6)	4,9 (3,0)	7,8 (1,7)	290 (87)	505 (145)	395 (107)	0,33 (0,09)	1,2 (0,7)	0,28 (0,05)	0,14 (0,06)	20 (8)

Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar del dato.

Figura 1. Evolución de los promedios mensuales de partículas PM₁₀ registrados en los sitios de monitoreo del cantón de San José, 2012



medio de 0,8 μg/m³. Los elementos traza más abundantes son Cu, Mn y Cr, y estos se encuentran en un rango de entre 4,5 ng/m³ y 328 ng/m³. Del conjunto de los elementos traza, el único que posee legislación específica en Costa Rica es el plomo (Pb), para el que se ha establecido un límite anual de 500 ng/m³. En el nivel internacional, la Directiva europea 2004/107/CE contempla un valor objetivo para níquel (Ni) (20 ng/m³). Los niveles medios de estos elementos detectados en la fracción PM₁₀ del área metropolitana de Costa Rica han sido de 5,4 ng/m³ de Pb y de 3,2 ng/m³ para el Ni, todos ellos por debajo de los valores límite y objetivo indicados.

Por otra parte, el Mn (136 ng/m³, concentración media anual para las trece estaciones) supera los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 150 ng/m³) en las estaciones HE-01, BE-01, AL-01 y CA-01. En este análisis, merece especial atención el caso del Mn, ya que para al menos el 80 % de las estaciones de monitoreo se presentan incrementos importantes

en la concentración de este elemento con respecto al 2011, tal es el caso de las estaciones AL-01 (2011: 140, 2012: 328 ng/m³), ES-01 (2011: 94, 2012: 126 ng/m³), CA-01 (2011: 102, 2012: 290 ng/m³), HE-01 (2011: 78, 2012: 215 ng/m³), SJ-01 (2011: 20, 2012: 46 ng/m³) y SJ-04 (2011: 27, 2012: 65 ng/m³).

Por último, la Guía de calidad del aire de la OMS propone un valor límite diario de 1000 ng/m³ de V, que no debería superarse nunca y tampoco se supera en las estaciones de estudio.

Para estimar la cantidad de SO₄²⁻ y NO₃⁻ neutralizada por NH₄⁺ en cada muestra de material particulado obtenida, se realizó un análisis basado en el balance iónico entre los neq/m³ existentes de estos componentes, en las distintas muestras obtenidas. En el cuadro 5 se observa que existe un déficit de NH₄⁺, ya que los factores de correlación presentan valores no cercanos a uno, lo que indica que gran parte de las especies ácidas, sobre todo el SO₄²⁻ y NO₃⁻, han debido estar asociadas a otros cationes, o bien han debido existir como especies

ácidas (H_2SO_4 y HNO_3). Además del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 (especies dominantes), en la fracción de PM_{10} los compuestos sulfatados y nitratados más comunes son el Na_2SO_4 , el NaNO_3 , el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, el CaSO_4 y el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, formados a través de reacciones de especies gaseosas ácidas con partículas gruesas de origen marino o mineral como NaCl , CaCO_3 o MgCO_3 (Terzi et al., 2010).

Estas reacciones dependerán en gran medida de la disponibilidad de los aniones y de la humedad relativa. Adicionalmente, en el cuadro 5 se presentan los resultados del balance iónico entre Na^+ y Cl^- para todas las muestras colectadas en cada uno de los sitios de monitoreo. Los resultados evidencian que ha existido un déficit de Cl^- respecto al Na^+ , por lo que se descarta la presencia de Cl^- antropogénico. Como se ha comentado, la presencia de estos iones en el material particulado (preferentemente en las muestras de PM_{10}) es atribuible generalmente a las emisiones marinas de NaCl , aunque pueden detectarse contribuciones antropogénicas, sobre todo en el caso del cloruro. El déficit de este ion respecto al sodio está relacionado con la reacción entre el HNO_3 y el NaCl que genera la formación de NaNO_3 y la pérdida de Cl^- en forma de HCl en la atmósfera. Hay que tener en cuenta que el NH_4NO_3 es un compuesto volátil a temperaturas relativamente elevadas, por lo que en época seca estas fases nitrogenadas particuladas pueden no ser estables disociándose en forma de NH_3 (gas) y HNO_3 (gas) que puede interaccionar con el cloruro de sodio (Seinfeld y Pandis, 2006).

El aerosol marino contribuye a la composición de las partículas PM_{10} . Con el fin de estimar este aporte, es necesario calcular la fracción de los distintos componentes inorgánicos influenciados por él. Iones como SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} tienen fuentes tanto marinas como antropogénicas. Basado en la relación de masa de estos iones con respecto al Na^+ , el componente debido al aerosol

marino se puede calcular mediante la siguiente ecuación (Duce et al., 1983):

$$[\text{X}]_{\text{nam}} = \text{Mx} - [\text{X} / \text{Na}]_{\text{am}} \text{M}_{\text{Na}} \tag{7}$$

La expresión $[\text{X} / \text{Na}]_{\text{am}}$ denota la relación de masa del ion X con respecto al Na^+ en el agua de mar; Mx y M_{Na} , la concentración del ion X y del Na^+ en las partículas PM_{10} . La relación de masa de los iones SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} con respecto al Na^+ en agua de mar es de 0,25, 0,037, 0,12 y 0,038, respectivamente (Berg y Winchester, 1978). La diferencia entre la concentración del ion presente en las partículas y el componente debido a la contribución marina corresponde a la fracción originada por fuentes diferentes al aerosol marino $[\text{X}]_{\text{nam}}$. Si se analiza el caso del SO_4^{2-} , aproximadamente el 86 % de la concentración másica de este ion tiene un origen distinto al aerosol marino; en el caso del K^+ y el Ca^{+2} esta fracción representa como mínimo el 93 % en los diferentes sitios de muestreo. Sobre el continente, la fracción de SO_4^{2-} que no proviene del aerosol marino constituye un trazador de actividades antropogénicas y de quema de combustibles fósiles, el K_{nam} se origina mayoritariamente por quema de biomasa, mientras que el Ca_{nam} tiene un origen predominantemente crustal.

Con el propósito de realizar la reconstrucción de la masa de las partículas PM_{10} en cada sitio de muestreo, se asumió que las partículas se pueden clasificar en seis grandes grupos: iones secundarios, material crustal, carbono elemental, materia orgánica, aerosol marino y metales traza. Para realizar la reconstrucción de masa, se siguió el procedimiento recomendado por Chen et al. (2002). La suma de la concentración del sulfato, el nitrato y el amonio permitió calcular la fracción de iones secundarios. La materia orgánica se puede obtener al multiplicar la concentración de carbono orgánico por 1,4. Este factor asume que la masa de materia orgánica contiene un 71 % de carbono en masa y se utiliza para considerar el hidrógeno y el

oxígeno no incluido durante el análisis de carbono. La masa de material crustal se estima con base en las contribuciones de los óxidos de Al , Ca , Fe , Si , Ti , Mg y K de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Material crustal} = (1,89\text{Al} + 1,21\text{K} + 1,43\text{Ca} + 1,66\text{Mg} + 1,7\text{Ti} + 2,14\text{Si}) \tag{1}$$

El silicio elemental se estimó al multiplicar la concentración de Al por 3,41. El aporte del aerosol marino se determinó a partir de la suma de Cl^- y de las fracciones de SO_4^{2-} , Na , Ca , K y Mg de origen marino. Estas fracciones se calcularon de la siguiente forma: $\text{Na}_{\text{am}} = 0,566\text{Cl}^-$, $\text{Ca}_{\text{am}} = 0,038 \text{Na}_{\text{am}}$, $\text{Mg}_{\text{am}} = 0,12 \text{Na}_{\text{am}}$, $\text{K}_{\text{am}} = 0,036 \text{Na}_{\text{am}}$, $\text{SO}_4^{2-}\text{am} = 0,252 \text{Na}_{\text{am}}$.

Cuadro 5. Factores de correlación de Spearman para algunas de las especies químicas medidas en las partículas PM_{10}

Sitio de muestreo	NH_4^+ y ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$)	Na^+ y Cl^-
SJ-01	0,825	0,854
SJ-02	0,808	0,882
SJ-03	0,859	0,904
SJ-04	0,876	0,893
SJ-05	0,812	0,864
ES-01	0,880	0,907
SA-01	0,841	0,878
MO-01	0,795	0,965
HE-01	0,786	0,924
BE-01	0,761	0,869
SD-01	0,757	0,914
CA-01	0,862	0,871
AL-01	0,855	0,906

Por último, los metales traza se consideraron en forma de sus respectivos óxidos de acuerdo con la siguiente ecuación:

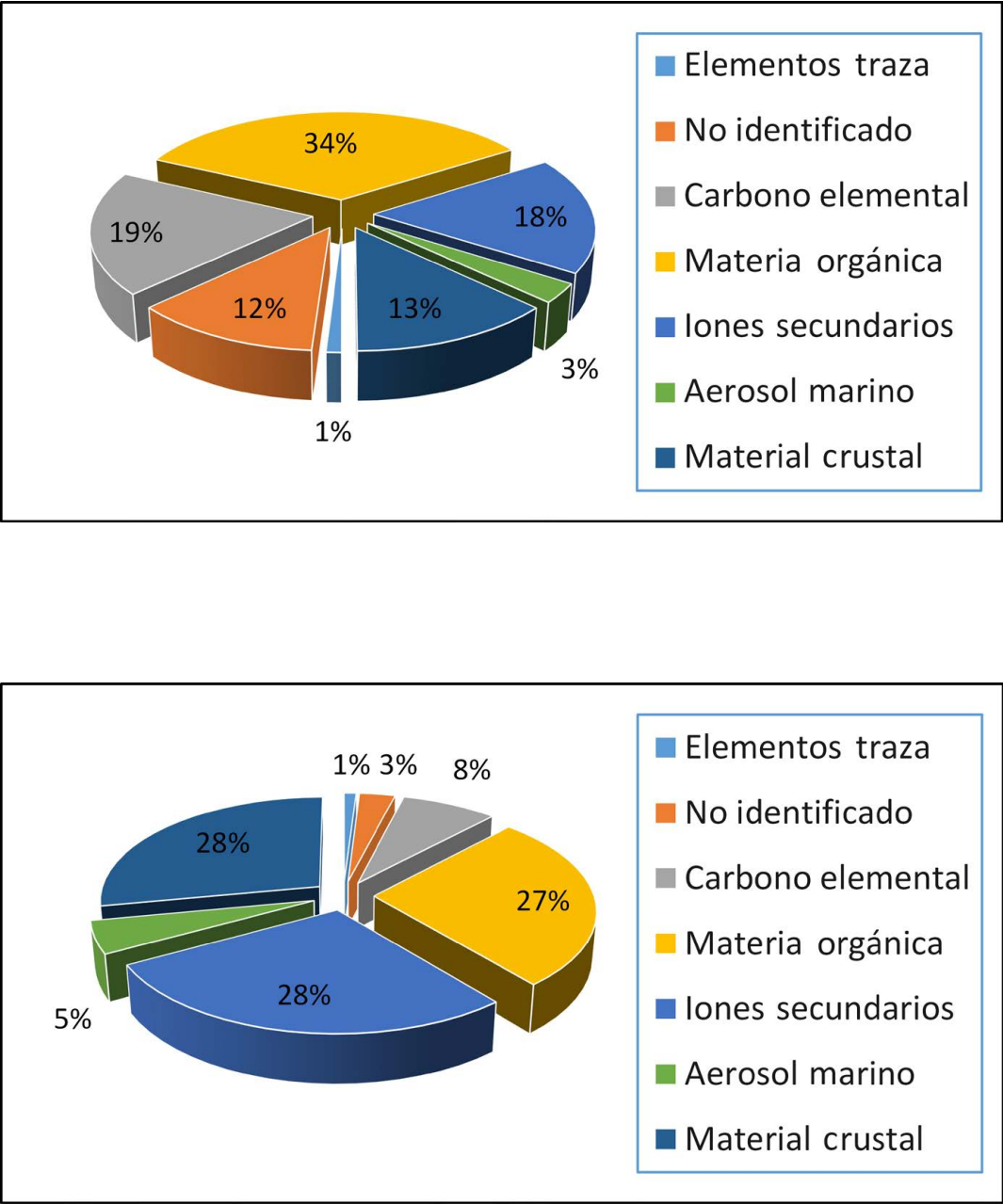
$$\text{Metales traza} = 1,47[\text{V}] + 1,29[\text{Mn}] + 1,27[\text{Ni}] + 1,25[\text{Cu}] + 1,08[\text{Pb}] + 1,31[\text{Cr}] \tag{2}$$

El aporte crustal a las partículas PM_{10} incrementa desde 13 % a 14 % en zonas industriales y de alto flujo vehicular hasta 28 % en la zona residencial (figura 1). Lo anterior se puede deber a la existencia de una mayor proporción de terrenos no urbanizados en estas regiones, los cuales están sujetos a los procesos de resuspensión por acción del viento. El aporte del aerosol marino varía entre 2,5 % y 5 % para los sitios de muestreo y presenta un comportamiento bastante regular. Lo dicho, evidencia que la contribución de este componente obedece más a fenómenos de escala regional. Los niveles de materia orgánica y carbono elemental ($\text{OM} + \text{EC}$) son máximos en HE-01 y BE-01, al representar entre 53 % y 56 % de la masa total de partículas PM_{10} . Estos resultados muestran la importancia del aporte de los procesos de combustión a la composición de las partículas finas. Los metales traza representan la contribución más pequeña para todos los sitios de monitoreo.

La identificación de las diferentes fuentes de emisión que contribuyen a incrementar los niveles de PM_{10} es uno de los principales objetivos derivados del estudio de la composición química de las partículas. En este caso, se aplicó la técnica de PMF a la matriz de resultados experimentales, lo cual permite identificar las principales fuentes de material particulado en cada uno de los emplazamientos de estudio. Algunos de los componentes analizados no se han introducido en el análisis de componentes principales, debido a que la concentración media diaria que registran en muchas ocasiones es próxima o inferior al límite de detección del método.

Los diferentes factores identificados mediante la aplicación del análisis de componentes principales a las matrices de datos experimentales y los *factor loadings* asociados a cada uno de los componentes químicos se presentan en el cuadro 6.

Figura 2. Composición media de las partículas PM₁₀ en dos sitios del área metropolitana de Costa Rica, 2012



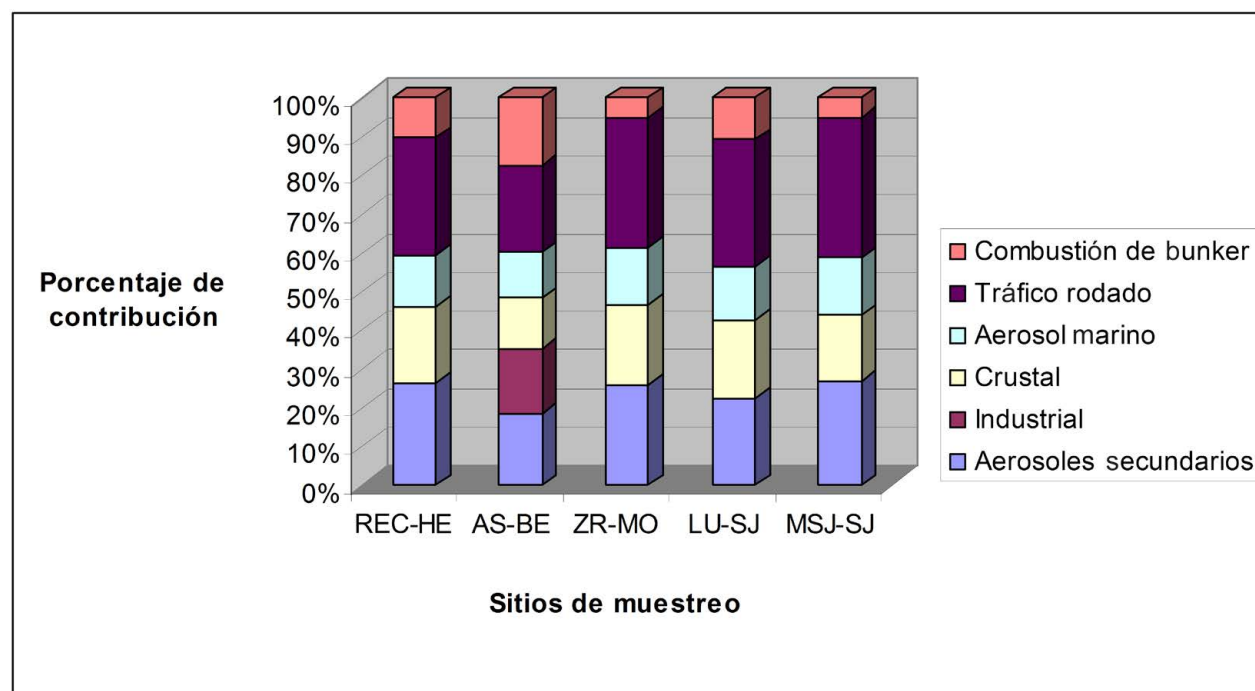
Cuadro 6. Factores identificados en PM₁₀ mediante PCA en BE-01, que muestran los factores *loadings* asociados a cada componente químico, para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza explicado

	Crustal	Industrial	Marino	Combustión de bunker	Tráfico vehicular y polvo resuspendido	Partículas secundarias
OC	0,217	0,551	0,007	0,347	0,621	0,587
EC	0,134	0,034	0,032	0,199	0,764	0,116
SO ₄ ²⁻	0,084	0,129	-0,001	0,087	0,388	0,647
NO ₃ ⁻	0,102	0,227	0,112	0,110	0,263	0,782
NH ₄ ⁺	0,055	0,083	0,066	0,077	0,146	0,675
Cl ⁻	0,201	-0,001	0,937	0,001	0,011	0,001
Na	0,023	0,007	0,856	-0,023	-0,023	-0,042
K	0,127	0,013	0,734	0,019	0,000	0,132
Ca	0,874	0,047	0,604	0,105	0,039	0,098
Mg	0,796	0,101	0,620	0,088	0,306	0,032
Al	0,881	0,173	0,023	0,208	0,105	0,198
Fe	0,835	0,087	0,110	-0,077	0,697	0,103
V	0,011	0,122	0,000	0,744	0,109	0,001
Ni	-0,127	0,698	0,016	0,916	0,233	0,032
Cr	-0,085	0,783	0,097	0,805	0,421	0,026
Cu	0,003	0,201	0,023	0,397	0,702	-0,087
Mn	0,456	0,139	0,139	0,042	0,338	0,132
Pb	0,122	0,653	0,011	0,340	0,200	0,034
%	11,5	10,1	9,7	18,5	21,2	15,6

El primer factor identificado corresponde al aporte crustal, determinado por la presencia de Al, Ca, Mg y Fe. Este factor representa los aportes crustales de origen natural (resuspensión de polvo) y de origen antrópico (resuspensión de polvo de carretera ocasionada por el tráfico rodado, material mineral procedente de trabajos de construcción, demolición, descarga de materiales en construcciones, etc.). La varianza que representa este factor alcanza 11,5 % en las zonas industriales, así como 14,5 % y 16 % en zonas residenciales y comerciales de alto flujo vehicular del área metropolitana, respectivamente.

El segundo factor corresponde al aerosol marino reconocido por sus trazadores más importantes: Na y Cl. La varianza explicada por este componente se mantiene más o menos constante en las tres diferentes clases de zonas, con aportes entre 9,7 % y 11 %. Un tercer factor consiste, principalmente, en la contribución de aerosoles secundarios de sulfato, nitrato y amonio, incluyendo una importante participación de aerosol secundario. El porcentaje de varianza explicado por este factor se hace más importante en zonas comerciales y residenciales, donde alcanza valores superiores a 24 %.

