

SEGUNDO INFORME



2009

CALIDAD DEL AIRE DEL CANTÓN DE
BELÉN



Segundo Informe de Calidad del Aire del
cantón de Belén: 2009

DIRECTORIO

Ing. Horacio Alvarado Bogantes

Alcalde Municipalidad de Belén

Dr. Olman Segura Bonilla

Rector Universidad Nacional

Elaborado por el Laboratorio de Análisis Ambiental, Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, con la colaboración de:

Dr. Jorge Herrera Murillo

Licda. Susana Rodríguez Román

BSc. José Félix Rojas Marín

PRESENTACIÓN

Desde hace tres años, en forma ininterrumpida, el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional en conjunto con la Municipalidad de Belén realizan el monitoreo sistemático de la concentración de algunos contaminantes criterio de la calidad del aire en el cantón de Belén. La información generada hasta el momento ha permitido, no sólo evaluar la contribución de los distintos tipos de fuentes de emisión presentes en la región, sino también el análisis detallado de las tendencias de los principales contaminantes como mecanismos orientadores para el establecimiento de políticas públicas destinadas a abatir los niveles de contaminación atmosférica presentes en el cantón.

El monitoreo de contaminantes criterio como un elemento vital para el desarrollo de los planes municipales de gestión de calidad del aire, permite no sólo diagnosticar una condición inicial, sino evaluar el grado de efectividad de las medidas ejecutadas para abatir los niveles de contaminación. De esta forma, se pueden establecer metas de reducción, las cuales acompañadas de un inventario de emisiones del cantón permitiría al municipio orientar sus esfuerzos a controlar y mitigar las emisiones de aquellas fuentes de mayor relevancia.

Al presentar los resultados del monitoreo de calidad del aire del año 2009 para el cantón, se abren una serie de retos en materia de gestión ambiental para el municipio, los cuales, con seguridad, se podrán abordar de una mejor forma, a partir de la información consolidada hasta el momento.

Dr. Jorge Herrera Murillo

Licda. Susana Rodríguez Román

INDICE

	Página
SISTEMA DE MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AIRE DEL CANTON DE BELEN	4
DESCRIPCION DE LOS CONTAMINANTES DEL AIRE MONITOREADOS	6
RESULTADOS DE MONITOREO AÑO 2009	22
CONCLUSIONES	32
BIBLIOGRAFIA	33

I. SISTEMA DE MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AIRE DEL CANTÓN DE BELÉN:

Los contaminantes generados en el cantón de Belén se miden actualmente como parte de un programa de colaboración entre el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional y la Municipalidad de Belén, a través de procedimientos estandarizados a nivel internacional y que son representativos de la calidad del aire promedio que se respira en la ciudad. Las estaciones fijas de monitoreo, están localizadas de acuerdo a los criterios establecidos en el Decreto 30221-SALUD **“Reglamento sobre Inmisión de Contaminantes Atmosféricos”** (publicado el 21 de marzo de 2002 en el alcance 25 del Diario Oficial La Gaceta) y se ubican generalmente en sitios representativos de distintas fuentes de contaminantes. El respaldo de la validez técnica de los resultados se sustenta en la acreditación bajo la norma INTE-ISO/IEC-17025:2005 de los siguientes ensayos químicos: partículas PM_{10} , dióxido de nitrógeno tanto por difusión pasiva como método activo, dióxido de azufre por método activo, monóxido de carbono, aniones (cloruro, sulfato y nitrato) en partículas PM_{10} , otorgada por el Ente Costarricense de Acreditación (ECA) al Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional, cuyo alcance puede ser consultado en la página web www.eca.or.cr.

Las estaciones de monitoreo utilizan una combinación de técnicas activas y pasivas de forma tal que se garantice su sostenibilidad en el tiempo. A partir del año 2007, se incorporó el análisis de metales pesados tales como plomo (Pb), cromo (Cr), manganeso (Mn), níquel (Ni), cobalto (Co), aluminio (Al), vanadio (V), Cobre (Cu), Hierro (Fe) presentes en las partículas PM_{10} . De igual forma, durante el año 2009 se inició el monitoreo de carbonilos en un sitio de monitoreo en el cantón.

Tabla I. Contaminantes monitoreados actualmente en el cantón de Belén.

