



Revista de CIENCIAS AMBIENTALES

Tropical Journal of Environmental Sciences



Comparación de la composición química de partículas PM₁₀ y PM_{2,5} colectadas en ambientes urbanos y zonas volcánicas del área metropolitana de Costa Rica

Comparison of the chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} particles collected in urban environments and volcanic areas of metropolitan Costa Rica

Jorge Herrera ^a, José Félix Rojas ^b, María Martínez ^c, Geoffroy Avaré ^d, Martin De Moore ^e, Wendy Sáenz ^f, Víctor H. Beita ^g, Agustín Rodríguez ^h y Alejandro Agüero ⁱ

^a Coordinador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, Costa Rica, jorge.herrera.murillo@una.cr. ^b Químico e Investigador s investigador en dicho Laboratorio, Costa Rica, jfrojas60@yahoo.com. ^c, ^d, ^e y ^f son vulcanólogos, investigadores en el OVSICORI, Universidad Nacional, Costa Rica, mmartine@una.cr, geoffroy.avard@una.cr, maartenjdemoor@gmail.com y wsaenz@una.cr. ^g, ^h e ⁱ Químicos e investigadores en el Laboratorio mencionado, victor.beita.guerrero@gmail.com, agustineltin@gmail.com y ale-picon@hotmail.com.

Director y Editor:

Dr. Eduardo Mora-Castellanos

Consejo Editorial:

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

Asistente:

Rebeca Bolaños-Cerdas



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 Avard, 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. Avard, 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 ($42\text{-}29 \mu\text{gm}^{-3}$) 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 ($42\text{-}29 \mu\text{gm}^{-3}$) 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 $3\text{-}14 \mu\text{gm}^{-3}$ and $2\text{-}11 \mu\text{gm}^{-3}$, 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 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 2-11 $\mu\text{g m}^{-3}$, 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} , $\text{PM}_{2,5}$, 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} , $\text{PM}_{2,5}$, 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 μm) y un modo de acumulación grueso que abarca desde poco menos de 1 μm hasta 100 μm . 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 coleccionar 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 coleccionadas 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 coleccionadas 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 $\pm 0,6 \mu\text{g}\text{m}^{-3}$. 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 $\pm 2 \mu\text{g}\text{m}^{-3}$. 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 $5 \text{ mg}\text{l}^{-1}$, 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 $25 \mu\text{l}$) de sacarosa (4 150 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

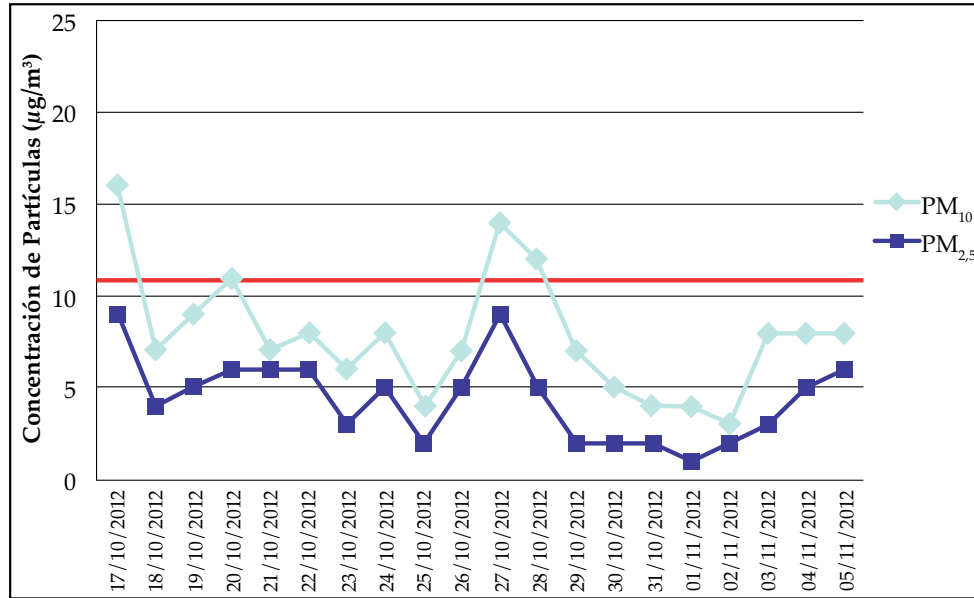
observar en las áreas industriales y comerciales de alto flujo vehicular (La Uruca, Heredia y Belén), se presentan concentraciones significativamente superiores ($42\text{-}29 \mu\text{g m}^{-3}$) de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, en comparación con las registradas para la zona volcánica. Las concentraciones diarias de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ obtenidas en el volcán Poás variaron entre $3\text{-}14 \mu\text{g m}^{-3}$ y $2\text{-}11 \mu\text{g m}^{-3}$, 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 ($35 \mu\text{g m}^{-3}$) 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}
$\mu\text{g m}^{-3}$							
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	$4,23 \pm 2,38$	$3,76 \pm 1,87$	$4,14 \pm 1,94$	$4,52 \pm 2,24$	$5,26 \pm 0,78$	$4,48 \pm 0,47$	$0,59 \pm 0,33$
ng m^{-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 ± 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 (μequm^{-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 PM₁₀ 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):