Figura 2. Contribución relativa de cada una de las fuentes identificadas que contribuyen a la composición química de las partículas PM_{10} en el área metropolitana de Costa Rica



El factor tráfico se encuentra definido por componentes relacionados con emisiones primarias (OC + EC), partículas secundarias formadas a partir de los precursores gaseosos emitidos y el desgaste mecánico de elementos como frenos. Este factor presenta, un mayor porcentaje de varianza explicada en las zonas residenciales y comerciales, que alcanza 24 % y 27 %, respectivamente.

Del análisis de PCA, se logra identificar un factor que está presente únicamente en la zona industrial, definido por la presencia de Ni, Cr, Pb y carbono orgánico. Estos elementos reflejan el aporte de las emisiones de procesos metalúrgicos o de industria química especializada, de acuerdo con varios estudios realizados (Chow et al., 2004).

Por último, el factor relacionado con la combustión de *bunker*, en el cual se incluye al Ni y el V como trazadores, explica alrededor del 18,5 % de la varianza de los datos para el sitio de muestreo ubicado en la zona industrial; sin embargo,

su contribución decrece en zonas comerciales a casi un 9 % y no aparece como resultado del análisis en zonas residenciales del área metropolitana.

Una vez identificados los distintos factores mediante la aplicación de un análisis de componentes principales, se ha realizado la regresión multivariante, a partir de los valores medios diarios de PM_{10} . Ello permite cuantificar la contribución media diaria de cada una de las fuentes identificadas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.

Conclusiones

La variación interanual en las concentraciones de PM_{10} , para los sitios de muestreo, rompió la tendencia al descenso mostrada en años anteriores. De esta forma, un número importante de estaciones mantuvieron concentraciones estables e inclusive en algunos casos ligeramente superiores.

Las concentraciones de los iones sulfato y nitrato presentes en las partículas PM_{10} se incrementan a una tasa anual cercana al 8 %, lo que podría evidenciar indirectamente el aumento en las emisiones de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre en la cuenca atmosférica.

Un hallazgo importante durante el 2012 resulta el incremento, en al menos el 80 % de los sitios de monitoreo, de las concentraciones de manganeso en partículas PM_{10} , en tasas que rondan desde un 70 % a un 250 % con respecto a los valores obtenidos en el 2011. Inclusive, en algunas de las estaciones de monitoreo, se incumple con los valores recomendados por la OMS.

Las principales fuentes que determinan la composición química de las partículas PM_{10} son los aerosoles secundarios, el tráfico rodado, el material crustal, el aerosol marino, la quema de combustibles residuales y las actividades industriales. La contribución de cada uno de ellos varía dependiendo de la naturaleza del sitio de muestreo.

A partir de la identificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de las PM_{10} , se hace necesario inventariar, con la mayor exactitud posible, cada una de ellas, con el fin de determinar las emisiones reales generadas, como punto de partida para poder establecer las políticas y planes requeridos que logren una reducción sistemática de este contaminante.

Referencias

- Berg Jr., W. W. y Winchester, J. W. (1978). Aerosol chemistry of marine atmosphere. En: Riley, J. P. y Chester, R. (Eds.) *Chemical Oceanography* 7 (pp. 173-231). London: Academic Press.
- Chen, L. W. A., Doddridge, B. G., Dickerson, R. R., Chow, J. C. y Henry, R. C. (2002). Origins of fine aerosol mass in the Baltimore-Washington corridor: implications from observation, factor analysis and ensemble air parcel back trajectories. *Atmospheric Environment* 36, 4541-4554.

- Cheng, M. T., Lin, Y. C., Chio, C. P., Wang, C. F. y Kuo, C. Y. (2005). Characteristics of aerosols collected in central Taiwan during Asian dust event in spring 2000. *Chemosphere* 61, 1439-1450.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H. D., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H. y Crow, D. J. (2004). Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational (BRAVO) study. *Chemosphere* 54, 185-208.
- Duce, R. A., Arimoto, R., Ray, B. J., Unni, C. K. y Harder, P. J. (1983). Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll, concentrations, sources and temporal variability. *Journal of Geophysical Research* 88, 5321-5342.
- Fung, K. K., Chow, J. C. y Watson, J. G. (2002). Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52 (11), 1333-1341.
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC). (2012). *Anuario 2011*. Disponible en <http://www.inec.go.cr/Web/Home/GeneradorPagina.aspx>
- Marcazzan, S., Vaccaro, G. y Vecchi, R. (2001). Characterization of PM_{10} and $PM_{2.5}$ particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, 4639-4650.
- Paatero P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Perrino, C., Canepari, S., Catrambone, M., Dalla Torre, S., Rantica, E. y Sargolini, T. (2009). Influence of natural events on the concentration and the chemical composition of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 43, 4766-47790.
- Pope III, C. A., Dockery, J., y Douglas, W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of Air & Waste Management Association* 56, 709-742.
- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. y Samara, C. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM_{10} at urban sites. *Atmospheric Environment* 44, 2231-2239.
- US Environmental Protection Agency. (2010). Our Nation's Air. Status and trends through 2008 [Publicación no. EPA-454/R-09-002].
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernandez-Patier, R., Garcia dos Santos, S. y Herce, M. D. (2008). Characterizing exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric Environment* 42, 1552-1568.

Comparación de la composición química de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ colectadas en ambientes urbanos y zonas volcánicas del área metropolitana de Costa Rica

Jorge Herrera, José Félix Rojas, María Martínez, Geoffroy Avar, Martin De Moore, Wendy Sáenz, Víctor H. Beita, Agustín Rodríguez y Alejandro Agüero

J. Herrera, químico, es coordinador del laboratorio de análisis ambiental de la escuela de ciencias ambientales de la universidad nacional.
J. F. Rojas, V. H. Beita, A. Rodríguez y A. Agüero, químicos, son investigadores en el mencionado laboratorio.
M. Martínez, G. Avar, G. de Moore y W. Sáenz, vulcanólogos, son investigadores en el observatorio vulcanológico y sismológico de costa rica, perteneciente a la universidad nacional.

Resumen

Se muestrearon, en forma simultánea, partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en ambientes urbanos y volcánicos del área metropolitana de Costa Rica, durante octubre y noviembre de 2012. En las áreas industriales y comerciales de alto flujo vehicular (La Uruca, Heredia y Belén) se presentaron concentraciones máxicas significativamente superiores ($42-29 \mu g m^{-3}$) de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en comparación con las registradas en la zona volcánica. Las concentraciones diarias de PM_{10} y $PM_{2.5}$, obtenidas en el volcán Poás variaron entre

Abstract

PM_{10} and $PM_{2.5}$ were sampled simultaneously in urban and volcanic environments in the Metropolitan Area of Costa Rica from October to November 2012. Higher mass concentrations ($42-29 \mu g m^{-3}$) of PM_{10} and $PM_{2.5}$ were found at industrial and commercial areas with high traffic flow (La Uruca, Heredia and Belén) compared with those found in the volcanic areas. The daily concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ obtained in the Poas volcano ranged from $3-14 \mu g m^{-3}$ and $2-11 \mu g m^{-3}$, respectively. However the acidity of the collected particles in the Poás volcano

Introducción

Las partículas son un componente importante en el establecimiento de la calidad del aire de una región y son únicas entre los contaminantes atmosféricos, debido a su complejidad, que radica en su composición química y sus propiedades físicas. Para tener una descripción adecuada de las partículas en la atmósfera y poder inferir su posible origen, se requiere conocer parámetros como su concentración, distribución de tamaño, composición química e incluso morfología (Chen et al., 2014). Estas no constituyen un contaminante único, sino que consisten en una mezcla de muchas clases de materiales, en la que cada clase contiene un número de diferentes especies químicas (Perrone et al., 2013).

$3-14 \mu g m^{-3}$ y $2-11 \mu g m^{-3}$, respectivamente. Sin embargo, la acidez de las partículas colectadas en el Poás es mayor a la acidez correspondiente a ambientes urbanos, debido, probablemente, a una ocurrencia menor de tasas de neutralización. El aporte de iones secundarios resultó ser la principal contribución (40 %) a la composición de las PM_{10} volcánicas, a diferencia de las colectadas en centros urbanos.

Palabras claves: PM_{10} , $PM_{2.5}$, contaminación atmosférica, contaminación urbana, partículas volcánicas.

was higher than those sampled in urban environments probably due to a lower occurrence rate of neutralization. The contribution of secondary ions was more important to the volcanic PM_{10} composition (around 40 %), unlike the PM_{10} collected in urban areas.

Keywords: PM_{10} , $PM_{2.5}$, air pollution, urban pollution, volcanic particles.

Las partículas se presentan en el aire dentro de rangos de tamaño o modos; un modo de acumulación fino que abarca desde tamaños de submicrones hasta de unas 2,5 micras (1 micra = $1 \mu m$) y un modo de acumulación grueso que abarca desde poco menos de $1 \mu m$ hasta $100 \mu m$. En cada uno de estos modos se da la ocurrencia de grupos específicos de materiales. Por ejemplo, en el modo fino se acumula la gran mayoría de los aerosoles de sulfatos y nitratos formados por mecanismos de química atmosférica, a partir de emisiones antropogénicas de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, así como otros materiales producto de la combustión, en forma de óxidos o sulfatos de níquel, vanadio, bromo, plomo y otros, además de carbón (hollín). En el modo grueso se encuentra la mayoría de las partículas de origen natural y otros materiales producto de operaciones de molienda, corte, abrasión o fricción, como sílice, calcio, titanio, aluminio, hierro, sodio y cloro, además de otras contribuciones de origen vegetal y natural (esporas, polen, residuos de insectos, emisiones volcánicas, etc.) (Pakkanen et al., 2001; Gu et al., 2011).

Las erupciones volcánicas y la actividad fuerte de desgasificación presente en estos sistemas pueden causar un importante impacto en la atmósfera circundante, así como las sustancias emitidas representan una contribución significativa a los ciclos geoquímicos relativos (Aiuppa, 2009; Tedesco et al., 2010; Textor et al., 2004). Las plumas volcánicas son una mezcla turbulenta de gases, partículas sólidas (incluyendo aerosoles sólidos de azufre) y gotas ácidas acuosas (Von Glasow et al., 2009) emitidas a alta temperaturas desde los cráteres o durante eventos eruptivos.