Contaminante	Cantidad de Estaciones	Frecuencia de Medición	Metodología Utilizada	Antigüedad de la estación
Partículas PM ₁₀	02	Muestreos de 24 horas (Tres veces por semana)	Muestreador de aire de alto volumen	2007
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂)	11	Muestreo mensuales	Difusión pasiva	2007
Aniones (cloruro, sulfato y nitrato) en partículas PM ₁₀	02	Muestreos de 24 horas (Tres veces por semana)	Muestreador de aire de alto volumen/ Cromatografía de Intercambio Iónico con supresión	2007
Metales pesados en partículas PM ₁₀	02	Muestreos de 24 horas (Una vez por semana)	Muestreador de aire de alto volumen/Absorción Atómica con horno de grafito	2007
Carbonilos	01	Muestreos semanales	Cromatografía líquida de alta resolución	2009
Precipitación Total (pH, iones, conductividad)	02	Época Lluviosa Recolecciones diarias	Cromatografía de intercambio iónico con supresión	2007

II. DESCRIPCION DE LOS CONTAMINANTES DEL AIRE MONITOREADOS

PARTICULAS PM₁₀:

Un aerosol es un sistema disperso que está constituido por partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas. En la mayoría de los casos el gas es aire que contienen las partículas producidas por distintos mecanismos de formación como la condensación de vapor, combustión o desintegración mecánica desde la superficie de la Tierra. Una parte de las partículas es emitida a la atmósfera desde fuentes ubicadas en la superficie (partículas primarias) mientras que otras partículas se originan a partir de procesos de conversión gas-partícula (partículas secundarias). Las partículas formadas por procesos de conversión gas-partícula, tanto en fase gaseosa como líquida, generalmente poseen tamaños menores a 1 μm y se conocen con el nombre de partículas finas. Por otra parte, la dispersión superficial origina partículas con un diámetro mayor a 1 μm , las cuales reciben el nombre de partículas gruesas (Warneck, 1988).

Las partículas de diferente origen poseen una composición química característica, lo mismo que diferentes formas y estados físicos. Así, mientras que los aerosoles originados por procesos de condensación son generalmente líquidos de forma esférica, las partículas de origen superficial son sólidas y de forma irregular.

Las partículas presentes en el aire son agitadas por las moléculas de gas, las cuales se encuentran en constante movimiento debido al efecto de la temperatura. Este efecto térmico es importante solamente para las partículas finas, especialmente para el rango de diámetros de 0,001- 0,01 μm . La velocidad de este movimiento browniano de las partículas es inversamente proporcional a su tamaño y permite tanto las colisiones como la coalescencia de una partícula con otra, generando una disminución en el número y un incremento en el tamaño de la partícula presente en el sistema (Heicklen, 1976).

Otra característica importante de las partículas finas es que su superficie es muy grande comparada con su volumen, haciendo que el fenómeno de superficie sea determinante en el patrón de comportamiento del aerosol.

El transporte vertical de las partículas en la atmósfera, no solamente es influenciado por la fuerza de la gravedad, sino por el movimiento vertical del aire, ya sea regular (convección) o irregular (turbulencia). En ausencia de convección, además de la sedimentación por gravedad, la turbulencia por difusión puede transportar las partículas hasta la superficie de la Tierra. Las partículas que presentan un movimiento browniano significativo ($d_p < 0,1 \mu\text{m}$) pueden cruzar fácilmente la delgada capa laminar que cubre las superficies, mostrando una depositación turbulenta bastante eficiente. Finalmente, la precipitación seca de las partículas es controlada por la interacción de la sedimentación gravitacional y la difusión turbulenta.

De esta forma las partículas de aerosol con tamaños menores a $0,1 \mu\text{m}$ son removidas del aire rápidamente por coagulación térmica y deposición turbulenta, mientras que el número de partículas gruesas es reducido por sedimentación. Como resultado de estos dos procesos, las partículas en el rango de tamaño de $0,1 - 1,0 \mu\text{m}$ permanecen en el aire y constituyen la fracción más estable de las partículas de aerosol. En otras palabras, estas tienen el tiempo de residencia más largo, sin embargo están básicamente constituidas de materiales solubles en agua funcionando como núcleos de condensación que permiten la formación de nubes. Consecuentemente estas partículas son removidas del aire por el agua precipitada mediante precipitación húmeda. Por esta razón el tiempo de residencia en el aire de estas partículas es cercano al de agua de aproximadamente 10 días (Wayne, 1994).

La forma más simple de caracterizar un aerosol es dar el número total de partículas (cm^{-3}) o la masa (μgm^{-3}) de las mismas por unidad de volumen. Tanto la concentración numérica como la másica varían en el espacio y tiempo como una función de la interacción entre las fuentes y los mecanismos (coagulación, precipitación seca y húmeda). El intervalo de concentraciones de partículas en la atmósfera va desde 1 (condiciones del Ártico) a $100 \mu\text{gm}^{-3}$ (aire en centros urbanos densamente poblados), las cuales son perfectamente comparables con las concentraciones superficiales de muchos gases traza como el dióxido de nitrógeno, ozono, etano, etc.

La desintegración de las superficies continentales y oceánicas así como los incendios forestales y las erupciones volcánicas constituyen las principales fuentes naturales de los elementos metálicos presentes en los aerosoles atmosféricos. Sin embargo, las concentraciones de estos elementos se ven enriquecidas por el aporte de fuentes antropogénicas como la quema de biomasa y combustibles fósiles así como los procesos industriales de fundición realizados a altas temperaturas. La presencia en la atmósfera de metales como arsénico (As), manganeso (Mn), mercurio (Hg) y selenio (Se), provienen en su mayoría, de fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional, las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante a las emisiones de metales pesados a escala local (Wood y Goldberg, 1988; Tucker, 1991).