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

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):

$$SS = Cl^- + ssNa^+ + ssMg^{2+} + ssK^+ + ssCa^{2+} + ssSO_4^{2-} \quad (3)$$

$ssNa^+ = 0,556Cl^-$, $ssMg^{2+} = 0,12 ssNa^+$, $ssK^+ = 0,036 ssNa^+$, $ssCa^{2+} = 0,038 ssNa^+$ y $ssSO_4^{2-} = 0,252 ssNa^+$ (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):

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

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 (C_4-C_{15}) e hidrocarburos monosaturados (C_4-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 PM_{10} colectadas

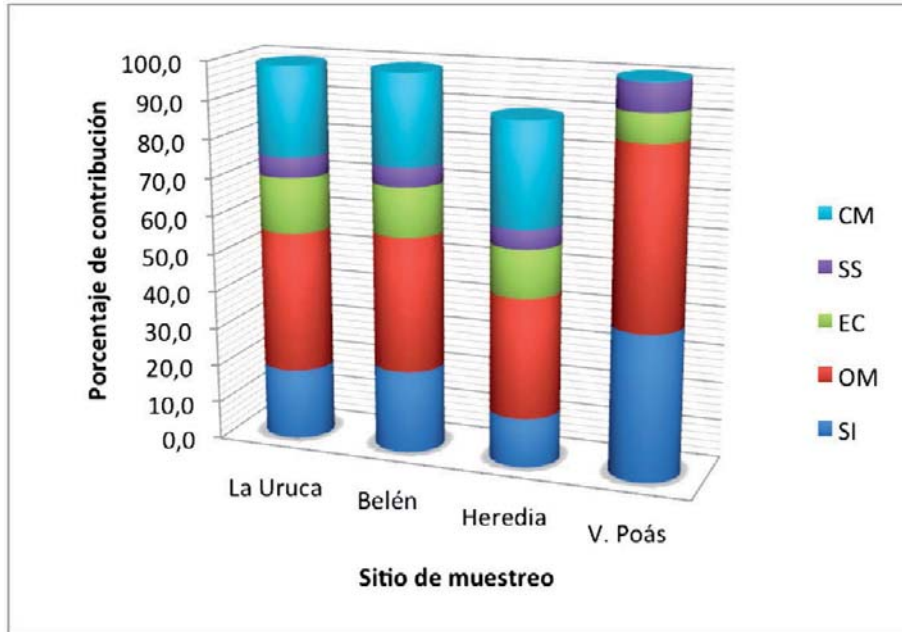
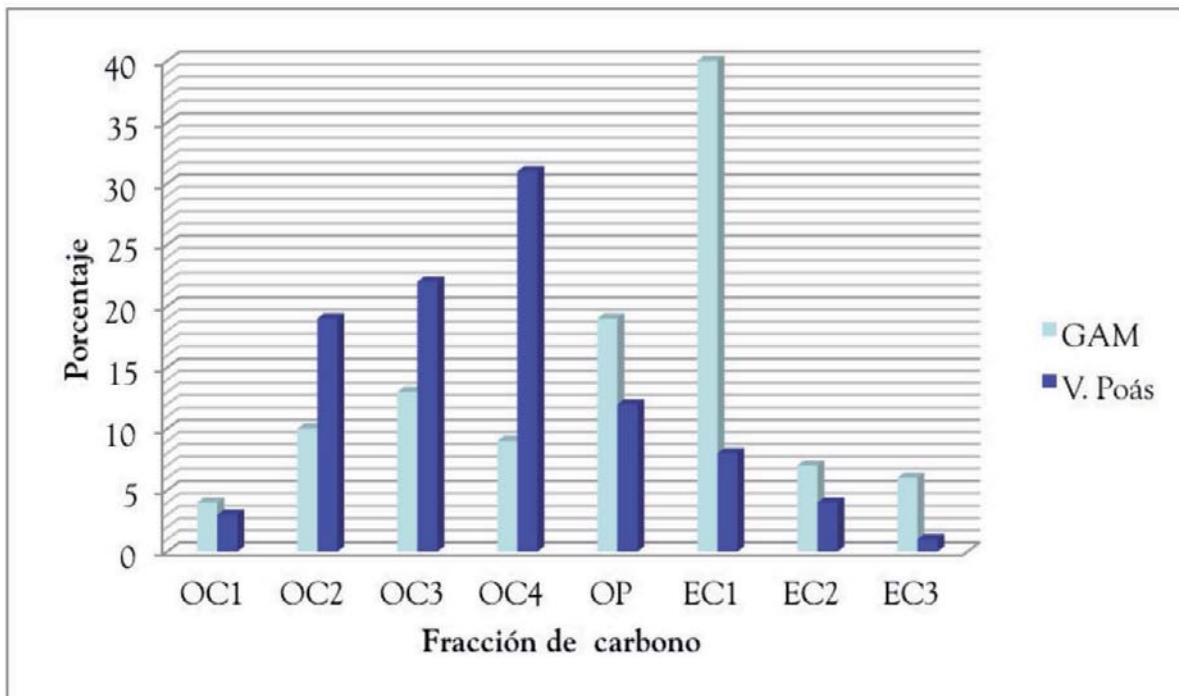


Figura 3. Distribución de las fracciones de carbón presentes en las partículas colectadas



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 metalmecánica, 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., Drieece, 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., Höpfe, 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 Health* 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.