Las partículas son conocidas por sus diversos efectos negativos, al grado de que sus repercusiones han alcanzado y alterado el comportamiento de diversos aspectos del clima y de la vida sobre la tierra. Entre otros, se ha sugerido que podrían contribuir con el cambio del clima global (Forster et al., 2007) variar los procesos que dominan la formación de las lluvias (Rosenfeld, 2000; Rosenfeld et al., 2008), modificar las reacciones atmosféricas (Saxena et al., 1995), perturbar el balance radiativo (Jacobson, 2002), reducir la visibilidad en las zonas urbanas (Husain et al., 2007) y producir efectos nocivos en la salud (Pope et al., 2002).

Estudios epidemiológicos demuestran y coinciden en que existe correlación entre exposición a partículas y la ocurrencia de infecciones respiratorias, cáncer de pulmón y enfermedades respiratorias crónicas y cardiovasculares agudas, que se convierten en un importante factor ambiental de riesgo para la salud (Englert, 2004; Kappos et al., 2004). Concretamente, a la fracción particulada fina se le atribuye la más alta toxicidad respecto a otros tamaños de partículas (De Kok et al., 2006), ya que se ha demostrado (Englert, 2004) que el incremento de sus concentraciones eleva significativamente el riesgo de mortalidad y morbilidad humana, debido a complicaciones cardiopulmonares y cáncer de pulmón (Pope et al., 2002) o por padecimientos cardiacos (Peters, 2005) con mayor efecto en ancianos (Lee et al., 2007) y niños (Janssen et al., 2003), que son las poblaciones más susceptibles y con serias implicaciones tanto en la mortalidad prematura como en la disminución en la expectativa de vida (Kampa y Castanas, 2008).

El área metropolitana de Costa Rica concentra el 57 % de la flota vehicular, el 60 % de la industria nacional y el 60 % de la población del país, según datos del último censo de población realizado (Herrera, 2009), hecho que la transformó desde hace varios años en el centro de mayor

jerarquía en el sistema urbano costarricense. Costa Rica tiene más de doscientos focos volcánicos, algunos extintos, otros dormidos y al menos siete están activos, tres de los cuales se encuentran en la zona central del país; uno de ellos, el volcán Poás, se encuentra a unos 35 km al noroeste de San José en la Cordillera Central de Costa Rica (10°12'00"N y 84°13'58"W, 2 708 m sobre el nivel del mar). Se trata de un estratovolcán basáltico-andesítica, que contiene tres conos y los restos erosionados de dos calderas alargados (Prosser y Carr, 1987). El cono activo contiene un lago de cráter, que se encuentra entre los dos conos de mayor edad: el cono von Frantzius al norte y el de Botos, que contiene un lago de agua dulce en su cumbre, al sur. La datación por radiocarbono de los depósitos piroclásticos, asociados con el último flujo de lava erupción por el cono Botos, da una edad de 7540 ± 100 años de antigüedad (Prosser y Carr, 1987).

El presente artículo muestra los resultados de un estudio comparativo de la composición química de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ colectadas, en forma simultánea, en zonas urbanas y en el volcán Poás, en el área metropolitana de Costa Rica, con el fin de identificar sus características y los factores que influyen los niveles de las distintas especies químicas presentes.

Sección experimental

Muestreo

Se realizaron muestreos entre el 5 de octubre de 2012 y el 22 de noviembre del mismo año (cuadro 1). En este período, se instalaron cuatro sitios de monitoreo en ambientes urbanos representativos de zonas comerciales, industriales y residenciales del área metropolitana, que operaron en forma simultánea al sitio localizado en el volcán Poás. Para todas las localidades, se colectaron muestras simultáneas de partículas, tanto PM_{10} como $PM_{2.5}$, cada 24 horas, en forma

continua. Para colectar las muestras de PM_{10} , se utilizaron muestreadores de aire de alto volumen marca Thermo Andersen, con controladores de flujo másico, los cuales funcionaron con una velocidad de flujo de $1,13 \pm 10 \text{ % m}^3\text{min}^{-1}$. La calibración de caudal durante cada muestreo se realizó comparando las lecturas de la caída de presión generada por el flujo que pasa a través de un orificio crítico calibrado, modelo TISCH Variflo 454, con la lectura de la presión registrada en el muestreador.

Para el muestreo de $PM_{2.5}$, se emplearon muestreadores de aire de bajo volumen marca Air Metrics, los cuales fueron operados a un caudal de 5 litros por minuto. En estos equipos, la separación de la fracción de $PM_{2.5}$ se realiza mediante el uso de dos impactadores, uno (situado en la parte superior del cabezal de muestreo) que separa la fracción de PM_{10} y un segundo impactador que separa las partículas $PM_{2.5}$ de las PM_{10} .

Las muestras fueron colectadas en filtros de cuarzo (CAT Whatman no. 1851-865) y filtros de teflón para PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente, los cuales fueron acondicionados durante 24 horas, antes y después del muestreo, en un desecador (bajo las siguientes condiciones: temperatura de 15-30 °C y humedad de menos de 40 %), antes de ser pesados para ser trasladados al campo.

Análisis químico

Las muestras colectadas en filtros se utilizaron para el análisis gravimétrico, con el fin de determinar las concentraciones de $PM_{10}/PM_{2.5}$. El pesaje de los filtros de bajo volumen se llevó a cabo utilizando una balanza semimicroanalítica (marca Mettler), la cual posee una precisión de $\pm 40\mu\text{g}$. La incertidumbre en la concentración másica de partículas $PM_{2.5}$ es $\pm 0,6 \mu\text{gm}^{-3}$. Por su parte, los filtros de alto volumen utilizados para el muestreo de PM_{10} fueron pesados en una balanza analítica.

Cuadro 1. Descripción de los sitios utilizados en la campaña de muestreo

Localidad	Descripción del sitio de muestreo
Volcán Poás	Sitio 1: Centro de Turistas del Parque Nacional Volcán Poás.
Área metropolitana	Sitio 1: Edificio de la Compañía Nacional de Fuerza y Luz en La Uruca. Sitio 2: Edificio de la Rectoría de la Universidad Nacional en Heredia. Sitio 3: Instalaciones de la empresa Intermodal, La Asunción de Belén. Sitio 4: Instalaciones de la empresa EATON, Moravia.

La incertidumbre en la determinación de la concentración másica de las partículas PM_{10} fue $\pm 2 \mu\text{gm}^{-3}$. Una porción de cada filtro (alto y bajo volumen) se extrajo en 40 ml de agua desionizada durante 35 minutos en un baño ultrasónico. El análisis de las especies iónicas se realizó por cromatografía iónica con supresión de conductividad, usando un equipo de Dionex ICS-3000 con una bomba cuaternaria y tubería de microboro. Cada veinte muestras, se preparó una curva de calibración fresca y se analizó una disolución de control de calidad de 5 mg l^{-1} , preparada a partir de una muestra sintética DIONEX certificada como control de calidad. Los límites de detección para cada ion se muestran en el cuadro 2.

Otra parte del filtro se extrajo mediante la adición tanto de 5 ml de ácido nítrico concentrado de ultrapuro como de 25 ml de agua desionizada y se evaporó en una plantilla de calentamiento hasta casi sequedad. La solución resultante se vertió en un matraz volumétrico de 25 ml. Se realizó una segunda extracción con 1 ml de HClO_4 concentrado. El análisis de metales se hizo utilizando espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (Perkin Elmer AAnalyst 700).

Se obtuvieron límites de detección en ngm^{-3} , empleando el método de la IUPAC (los resultados se muestran en el cuadro 2).

Como mecanismo de control de calidad adicional, se analizaron filtros en blanco para los metales e iones inorgánicos y se obtuvo como resultado, en todos los casos, valores menores al 3 % de las concentraciones encontradas en las muestras. La exactitud del análisis químico de metales en partículas se comprobó periódicamente, usando un material de referencia certificado (SRM 1648) para el enriquecimiento de filtros en blanco. Un sesgo general entre -10 % y 14 % se obtuvo para las concentraciones de metales medidas en muestras enriquecidas. El contenido de Si y CO_3^{2-} en las partículas se determinó indirectamente a partir de las concentraciones de Al, Ca y Mg, sobre la base de ecuaciones experimentales anteriores ($\text{Al} \times 1,89 = \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $1,5\text{Ca} + 2,5\text{mg} = \text{CO}_3^{2-}$) (Marcazzan et al., 2001). Una pequeña porción de los filtros de cuarzo fue utilizada para la determinación de carbono orgánico y elemental (OC y EC, respectivamente) empleando un analizador de carbono elemental termo/óptico marca DRI, modelo 2001 (Atmoslytic Inc., Calabasas, CA, USA). Se analizó una porción de $0,68\text{ cm}^2$ de cada filtro, con el fin de determinar las ocho fracciones distintas obtenidas con el protocolo IMPROVE TOR. Este procedimiento genera cuatro fracciones de carbón orgánico (OC1, OC2, OC3 y OC4 a 120°C , 250°C , 450°C y 550°C , respectivamente, en una atmósfera de helio), una fracción de carbón orgánico pirolizado (OP) y tres fracciones de EC (EC1, EC2 y EC3 a 550°C , 700°C y 800°C , respectivamente, en una atmósfera compuesta de oxígeno al 2 % y helio al 98 %). Para la determinación de OC y EC, el analizador fue calibrado utilizando diferentes alícuotas (0, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 20 y $25\text{ }\mu\text{l}$) de sacarosa ($4\text{ }150\text{ mg l}^{-1}$).