Algunos de estos elementos son emitidos como partículas muy pequeñas mientras que otros son generados como vapores formando partículas submicrométricas por condensación. Generalmente hablando, los metales traza en fase de aerosol, no participan directamente en el control de procesos atmosféricos tales como la formación de nubes y las variaciones en el clima y la visibilidad. Estos juegan un importante rol sin embargo, en la regulación de las reacciones químicas que ocurren en fase líquida, tanto en partículas líquidas como en agua de nube.

Para realizar el muestreo de partículas PM_{10} , se seleccionaron dos sitios de monitoreo, representativos de zonas industriales y residenciales del cantón de Belén. Los sitios determinados se caracterizan por ser categoría B (ver tabla II) de acuerdo con la clasificación de la Agencia de Protección Ambiental de los

Estados Unidos (USEPA, 1997). La categoría B se asigna a aquellos sitios donde se presenta alta concentración de contaminantes con bajo potencial de acumulación, ubicado de 3 a 15 metros de una arteria del alto flujo vehicular con buena ventilación natural.

Tabla II. Descripción de los sitios de muestreo para la colección de partículas PM₁₀ en el Cantón de Belén.

	Código	Provincia	Cantón	Distrito	Localización	Descripción sitio
1	ASUN-BE	Heredia	Belén	La Asunción	200 metros al este de la plaza de deportes de la Asunción	-Zona Industrial de alto flujo vehicular. -13 m de la calle y 3 m sobre el nivel de la carretera
2	RIBE-BE	Heredia	Belén	La Ribera	Del cementerio de Belén, 200 metros al oeste	-Transición entre zona comercial y residencial - 8 m de la carretera y 2,5 m sobre el nivel del suelo.

Para la colección de las muestras se utilizaron dos muestreadores de aire de alto volumen marca Thermo Andersen modelo MFC, en donde el aire ambiente es aspirado en forma simétrica (independientemente de la dirección del viento), durante 24 ± 1 horas, a través de la abertura circunferencial ubicada en la parte superior del cabezal (Figura 1). Una vez dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de nueve boquillas impactadoras a una velocidad de $1,13 \pm 10\%$ m³/min para después ser dirigido hacia la superficie de impactación. Debido a su momento, aquellas partículas que poseen diámetros aerodinámicos mayores a 10 μm quedan retenidas en la superficie de la cámara mientras que las restantes poseen la suficiente inercia como para continuar a través de un sistema de 16 boquillas de diámetro especificado hacia un filtro colector. El equipo cuenta con una bomba de vacío, la cual se encuentra conectada a un sensor de masa que permite no sólo seleccionar el flujo de aire al cual se realiza el muestreo, sino que también regula la potencia de la bomba para mantenerlo constante a través de todo el período de muestreo. Además, el muestreador tiene incorporado un cronómetro con el fin de contabilizar el tiempo total de muestreo.

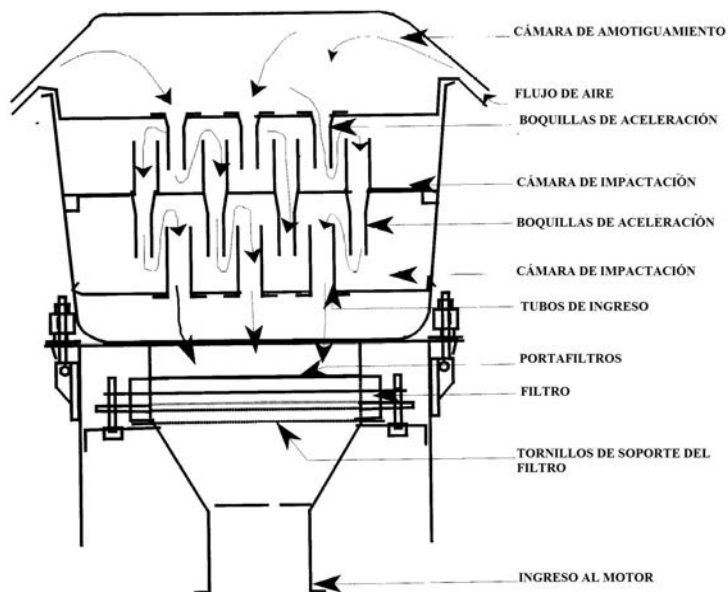


Figura 1. Esquema de un muestreador de aire de alto volumen empleado en la colección de partículas PM_{10} .

Una vez cada tres muestreos, se realizó una curva de calibración del flujo de cada uno de los muestreadores de aire comparando las lecturas de caída de presión generadas por el flujo al pasar por un orificio crítico calibrado VARIFLO modelo 454, con respecto a las indicaciones del equipo. Las mediciones de caída de presión se realizaron con dos manómetros de agua calibrados conectados al orificio y al equipo respectivamente. Para cada uno de los muestreos se tomaron registros de las condiciones de temperatura y presión atmosférica con la ayuda de un anemómetro marca KESTREL modelo 5000, para posteriormente realizar las correcciones de volumen a 1 atm de presión y 25°C de temperatura.

En la colección de las partículas, 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, para el análisis posterior de metales en al menos una ocasión a la semana. Para el análisis de iones inorgánicos se utilizaron tanto las muestras colectadas en filtros de fibra de vidrio como en cuarzo para un total de tres muestras semanales, mientras que para el análisis de 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 15-30°C y humedad menor al 40%, antes de ser pesados en balanza analítica, al inicio y después de la conclusión de los muestreos.

El transporte de los filtros al campo se realizó en bolsas de plástico con cierre hermético, rotuladas con una etiqueta conteniendo el código consecutivo asignado en el laboratorio, una vez pesado antes del muestreo.

Los filtros fueron manipulados con guantes de nalgene tanto durante el muestreo como en su análisis en el laboratorio. Cada seis muestreos o cada cambio de caja de filtros, se traslado al campo un filtro en blanco dentro de una bolsa con cierre hermético, la cual fue abierta, el tiempo promedio que dura el muestreador en instalar el filtro para la colección de las partículas y posteriormente fue trasladado de nuevo al laboratorio para su análisis. Lo anterior con el fin de evaluar posibles fuentes de contaminación del filtro durante el muestreo y así realizar las correcciones necesarias si fuese pertinente.

Análisis químico de Iones Inorgánicos:

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 al cual se le agregaron 75 ml de agua desionizada y se ubicaron, tapadas con un vidrio de reloj, en un baño ultrasónico temperado a 35°C durante 60 minutos. El extracto obtenido se trasvasó cuantitativamente a un balón aforado de 100 ml y se llevó a la marca de aforo con agua desionizada. A partir del contenido del balón aforado, se filtró una porción con el fin de ser utilizada en el análisis de iones inorgánicos, con un filtro de membrana Millipore de 0,22 µm. El análisis de las especies iónicas se realizó mediante cromatografía de intercambio iónico microbore con supresión empleando un equipo marca DIONEX ICS-3000 equipado con una bomba cuaternaria, de acuerdo con las especificaciones indicadas en la tabla III. Las especies iónicas fueron identificadas y cuantificadas por interpolación en una curva de calibración de siete disoluciones estándar preparadas en un ámbito de trabajo de 0,25 a 10 mg/l para aniones y de 0,10 a 8 mg/l para cationes, a partir de las siguientes disoluciones comerciales certificadas de 1000 mg/l: SO_4^{2-} (marca Lab Chem Inc, Lote 4181-15), NO_3^- (marca Lab Chem Inc, Lote 4223-11), Cl^- (marca Lab Chem Inc, Lote 4118-01), PO_4^{3-} (marca Certipur MERCK, Lote OC473842), Ca^{2+} (marca Certipur MERCK, Lote OC486889), Mg^{2+} (marca Certipur MERCK, Lote OC495698), K^+ (marca Certipur MERCK, Lote OC403176), Na^+ (marca Certipur MERCK, Lote OC482644) y NH_4^+ (marca Certipur MERCK, Lote OC412249). Las señales de respuesta del detector fueron integradas utilizando el software DIONEX Chromeleon 6.70 SP2a.

En cada set de análisis se corrió un blanco, compuesto por 75 ml de agua desionizada y una tira de 2,54 cm de ancho por 23,0 cm de largo del filtro de campo correspondiente a ese lote de muestras. Los resultados del análisis del blanco fueron utilizados para realizar las correcciones a los resultados de los análisis de las muestras.

Análisis químico de metales:

Solamente de los filtros de cuarzo, 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 al cual 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 proceso de extracción se

repitió una vez más siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Una vez concluido este proceso, los balones se llevaron a la marca de aforo con agua desionizada.

Tabla III. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de especies iónicas presentes en las partículas PM₁₀.

	Aniones	Cationes
Detector	Conductividad Eléctrica acoplado al supresor	Conductividad Eléctrica acoplado 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 Electrolytico	Dionex ASRS ULTRA II	Dionex CSRS 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	10 µl
Flujo de fase móvil	0,25 ml/min	0,25 ml/min
Temperatura de columna	30°C	30°C

El análisis de los metales se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito empleando un equipo marca PERKIN ELMER AANALYST 700, provisto de automuestreador. Lámparas de cátodo hueco y de Deuterio (PERKIN ELMER) fueron utilizadas para el análisis de las especies metálicas y corrección de fondo respectivamente. Las condiciones de análisis para cada uno de los metales se muestran en la tabla IV.