Cuadro 2. Límites de detección (LD) para las diferentes especies químicas analizadas en $\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10}

Especie química	LD
Iones inorgánicos (μgm^{-3})	
F ⁻	0,01
Cl ⁻	0,05
Br ⁻	0,02
NO ₂ ⁻	0,02
NO ₃ ⁻	0,01
PO ₄ ³⁻	0,06
SO ₄ ²⁻	0,03
NH ₄ ⁺	0,01
Metales (ngm^{-3})	
Na	125
K	57
Ca	34
Mg	17
Cu	0,78
Fe	0,54
Mn	0,43
Al	0,88
Cr	0,97
Ni	0,51
V	0,14
Pb	0,35
EC	746
OC	180

Resultados y discusión

Niveles de partículas y composición química

El cuadro 3 muestra el análisis estadístico de los niveles de partículas $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2,5}$ y sus principales componentes, registrados tanto en los sitios urbanos como en el sitio volcánico, durante la campaña de muestreo. Tal como se puede

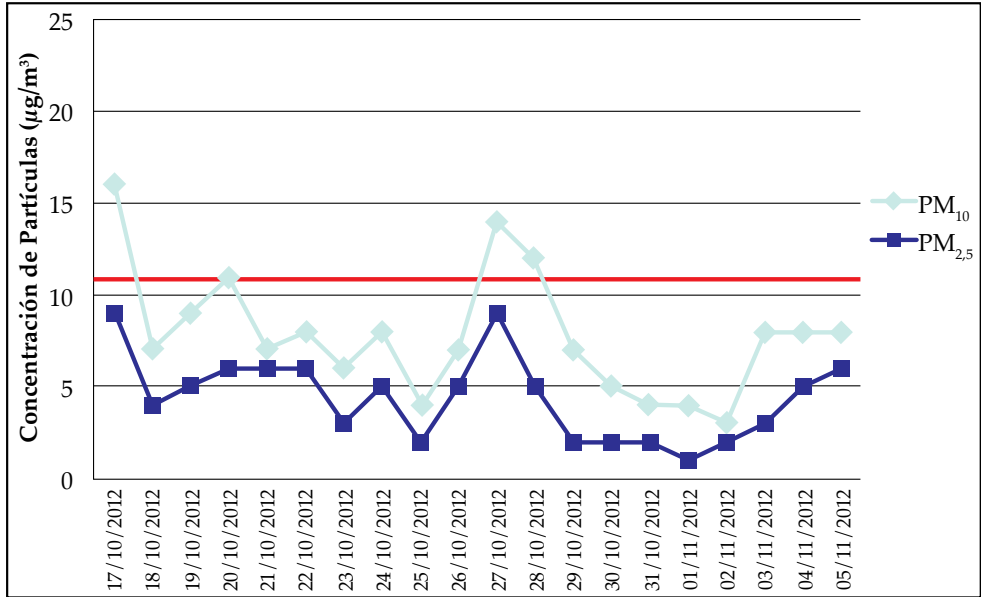
observar en las áreas industriales y comerciales de alto flujo vehicular (La Uruca, Heredia y Belén), se presentan concentraciones significativamente superiores ($42\text{-}29\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$) de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$, en comparación con las registradas para la zona volcánica. Las concentraciones diarias de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ obtenidas en el volcán Poás variaron entre $3\text{-}14\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$ y $2\text{-}11\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$, respectivamente (figura 1). Los datos registrados presentaron sus valores máximos durante un evento de erupción freática ocurrido el 27 de octubre de 2012. Inclusive en los sitios urbanos, los valores diarios de concentración de $\text{PM}_{2,5}$ excedieron del 15 % al 24 % de las ocasiones el límite de 24 horas ($35\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$) de la Norma de Calidad del Aire de los Estados Unidos.

La comparación se hace con los estándares de ese país, ya que Costa Rica no tiene una norma de calidad del aire para este contaminante. Las dos fracciones de partículas se correlacionaron durante todo el periodo de estudio, especialmente en el sitio ubicado en La Uruca ($r^2 = 0,85$). Valores más bajos de coeficiente de correlación se obtuvieron para Belén ($r^2 = 0,71$) y Heredia ($r^2 = 0,66$), probablemente, debido a la contribución de los altos niveles de partículas gruesas generadas por las actividades locales. Los valores de la relación $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ fueron 0,78, 0,75, 0,69 y 0,62 para Belén, La Uruca, Heredia y el volcán Poás, respectivamente.

Cuadro 3. Resultados de cantidad y composición química de las partículas obtenidas

	La Uruca		Belén		Heredia		Volcán Poás
	PM_{10}	$\text{PM}_{2,5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2,5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2,5}$	PM_{10}
$\mu\text{l gm}^{-3}$							
PM	29 ± 9	22 ± 6	32 ± 12	25 ± 7	42 ± 13	29 ± 14	8 ± 5
F ⁻	$0,08 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,15$	$0,25 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,13$	$0,12 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,02$
Br ⁻	nd	nd	nd	nd	nd	nd	$0,43 \pm 0,02$
Cl ⁻	$1,17 \pm 0,86$	$0,52 \pm 0,51$	$1,26 \pm 0,69$	$0,44 \pm 0,39$	$1,29 \pm 0,76$	$0,52 \pm 0,33$	$0,58 \pm 0,60$
NO ₂ ⁻	$0,20 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,09$	$0,23 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,08$
NO ₃ ⁻	$0,86 \pm 0,34$	$0,63 \pm 0,15$	$0,74 \pm 0,36$	$0,66 \pm 0,13$	$0,82 \pm 0,37$	$0,65 \pm 0,41$	$0,63 \pm 0,41$
PO ₄ ³⁻	$0,67 \pm 0,55$	$0,31 \pm 0,28$	$1,01 \pm 0,55$	$0,29 \pm 0,40$	$1,08 \pm 0,50$	$0,33 \pm 0,28$	$0,97 \pm 0,17$
SO ₄ ²⁻	$3,23 \pm 1,68$	$3,14 \pm 1,23$	$3,95 \pm 0,75$	$3,34 \pm 1,23$	$3,11 \pm 2,74$	$2,94 \pm 0,92$	$2,26 \pm 1,65$
NH ₄ ⁺	$1,51 \pm 0,84$	$1,14 \pm 0,57$	$2,35 \pm 0,84$	$1,59 \pm 0,57$	$1,55 \pm 0,97$	$1,40 \pm 0,71$	$0,97 \pm 0,74$
OC	$6,67 \pm 2,85$	$6,03 \pm 2,03$	$7,06 \pm 2,85$	$6,73 \pm 2,17$	$8,21 \pm 0,35$	$7,54 \pm 4,32$	$2,34 \pm 0,17$
EC	$4,23 \pm 2,38$	$3,76 \pm 1,87$	$4,14 \pm 1,94$	$4,52 \pm 2,24$	$5,26 \pm 0,78$	$4,48 \pm 0,47$	$0,59 \pm 0,33$
ngm^{-3}							
V	$3,7 \pm 1,6$	$2,9 \pm 1,1$	$4,1 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,9$	$2,8 \pm 1,2$	$2,1 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,7$
Pb	$11,8 \pm 5,3$	$7,6 \pm 3,7$	102 ± 91	78 ± 15	$11,5 \pm 3,9$	$8,75 \pm 1,77$	89 ± 9
Cr	$11,5 \pm 4,5$	$7,0 \pm 2,6$	31 ± 5	25 ± 9	$4,9 \pm 1,3$	$6,7 \pm 1,1$	105 ± 21
Cu	47 ± 28	43 ± 20	67 ± 32	60 ± 34	84 ± 54	62 ± 43	625 ± 88
Ni	$4,6 \pm 1,4$	$3,86 \pm 0,95$	$5,1 \pm 3,7$	$4,5 \pm 2,1$	$2,1 \pm 0,8$	$1,74 \pm 0,55$	215 ± 39
Mn	58 ± 32	61 ± 29	102 ± 75	71 ± 28	139 ± 71	67 ± 36	589 ± 92
Al	670 ± 106	259 ± 174	588 ± 90	365 ± 54	357 ± 87	274 ± 61	757 ± 87
Fe	361 ± 150	257 ± 162	516 ± 221	288 ± 52	431 ± 203	191 ± 85	431 ± 203

Figura 1. Variación diaria de la concentración de partículas por tamaño en el sitio de muestreo ubicado en el volcán Poás



Notas: (1) El valor indicado como $\pm$ corresponde a la desviación estándar de cada dato. (2) “nd” significa no detectable. (3) La línea roja indica el valor promedio anual establecido por la OMS para este contaminante.

Con el fin de estimar la acidez de las partículas colectadas en cada uno de los sitios de monitoreo, se obtuvo la recta de mejor ajuste, generada al graficar la suma de la concentración equivalente (μeqm^{-3}) de cationes presentes en las partículas, en el eje “y”, versus la correspondiente suma de los aniones, en el eje “x”. Las características de la regresión lineal de la suma de cationes y aniones, para los sitios de monitoreo, se muestran en el cuadro 4. Sería de esperarse que la pendiente obtenida para estas rectas de mejor ajuste fuese muy cercana a uno, debido al

balance iónico. Si se toma en cuenta que no se cuantificó e incluyó en el balance el ión hidronio, el grado de cercanía de la pendiente al valor esperado de uno brinda una idea de la magnitud del aporte del ión hidronio a la composición de las partículas.

Tal como se indica en la pendiente de las curvas de regresión, la acidez de las partículas colectadas en el volcán Poás es mayor a la correspondiente a ambientes urbanos, debido, probablemente, a una ocurrencia menor de tasas de neutralización.

Cuadro 4. Relación entre la suma de concentraciones equivalentes de cationes y aniones presentes en las partículas PM_{10} colectadas en los sitios de muestreo

Sitio de muestreo	Regresión lineal	Coefficiente de correlación	Número de muestras
La Uruca	$\Sigma^+ = 0,831\Sigma^- - 1,24$	0,983	42
Heredia	$\Sigma^+ = 0,983\Sigma^- - 1,032$	0,913	37
Belén	$\Sigma^+ = 0,810\Sigma^- - 1,151$	0,948	44
Volcán Poás	$\Sigma^+ = 0,662\Sigma^- - 1,249$	0,956	31

En forma adicional, se realizó un análisis de reconstrucción de masa de aerosol, con el fin de determinar la contribución relativa de las especies químicas orgánicas e inorgánicas, medidas al total de masa de material particulado colectado. Para esto, los componentes químicos se agruparon en seis categorías: materiales de la corteza terrestre (CM), oligoelementos (TE), materia orgánica (MO), carbono elemental (CE), sal marina (SS) y los iones secundarios (SI). CM representa la suma de los materiales típicos de la corteza, incluyendo Al, K, Fe, Ca, Mg, Ti y Si. Cada una de estas especies se multiplicó por el factor apropiado para dar cuenta de sus óxidos comunes, basados en la siguiente ecuación (Marcazzan et al., 2001; Hueglin et al., 2005):

$$\text{CM} = 1,89\text{Al} + 1,21\text{K} + 1,40\text{Ca} + 1,66\text{Mg} + 2,14\text{Si} + 1,43\text{Fe} \quad (2)$$

Los óxidos de Ca y Mg fueron calculados utilizando la porción no marina (NSS) de Ca y Mg. La MO se obtuvo multiplicando la concentración medida de carbono orgánico (OC) por un factor de 1,6, que se basa en un promedio de las proporciones de aerosoles recomendadas, $1,4 \pm 0,2$ las urbanas y $2,1 \pm 0,2$ las no urbanas (Turpin y Lim, 2001). Este factor se utiliza comúnmente para estimar el hidrógeno y el oxígeno no medidos en los compuestos orgánicos. La contribución de aerosol marino representa partículas en forma de sal fresca proveniente del mar. Se calcula como la suma de la concentración del ión cloruro, más la fracción de la sal del mar de las concentraciones de Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , haciendo caso omiso de las transformaciones atmosféricas (Seinfeld y Padis, 2006):

$$\text{SS} = \text{Cl}^- + \text{ssNa}^+ + \text{ssMg}^{2+} + \text{ssK}^+ + \text{ssCa}^{2+} + \text{ssSO}_4^{2-} \quad (3)$$

$\text{ssNa}^+ = 0,556\text{Cl}^-$, $\text{ssMg}^{2+} = 0,12 \text{ssNa}^+$, $\text{ssK}^+ = 0,036 \text{ssNa}^+$, $\text{ssCa}^{2+} = 0,038 \text{ssNa}^+$ y $\text{ssSO}_4^{2-} = 0,252 \text{ssNa}^+$ (Terzi et al., 2010). La contribución

de la CE se reportó como la medida por reflectancia térmico-óptica. La contribución de la SI se calculó como la suma de nssSO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- ; en la cual nssSO_4^{2-} corresponde al SO_4^{2-} total medido menos la fracción de sal marina de SO_4^{2-} . Los elementos traza se convirtieron a sus óxidos comunes para ser incluidos en este análisis. La contribución de TE se calculó utilizando la siguiente ecuación (Marcazzan et al., 2001):

$$\text{TE} = 1,47\text{V} + 1,2\text{Mn} + 1,27\text{Ni} + 1,25\text{Cu} + 1,08\text{Pb} + 1,31\text{Cr} \quad (4)$$

Tal como se puede observar en la figura 2, el mayor aporte de los iones secundarios se presenta en las partículas del volcán Poás (38,1 %), mientras que la contribución en ambientes urbanos se mantiene entre 14 % y 22 %. Lo anterior puede obedecer a las emisiones de dióxido de azufre generadas, producto de la actividad fumarólica en el cráter principal. Un elemento importante es que la materia orgánica es un componente presente, en forma mayoritaria, en la totalidad de los sitios y representa entre el 31 % y el 43 % del total de la masa. Sin embargo, al comparar la concentración de las distintas fracciones de carbón (figura 3), se puede notar que, en el caso de las partículas de ambientes urbanos, el OP y el EC1 representan la mayor contribución (huella característica de la quema de combustibles fósiles), mientras que en el caso del volcán Poás son fracciones más ligeras OC2, OC3 y OC4 las predominantes.

Estudios realizados (Schwandner et al., 2013) muestran que los volcanes emiten compuestos orgánicos ligeros tales como alcanos ($\text{C}_4\text{-C}_{15}$) e hidrocarburos monosaturados ($\text{C}_4\text{-C}_{12}$), los cuales, dependiendo de su presión de vapor, pueden estar en fase líquida e incorporarse al material particulado.

Se construyó la matriz de correlación de Spearman para los sitios de muestreo, incluyendo todos los parámetros químicos evaluados para partículas

Figura 2. Aporte de las distintas especies orgánicas e inorgánicas a la composición de las partículas PM₁₀ colectadas

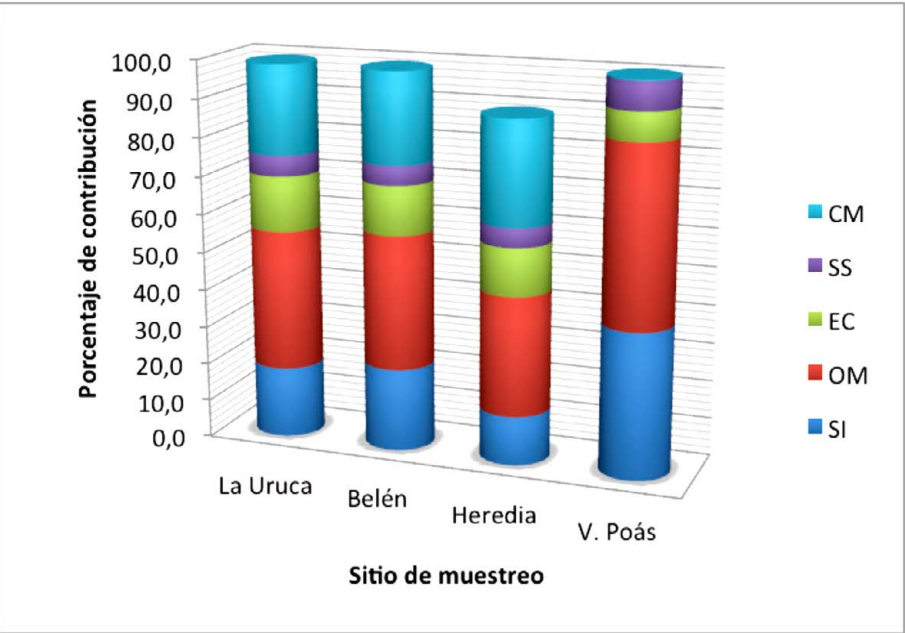
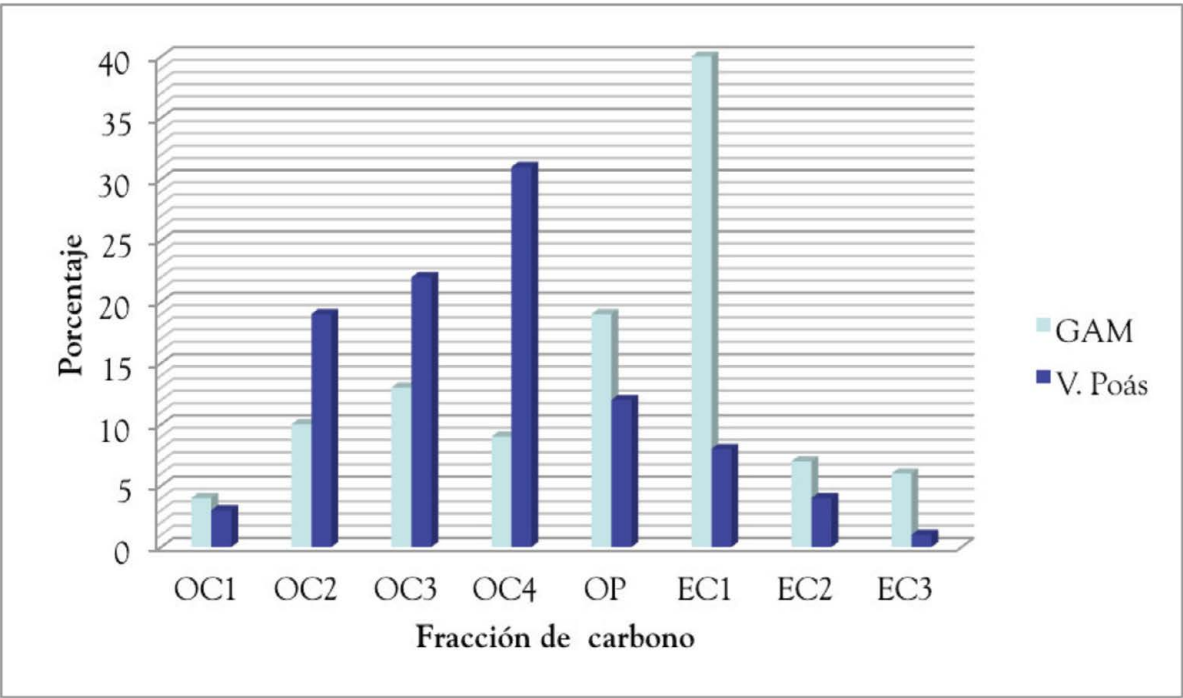


Figura 3. Distribución de las fracciones de carbón presentes en las partículas colectadas



PM₁₀ (cuadro 5), a partir de los cuales se pueden evidenciar los siguientes patrones:

- Los sitios de muestreo ubicados en zonas urbanas presentan correlaciones definidas entre PM₁₀, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC, EC y NH₄⁺, las cuales pueden ser asociadas a emisiones, principalmente, de fuentes móviles.

Conclusiones

A pesar de que las concentraciones máxicas de partículas registradas para centros urbanos durante la campaña de muestreo resultaron ser mayores a las obtenidas en ambientes volcánicos, la

acidez, el aporte mayoritario de iones secundarios y las altas concentraciones de metales pesados hacen suponer una mayor agresividad de ellas tanto para la exposición humana como para los ecosistemas circundantes. Los procesos de desgasificación que forman parte de los patrones de actividad volcánica tienen una influencia importante en las reacciones de transformación de gas a partícula.

Llama la atención la contribución de especies orgánicas a la composición de las partículas volcánicas que se ve reflejada en mayores concentraciones de compuestos en las fracciones OC2, OC3 y OC4, lo que evidencia la necesidad de explorar la especiación de los componentes orgánicos emitidos.