Las especies metálicas fueron identificadas y cuantificadas por interpolación en una curva de calibración de cinco disoluciones estándar preparadas en un ámbito de trabajo de 5 a 50 µg/l para V, Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Al y de 5 a 30 µg/l para Mn, a partir de disoluciones comerciales certificadas marca PERKIN ELMER. Las señales de respuesta del detector fueron integradas utilizando el software ANALYST AA.

En cada set de análisis se corrió un blanco, compuesto por 25 ml de agua desionizada y 2,5 ml de HNO₃ concentrado y una tira de 2,54 cm de ancho por 23,0 cm de largo del filtro de campo correspondiente a ese lote de muestras. Los resultados del análisis del blanco fueron utilizados para realizar las correcciones a los resultados de los análisis de las muestras.

Dióxido de Nitrógeno NO₂:

Los óxidos de nitrógeno son gases inorgánicos que se encuentran presentes en concentraciones significativas en 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 (NO₂)

y el óxido nitroso (N₂O), mientras que los nitratos constituyen la forma particulada. El NO y el NO₂ son los gases más importantes en el ambiente urbano producto principalmente de la quema de combustibles fósiles que acompañan a diferentes actividades antropogénicas. Es conocido que los óxidos de nitrógeno causan diferentes afecciones pulmonares por contacto directo, ya sea a corto o largo plazo además de participar en reacciones secundarias en la atmósfera precursoras de smog, ozono de bajo nivel, radicales libres, lluvia ácida, material particulado fino y compuestos mutagénicos (radicales

Tabla IV. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de metales pesados presentes en las muestras de PM₁₀.

Metal	Longitud de onda (nm)	Volumen de muestra (µL)	Temperaturas del programa de atomización/ °C					Flujo de Ar
			1	2	3	4*	5	
V	318,4	20	100	140	1100	2650	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Pb	283,3	20	100	140	700	1800	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Cr	357,9	20	100	140	1650	2500	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Cu	324,8	20	100	140	1000	2300	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Ni	232,0	20	100	140	1400	2500	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Mn	279,5	20	100	140	1400	2200	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Fe	248,3	20	100	140	1400	2400	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)
Al	309,3	20	100	140	1700	2500	2600	250 ml/min (1,2,3,5) 0 ml/min (4)

*Etapas de la atomización donde se realiza la lectura de absorbancia

libres, nitroarenos, nitrosaminas) (Nitta et al., 1993). La exposición al NO₂ a largo plazo parece causar un aumento de la susceptibilidad humana a las infecciones bacterianas y víricas, lo que se ha asociado a sus efectos adversos sobre el aclaramiento mucociliar y la función de los macrófagos pulmonares, demostrados en animales de ensayo. Se han detectado efectos inmunosupresores en concentraciones superiores a 5 ppm (Van Vliet et al., 1997).

Los datos obtenidos de estudios en personas sobre los efectos de la exposición a NO₂ en la función pulmonar han sido poco concluyentes, como ha ocurrido asimismo 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 fundamentalmente 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.

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).

El procedimiento pasivo para la determinación de dióxido de nitrógeno tiene su fundamento en los fenómenos de difusión y permeación, por los cuales las moléculas de un gas, 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 le presente una determinada capacidad de permeación. Debido a estos fenómenos, un dispositivo que responda al esquema representado en la figura 2, situado en un ambiente contaminado durante cierto tiempo, será capaz de incorporar sobre el material captador dispuesto en su interior una determinada cantidad del contaminante que será proporcional -entre otros factores- a la concentración ambiental del mismo (Ferm, 2001).

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

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

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

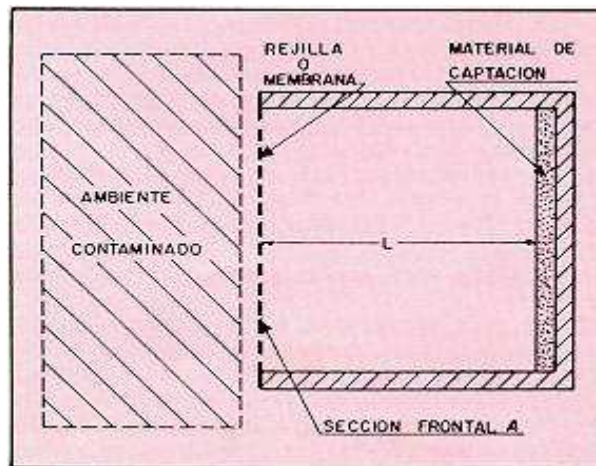


Figura 2. Esquema de un dispositivo de muestreo pasivo

Dicha ecuación relaciona la concentración ambiental del contaminante con los parámetros reseñados y constituye la base 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 , siendo:

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

que 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:

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

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:

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

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 (Palmer and Gunnison, 1973).

Preparación de los muestreadores pasivos:

Para la preparación de los colectores, se sumergen 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 colocan en el interior de una tapa, la cual se acopla a un tubo colector de polipropileno (diámetro interno 9,5 mm y largo 7,4 cm) (figura 3). Los tubos se colocan en contenedores de PVC en grupos de 4 ó 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.

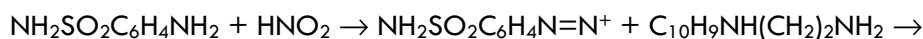
Los tubos se exponen en el sitio de muestreo por un plazo de 22 a 30 días para posteriormente ser trasladados al laboratorio para su análisis.



Figura 3. Esquema del colector pasivo para la determinación de dióxido de nitrógeno

Análisis del contaminante colectado en los tubos pasivos:

Una vez expuestos los tubos, se remueve la tapa y se colocan las mallas en un vial de vidrio 15 mL. Posteriormente se agregan 5 ml del reactivo de color (N- naftiletildiamina + sulfanilamida). Se tapa el frasco y se agita, dejando reposar un mínimo de 15 minutos. El dióxido de nitrógeno colectado en forma de NO_2^- , 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 NO_2^- (0 a 1000 $\mu\text{g/L}$) preparadas a partir de la disolución madre de 1000 mg/l, se les mide la absorbancia a 542 nm. La masa de dióxido de nitrógeno colectada en cada tubo se determina por interpolación en la curva de calibración, a partir de la cual se obtiene la concentración de NO_2 en el aire utilizando la ecuación 4.

Selección de los sitios de muestreo:

Para el monitoreo de los niveles de NO_2 en el cantón de Belén, se seleccionaron un total de 11 puntos de muestreo distribuidos de acuerdo como se indica en la Tabla V. Las muestras se colectan mensualmente desde el año 2007.

Tabla V. Localización de los sitios de muestreo utilizados en el monitoreo de NO_2 en el Cantón de Belén.

Sitio	Tipo de punto	Ubicación Exacta
1	Comercial	Frente al Hotel Herradura
2	Residencial	Frente a la rotonda de acceso, Residencial Cariari
3	Comercial	Plaza de deportes de la Asunción
4	Industrial	Costado Norte de la Firestone
5	Residencial	Frente a la entrada principal del Hotel Marrito
6	Residencial	Frente a la iglesia de la Ribera
7	Comercial	Frente a la entrada del parque recreativo Ojo de Agua
8	Comercial	Frente al centro comercial Plaza Belén
9	Residencial	Frente al polideportivo de Belén
10	Comercial	Costado norte del Palacio Municipal
11	Industrial	Frente a la empresa Kimberly Clark

Carbonilos:

Los compuestos carbonílicos se encuentran presentes en la atmósfera urbana, ya que son emitidos directamente de la combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles; y formados indirectamente

por la foto-oxidación atmosférica de compuestos orgánicos volátiles (COV's) emitidos por fuentes antropogénicas y naturales. Los carbonilos juegan un papel vital en la fotoquímica atmosférica ya que son casi intermediarios obligatorios de la foto-oxidación de hidrocarburos (Mu et al., 2006). También los carbonilos están involucrados en reacciones secundarias que contribuyen a la producción de ozono y peróxidos en el ambiente (Igawa, et al., 2005).

La presencia de estos compuestos en la atmósfera pueden darse tanto como gases o aerosoles o una mezcla de ambos, la cuál se ve afectada por las condiciones climatológicas, principalmente por la deposición húmeda ya que muchos de estos compuestos son solubles en agua (Greenberg et al., 2007).

Los carbonilos son contaminantes atmosféricos que pueden ser producidos de forma primaria y secundaria. En la forma primaria se refiere a la emisión directa de estos compuestos por fuentes móviles y fijas, y de forma secundaria es través de reacciones secundarias que ocurren en la atmósfera.

Entre las principales fuentes primarias se tiene (USEPA, 1999):

- Emisiones biogénicas: los bosques son importantes emisores de algunos aldehídos. Algunos aldehídos olefínicos y aromáticos están presentes en algunos aceites esenciales de plantas y frutas. Sin embargo no se considera importante su contribución de carbonilos a la contaminación atmosférica de forma directa.
- Emisiones industriales: varios aldehídos son comercialmente manufacturados a través de reacciones de oxidación de hidrocarburos, hidroformulación de alquenos, deshidrogenación de alcoholes y reacciones de adición entre aldehídos y otros compuestos. Se utilizan principalmente como materia prima para la preparación de hules, papel, perfumes procesos de teñido, en la industria alimentaria y como intermediario en la síntesis orgánica de compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos carboxílicos, tintes y medicamentos.
- Emisiones móviles: las emisiones de la combustión de los motores de los vehículos se consideran como la principal fuente antropogénica, en particular de formaldehído que es el carbonilo más común presente en la atmósfera.