Cuadro 5. Correlaciones significativas (Spearman) entre especies químicas presentes en las partículas PM₁₀ colectadas

La Uruca	Heredia	Volcán Poás
PM ₁₀ vs. SO ₄ ²⁻ : 0,964	PM ₁₀ vs. SO ₄ ²⁻ : 0,886	Pb vs. SO ₄ ²⁻ : 0,894
PM ₁₀ vs. NO ₃ ⁻ : 0,893	PM ₁₀ vs. NO ₃ ⁻ : 0,824	Cu vs. SO ₄ ²⁻ : 0,871
PM ₁₀ vs. Ca ²⁺ : 0,929	PM ₁₀ vs. NH ₄ ⁺ : 0,816	Ni vs. SO ₄ ²⁻ : 0,884
PM ₁₀ vs. NH ₄ ⁺ : 0,827	NO ₃ ⁻ vs. SO ₄ ²⁻ : 0,871	Cr vs. SO ₄ ²⁻ : 0,899
NO ₃ ⁻ vs. SO ₄ ²⁻ : 0,821	Na vs. SO ₄ ²⁻ : 0,943	Cr vs. Cl: 0,851
Ca vs. SO ₄ ²⁻ : 0,964	K vs. SO ₄ ²⁻ : 0,829	Cu vs. Cl: 0,848
Mg vs. SO ₄ ²⁻ : 0,786	NH ₄ ⁺ vs. SO ₄ ²⁻ : 0,900	Br ⁻ vs. Cl: 0,816
Na ⁺ vs. NO ₃ ⁻ : 0,821	NH ₄ ⁺ vs. NO ₃ ⁻ : 0,829	SO ₄ ²⁻ vs. Cl: 0,848
K ⁺ vs. NO ₃ ⁻ : 0,821	NH ₄ ⁺ vs. Cl: 0,899	
K ⁺ vs. Na ⁺ : 0,786	K ⁺ vs. Na ⁺ : 0,943	
Cr vs. NO ₃ ⁻ : 0,750	Ca ²⁺ vs. Mg ²⁺ : 0,875	
V vs. Na ⁺ : 0,750	NH ₄ ⁺ vs. Pb: 0,891	
Al vs. Fe: 0,750	Mn vs. V: 0,871	
PM ₁₀ vs. OC: 0,818	Ni vs. Cu: 0,871	
PM ₁₀ vs. EC: 0,795	Al vs. Fe: 0,943	
	PM ₁₀ vs. OC: 0,853	
	PM ₁₀ vs. EC: 0,897	
N = 42, p < 0,05	N = 37, p < 0,05	N = 31, p < 0,05

Notas: (1) En el caso de Belén, se muestran correlaciones importantes entre especies metálicas tales como Cr-Al, Pb-Mn, V-Ni y Pb-Cu, lo cual pone de manifiesto la influencia tanto de las emisiones provenientes de fuentes fijas (industria metalmeccánica, procesos de combustión, etc.) como de emisiones vehiculares. (2) En las partículas colectadas en el volcán, se presentó otro tipo de relaciones entre especies inorgánicas, tales como Br⁻-Cl⁻, SO₄²⁻-Cl⁻ y otras menos significativas como Br⁻-F⁻, que pueden ser atribuidas a los procesos de desgasificación que ocurren como parte de la actividad volcánica. Esta hipótesis se ve reforzada por las correlaciones presentadas entre varias especies metálicas y el sulfato, el cual es una partícula secundaria generada a partir del dióxido de azufre.

Referencias

De Kok, T., Driece, H. A. L., Hogervorst, J. G. F. y Briedé J. J. (2006). Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mutation Research* 613, 103-122.

Englert, N. (2004). Fine particles and human health: a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149, 235-242.

Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. y Van Dorland, R. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. En: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. y Miller, H. L. (Eds.) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. [Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change]. Cambridge y New York: Cambridge University Press.

Herrera, J. (2009). Primer inventario de emisiones de contaminantes criterio del área Metropolitana: año 2007. CCAD-USAID.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C. y Vonmont, H. (2005). Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637-651.

Husain, L., Dutkiewicz, V. A., Khan, A. J. y Ghauri, B. M. (2007). Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmospheric Environment* 41, 6872-6883.

Jacobson, M. Z. (2002). *Atmospheric pollution. History, science and regulation*. Cambridge: Cambridge University Press.

Janssen, N. A. H., Brunekreef, B., Vliet, P., Arts, F., Meliefste, K., Harssema, H. y Fischer, P. (2003). The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyperresponsiveness, and respiratory symptoms in Dutch schoolchildren. *Environmental Health Perspectives* 111, 1512-1518.

Kampa, M. y Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151, 362-367.

Kappos, A. D., Bruckmann, P., Erikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höppe, P., Koch, E., Krause, G., Kreyling, W. G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-Klemp, V., Thiel, W. R. y Wichman H. E. (2004). Health effects of particles in ambient air. *International Journal Hygiene and Environmental Heath* 207, 399-407.

Chen, K., Yin, Y., Kong, S., Xiao, H., Wu, Y., Chen, J. y Li, A. (2014, febrero). Size-resolved chemical composition of atmospheric particles during a straw burning period at Mt. Huang (the Yellow Mountain) of China. *Atmospheric Environment*, 84, 380-389.

Lee, J. T., Son, J. Y. y Cho, Y. S. (2007). The adverse effects of fine particle air pollution on respiratory function in the elderly. *Science of the Total Environment* 385, 28-36.

Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G. y Vecchi, R. (2001). Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, 4639-4650.

Perrone, M. G., Gualtieri, V., Consonni, L., Ferrero, G., Sangiorgi, E., Longhin, D., Ballabio, E., Bolzacchini, M. y Camatini, S. (2013). Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. *Environmental Pollution* 176, 215-227.

Peters, A. (2005). Review: Particulate matter and heart disease: Evidence from epidemiological studies. *Toxicology and Applied Pharmacology* 207, S477-S482.

Pope III, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. y Thurston, G. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *American Medical Association* 287, 1132-1141.

Rosenfeld, D. (2000). Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science* 287, 1793-1796.

Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., O'Dowd, C. D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A. y Andreae, M. O. (2008). Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation? *Science* 321, 1309-1313.

Saxena, P., Hildemann, L. M., McMurry, P. H. y Seinfeld, J. H. (1995). Organics alter hygroscopy behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research* 100, 18755-18770.

Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons.

Schwandner, F., Seward, A., Keith, H. y Volker, J. (2013). Halocarbons and other trace heteroatomic organic compounds in volcanic gases from Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 101 (15), 191-221.

Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. y Samara, C. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmospheric Environment* 44, 2231-2239.

Turpin, B. J. y Lim, H. J. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602-610.

Agradecimientos

Los investigadores reconocen el apoyo brindado por el Sistema Nacional de Áreas de Conservación y los funcionarios del Parque Nacional Volcán Poás.

ciencias ambientales



NORMAS MÍNIMAS PARA LA PRESENTACIÓN DE ARTÍCULOS A LA REVISTA CIENCIAS AMBIENTALES CON VISTAS A SU PUBLICACIÓN

Formato de presentación

El artículo ha de ser presentado en soporte informático –a espacio sencillo– en lenguaje Word.

Originalidad

Los artículos publicados en la revista deben ser estrictamente originales, es decir, no pueden haber sido publicados en ningún otro medio de comunicación.

Tamaño

El artículo no debiera exceder las 9 000 palabras.

Información del autor

Dado que la revista, en la página de apertura de cada artículo, hace una muy breve presentación del autor, debajo del nombre de este habrá de consignarse su campo de formación académica, su especialización –en caso de haberla– y los cargos –académicos, gubernamentales o de otro tipo– de él. Ejemplo: El autor, biólogo especialista en manejo de vida silvestre, es director del Instituto de Investigaciones sobre Animales Hipotéticos.

Título

No debe ser mayor a 20 palabras.

Resumen y abstract

El artículo debe estar precedido por un *resumen* de no más de 200 palabras en un solo párrafo (no debe contener información *adicional* al artículo, ni debe ser de *presentación* de él, sino meramente *resumen* de todas sus partes –menos la de referencias–), con su traducción al inglés, o sea, el *abstract*.

Palabras clave y keywords

Debajo del resumen habrá de colocarse no más de cinco palabras clave, y debajo del *abstract* las correspondientes *key words*, que indiquen al lector los temas principales del documento (en orden alfabético).

Apoyos gráficos

Las figuras e ilustraciones coloreadas que el artículo contuviera habrán de ser entregadas en dos

versiones, ambas en formato JPG: en blanco y negro y a color (esta última para la versión digital de la revista), ambas en alta resolución. Respecto de tales figuras e ilustraciones es importante que en el texto vengan señalados, entre corchetes, los lugares en que preferiblemente deben aparecer. Los cuadros sí pueden entregarse en el mismo archivo del texto del artículo en lenguaje Word. A las figuras, cuadros e ilustraciones que se incluya debe corresponder una referencia o varias, en el texto.

Estilo de los subtítulos

En el artículo puede haber subtítulos de tres rangos distintos –todos escritos en minúsculas– que deben distinguirse claramente:

- Los subtítulos de primer rango deberán escribirse en letra relativamente grande.
- Los de **segundo rango** en letra de tamaño menor que la de los de primer rango, pero más grande que la del texto del artículo, y en negrita.
- Los de *tercer rango* en letra del mismo tamaño que la del texto del artículo y en cursivas (sin negrita).

Citas textuales

Se ruega no excedan las 60 palabras (se considera excepciones), no han de ponerse en cursivas, ni usando sangría ni en párrafo aparte, sino entrecomillando.

Notas al pie de página

Podrá usarse notas a pie de página para aclarar o ampliar información o conceptos, pero solo en los casos en que, por su longitud, esos contenidos no puedan insertarse entre paréntesis en el texto.

Uso de cursivas y uso (excepcional) de comillas (nunca negritas, ni subrayado)

Se usará cursivas para enfatizar conceptos, pero no negritas ni subrayado ni mayúsculas. Vocablos no aceptados por la Real Academia Española han de escribirse también en cursivas.

Uso de números y unidades de medida

Cuando las cantidades sean escritas numéricamente ha de usarse un espacio en blanco para separar los grupos de tres dígitos en la parte entera del número.

Las unidades de medida, en caso de consignarse abreviadamente, habrán de escribirse en singular y en minúsculas. Ejemplo: “... la bestia, de 100 k de peso, recorrió 90 m antes de caer exangüe...”.

En cualquier cifra con decimales, entre estos y las unidades se usa coma (*esto rige también en cuadros y figuras*).