La principal fuente secundaria son las reacciones atmosféricas a través de complejos mecanismos de foto-oxidación que involucran compuestos orgánicos volátiles (COVs) y óxidos de nitrógeno. Tanto las emisiones biogénicas como las antropogénicas de hidrocarburos conllevan a la formación *in situ* de carbonilos (USEPA, 1999).

El mecanismo completo de foto-oxidación es muy complejo y no está del todo claro, sin embargo este se basa en el hecho de que cuando los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno están en la atmósfera y son irradiados por la luz solar, se perturba su equilibrio en el estado foto-estacionario. Este estado se define como el equilibrio entre dióxido de nitrógeno (NO₂), óxido nítrico (NO) y ozono (O₃). Este equilibrio se mantiene teóricamente hasta que compuestos orgánicos volátiles (entre ellos aldehídos

y cetonas) son introducidos en la atmósfera, ya que estos reaccionan con el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), generado en reacciones secundarias, y producen los radicales RO_2 que oxidan el NO a NO_2 destruyendo el estado foto-estacionario. Los carbonilos también reaccionan con el $\text{OH}\cdot$ produciendo más radicales RO_2 , lo cual lleva a los siguientes eventos:

- Acumulación de ozono.
- Oxidación de hidrocarburos a aldehídos y cetonas, lo cual continúa la producción radicales HO_2^* y OH^* (precursores del *smog* fotoquímico).

Debido a lo anterior, es importante monitorear la presencia de aldehídos y cetonas en el ambiente por su importante rol como generadores del *smog* fotoquímico y productores de radicales libres lo cual lleva a la generación de otros contaminantes secundarios.

Los compuestos carbonílicos son tóxicos y los efectos tóxicos más observados son irritación de la piel, ojos y membranas nasofarinjeales, además de irritación pulmonar. Sin embargo la razón más importante de su estudio es que algunos (como formaldehído y acroleína) se sospecha que presentan efectos cancerígenos y por lo tanto su presencia en el ambiente es de gran preocupación sobre la salud humana especialmente en ciudades altamente pobladas (Cerón et al., 2007; Baez et al., 1995). Varios estudios en animales indican que la exposición a altas concentraciones puede dañar los pulmones y otros órganos del cuerpo; además de olores desagradables. Adicionalmente los aldehídos pueden ocasionar daños a la vegetación (USEPA, 1999).

Para la medición de los compuestos carbonílicos, se construyó una caja en estructura de aluminio y con material acrílico oscuro para ser expuestas a la intemperie. En está, se colocó una bomba pequeña de vacío conectada a un sistema de restricción de flujo y mediante una manguera que sale fuera de la caja y se conecta al tubo de captura, el cual tiene un “denuder” acoplado. En la figura 4, se muestra un diagrama del equipo utilizado para la colección de las muestras de aire.

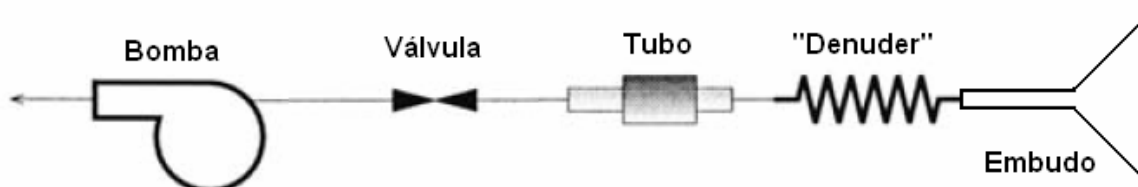


Figura 4. Diagrama del equipo de muestreo para carbonilos

Como sistema de restricción de flujo se utilizó una válvula de aguja para regular el flujo de muestreo a 1 litro por minuto. El “denuder” (figura 5) se fabricó utilizando un metro de tubería de cobre de un

cuarto de pulgada enrollado en forma de resorte con un diámetro de 3 pulgadas al cual se acoplaron uniones de bronce provistas de férulas de teflón para asegurar el tubo de muestreo.

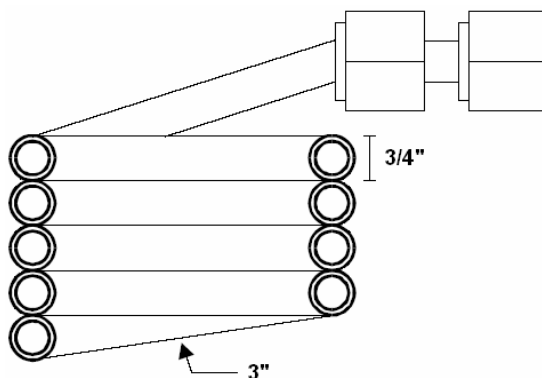


Figura 5. “Denuder” utilizado para los muestreos

El “denuder” fue impregnado en su interior con una disolución saturada de yoduro de potasio (KI). Para esto se hizo pasar la disolución saturada de KI a través del “denuder” y se dejó reposar durante una hora, luego se vació y se dejó secar con una corriente de nitrógeno de ultra alta pureza. Al “denuder” se le acopla en la entrada un cono plástico para evitar la entrada de agua durante las lluvias.