Uso de acrónimos

Los acrónimos lexicalizados y devenidos nombres propios (como Unesco y Minae, por ejemplo) se escriben con solo la letra inicial en mayúscula. Los acrónimos lexicalizados que son nombres comunes (como ovni y mipyme, por ejemplo) se escriben con todas las letras minúsculas. Los acrónimos no lexicalizados y que, por tanto, se leen destacando cada letra por separado (como UCR y FMI, por ejemplo) se escriben con todas las letras mayúsculas.

Referencias bibliográficas

A partir del *Manual de la American Psychological Association (APA)* (2010), seguimos los siguientes lineamientos respecto a citación de fuentes bibliográficas. Hay dos modalidades de presentación de las referencias bibliográficas intercaladas en el texto. En una, el autor citado es el sujeto de la oración; en la otra, el autor citado, en tanto tal, no es parte de la oración, sino que lo que es parte de la oración es solo lo dicho o aportado por él. Ejemplo del primer caso: “... Acuña (2008) asegura que el sistema de áreas protegidas ...”. Ejemplo del segundo: “... Los problemas ambientales han resultado el principal foco de conflicto (Morales, 2009)...”.

Obra con un autor

Entre paréntesis, se coloca el apellido del autor al que se hace referencia, separado por una coma del año de publicación de la obra. Ejemplo: “... (Pacheco, 1989) ...”.

Obra con más de un autor

Cuando la obra tiene dos autores, se cita a ambos, separados por la conjunción “y”. Ejemplo: “... (Núñez y Calvo, 2004) ...”.

Cuando la obra es de más de dos autores, se cita a todos en la primera referencia pero,

posteriormente, solo se coloca el apellido del primer autor seguido de “et al.”, sin cursiva y con punto después de la contracción “al.”. Ejemplo: “... (Pérez, Chacón, López y Jiménez, 2009) ...” y, luego: “... (Pérez et al., 2009) ...”.

Obra con autor desconocido o anónimo

Si la obra carece de autor explícito, hay que consignar en vez de él, y entre comillas, las primeras palabras del título (entre paréntesis). Ejemplo: “... (“Onu inquieta”, 2011) ...”; o, alternativamente, el nombre de la obra y, después de una coma, la fecha de publicación. Ejemplo: “... *La Nación*, 2011 ...”.

Solo cuando se incluye una cita textual debe indicarse la(s) página(s). Ejemplo: “... (Pérez, 1999, p. 83) ...”.

Presentación de las obras referenciadas

Al final del artículo, debajo del subtítulo **Referencias** (que es de segundo rango), habrá de consignarse todas las obras referenciadas, en letra de tamaño menor a la del texto.

Libro

Primero se anotará el apellido del autor, luego, precedida de una coma, la inicial de su nombre; después, e inmediatamente luego de un punto, el año de publicación de la obra entre paréntesis; seguidamente, y en cursivas, el título de la obra; posteriormente, y después de un punto, el lugar de publicación de la obra (si la ciudad es internacionalmente conocida no hace falta señalar el país, pero, si no, solo se consigna el país), y, finalmente, antecedido por dos puntos, el nombre de la editorial. Ejemplo: Pérez, J. (1999). *La ficción de las áreas silvestres*. Barcelona: Anagrama.

Artículo contenido en un libro

En este caso, se enuncia el apellido del autor seguido de una coma, luego se pone la inicial del nombre de pila seguida de un punto; inmediatamente, entre paréntesis, la fecha. Enseguida ha de consignarse el nombre del artículo, sin cursivas. Después de un punto y seguido, ha de ponerse la preposición “En”, y, luego, el apellido seguido de una coma y la inicial del nombre de pila del editor o compilador de la obra; se indica a continuación entre paréntesis “Ed.” o “Comp.”, como sea el caso; inmediatamente se señala el nombre del libro en cursivas y, entre paréntesis, las páginas del artículo precedidas por la abreviatura “p.” o “pp.” seguidas de un punto; posteriormente, el lugar de publicación de la obra, y, antecédida por dos puntos, la editorial. Ejemplo: Mora, F. (1987).

Las almitas. En Ugalde, M. (Ed.) *Cuentos fantásticos* (pp. 12-18). Barcelona: Planeta.

Artículo contenido en una revista

En este caso, se indica el apellido del autor y, luego precedida por una coma, se coloca la letra inicial de su nombre de pila; luego de un punto, y entre paréntesis, la fecha; después el título del artículo y un punto. Enseguida, va el nombre de la revista, en cursivas; inmediatamente, se indica el número de la edición o del volumen separado por una coma de las páginas que constituyen el artículo, luego se coloca el punto final. Ejemplo: Fernández, P. (2008, enero). Las huellas de los dinosaurios en áreas silvestres protegidas. *Fauna prehistórica* 39, 26-29.

Artículo contenido en un periódico

Si la referencia fuera a un diario o semanario, habría de procederse igual que si se tratara de una revista, con la diferencia de que la fecha de publicación se consignará completa e iniciará con el año, separado por una coma del nombre del mes y el día, todo entre paréntesis. Antes de indicar el número de página, se coloca la abreviatura “p.” o “pp.”. Ejemplo: Núñez, A. (2017, marzo 16). Descubren vida inteligente en Marte. *La Nación*, p. 3A.

Material en línea

En caso de que el artículo provenga de un periódico o una revista en línea, se conserva el formato correspondiente y, al final, se coloca la frase “Disponible en” seguida de la dirección electrónica, sin punto al final. Ejemplo: Brenes, A. y Ugalde, S. (2009, noviembre 16). La mayor amenaza ambiental: dragado del río San Juan afecta el río Colorado y los humedales de la zona. *La Nación*. Disponible en http://www.nacion.com/ln_ee/2009/noviembre/16/opinion2160684.html

Autores múltiples

Cuando el texto referenciado tenga dos autores, el apellido de cada uno se separa con una coma de la inicial de su nombre de pila; además, entre un autor y otro se pondrá la conjunción “y”. Ejemplo: Otárola, A. y Sáenz, M. (1985). *La enfermedad principal de las vacas*. San José: Euned.

Tratándose de tres o más autores, se coloca el apellido de cada autor separado por una coma de la inicial de su nombre de pila, luego de la que va un punto; y, entre uno y otro autor media una

coma. Antes del último autor se coloca la conjunción “y”. Ejemplo: Rojas, A., Carvajal, E., Lobo, M. y Fernández, J. (1993). *Las migraciones internacionales*. Madrid: Síntesis.

Sin autor ni editor ni fecha

Si el documento carece de autor y editor, se colocará el título del documento al inicio de la cita. Al no existir una fecha, se especificará entre paréntesis “s.f.” (sin fecha). La fuente se indica anteponiendo “en”.

En caso de que la obra en línea haga referencia a una edición impresa, hay que incluir el número de la edición entre paréntesis después del título. Ejemplo: Heurístico. (s.f.). En diccionario en línea Merriam-Webster's (ed. 11). Disponible en <http://www.m-w.com/dictionary/heuristic>. Otro ejemplo: Titulares Revista Voces Nuestras. (2011, febrero 18). *Radio Dignidad*, 185. Disponible en http://www.radiodignidad.org/index.php?option=com_content&task=view&id=355&Itemid=44

Puede utilizarse corchetes para aclarar cuestiones de forma, colocándolos justo después del título, y poniendo en mayúscula la primera letra: [Brochure], [Podcast de audio], [Blog], [Abstract], etcétera. Ejemplo: Cambroner, C. (2011, marzo 22). La publicidad y los cantos de sirena. *Fusil de chispa* [Blog]. Disponible en <http://www.fusildechispas.com>

Comunicaciones personales o entrevistas

La mención en el texto de comunicaciones personales o entrevistas se hará así: luego de una apertura de paréntesis se consigna la inicial del nombre de pila de la persona entrevistada, luego se coloca un punto y, enseguida, el apellido del entrevistado; inmediatamente después, se pone una coma seguida de la frase “comunicación personal”, luego de esto se coloca otra coma y, posteriormente, se consignan el mes y el día, separados por una coma del año en que se efectuó la comunicación; finalmente, se cierra el paréntesis:

(L. Jiménez, comunicación personal, septiembre 28, 1998)

Las comunicaciones personales no se consignan en la sección de referencias.



SISTEMA DE ARBITRAJE DE LA REVISTA *CIENCIAS AMBIENTALES*

1. Los artículos que recibe el consejo editor de *Ciencias Ambientales* son, en primera instancia, leídos y evaluados por el editor para determinar si se ajustan a la orientación temática de la revista y no se distancian sustancialmente de los estándares de calidad y las características de forma de ella.
2. Cuando el dictamen del editor sobre un artículo es positivo –en los términos recién dichos–, se le comunica al autor que adapte el texto a las *Normas mínimas para la presentación de artículos a la revista Ciencias Ambientales* –esto en caso de que el autor no lo hubiera hecho antes de haber entregado el artículo al consejo editor–.
3. El artículo ya ajustado a las “normas” de la revista es pasado a dos revisores especialistas en el tema tratado en el texto, para que decidan si el documento es publicable tal cual, debe ser rechazado o puede ser publicado después de corregirlo, haciendo caso de sus observaciones críticas.
4. Los pares/revisores a los que se encomienda la evaluación del artículo son externos a la Universidad Nacional y al consejo editor de la revista. Para su trabajo de crítica, la revista les provee una pauta de evaluación (la *Guía para evaluadores de la revista Ciencias Ambientales*).
5. En caso de que un evaluador se incline por rechazar el artículo y el otro por aceptarlo, el texto es sometido a la consideración de un tercer evaluador, a fin de lograr un desempate. Si la posición de este tercero no contribuye al desempate el editor toma la decisión.
6. Cuando el artículo es aceptado por los revisores con la condición de que sea corregido, él es devuelto al autor para que realice las enmiendas, fijándosele el plazo de 30 días naturales.
7. En el proceso de revisión, ni el autor conoce la identidad de los evaluadores ni estos la de aquel. Además, los evaluadores actúan bajo el compromiso de no dar a conocer las interioridades del proceso de revisión ni los contenidos del artículo.