Para los muestreos se utilizaron tubos de vidrio sellados que contienen gel de sílice impregnado con 2,4-Dinitrofenilhidrazina, marca SKC (número de catálogo 226-119). Estos se mantienen en el congelador de la refrigeradora antes y después del muestreo. El tubo de muestreo se llevó al campo y se rompieron ambos extremos de este y se conectó al “denuder” y a la manguera de succión, respetando la dirección de flujo de aire ya indicada en el tubo. Antes de iniciar el muestreo, el tubo se cubrió con papel aluminio para bloquear el efecto de los rayos solares.

Posteriormente se encendió la bomba, se anotó el tiempo de inicio y se ajustó el flujo de muestreo utilizando la válvula de regulación y un calibrador de flujo primario marca Bios International, modelo DryCAL M. Se anotaron las condiciones iniciales de temperatura ambiente y presión atmosférica. Finalmente se ubicó el tubo en un punto elevado donde existe una buena circulación de aire.

Una vez transcurridas aproximadamente 24 horas de muestreo se visitó el sitio de muestreo para medir el flujo de muestreo final, apagar la bomba, anotar el tiempo y las condiciones ambientales finales. Se retiró el tubo, se le colocaron tapones plásticos a ambos lados, se envolvieron en papel aluminio y se etiquetaron. Al llegar al laboratorio se almacenaron en el congelador hasta un máximo de 30 días.

Tanto el procedimiento de muestreo como de análisis se basaron en los métodos estandarizados ASTM D5197-03 y USEPA TO11A. El sitio de muestreo seleccionado se ubico en el Centro Comercial La Ribera.

Una vez colectada la muestra, se quitó el tapón del extremo que corresponde a la entrada de flujo de aire del tubo de muestreo, y se rompió dicho extremo con mucho cuidado de tal manera que se pudiera acceder a su contenido.

Con una ganzúa se removió el tapón de fibra de vidrio y se vació el contenido en un vial de 5 ml con tapa con sello de teflón. Luego se removió el segundo tapón de fibra de vidrio y se vació el resto del contenido en el mismo vial.

Utilizando una micropipeta se adicionaron 3 ml de acetonitrilo calidad para cromatografía (marca Fisher, presentación "Optima"), se cerró el vial, se agitó vigorosamente y se dejó reposar 30 minutos en la oscuridad o cubierto con papel aluminio.

De cada vial se toma 1 ml del líquido supernatante a viales especiales para el cromatógrafo, los cuales cuentan con tapa con septum de silicón con teflón. Luego se colocan en el cromatógrafo permitiendo que estos se acondicionen a 20 °C.

Para el análisis de los compuestos se utilizó un cromatógrafo líquido marca DIONEX modelo ICS-3000 con las siguientes indicadas en la tabla VI.

Tabla VI. Descripción de los componentes del cromatógrafo ICS-3000.

Módulo	Características
Automuestreador	Modelo AS-1: con control de temperatura constante.
Compartimento para columnas	Modelo DC-1: con control de temperatura constante.
Bomba	Modelo DP-1: con gradiente para fase móvil.
Detector	Modelo VWD-1: ultravioleta/visible de un solo canal.
Columnas	Acclaim 120, Fase estacionaria C18 de 5 μ m y 120 Å. Dimensiones: 4,6x250 mm. Con precolumna.

El equipo se configuró bajo las condiciones señaladas en la tabla VII.

Tabla VII. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de carbonilos.

Flujo de fase móvil	1 ml/min		
Gradiente de fase móvil, con rampa lineal	Tiempo (min)	% Acetonitrilo	%Agua desionizada
	0	60	40
	21,4	75	25
	32,0	100	0
	33,0	60	40
	38	60	40
Gradiente forzado de temperatura de la columna	Tiempo (min)		Temperatura (°C)
	0		30,00
	11,7		20,00
	31,0		30,00
Temperatura del automuestreador	20,00 °C		
Volumen de inyección	25 µl		
Detector UV/VIS	360 nm		

El cromatógrafo se dejó acondicionando con la fase móvil al menos una hora, antes de iniciar el análisis, hasta que mostró una señal estable, posteriormente se cargaron las muestras y se corrió el programa del equipo (Chromaleon versión 6.80 SR6) para el análisis de los patrones de calibración y las muestras.

Para la preparación de la curva de calibración se utilizó una disolución madre certificada que contenía una mezcla de 15 derivados de aldehídos y cetonas de 15 mg/l, marca SUPELCO con número de catálogo 4M7285-U. Este contempla los siguientes compuestos: formaldehído, acetaldehído, acroleína, acetona, propionaldehído, crotonaldehído, butiraldehído, benzaldehído, isovaleraldehído, valeraldehído, o-tolualdehído, m-tolualdehído, p-tolualdehído, hexaldehído y 2,5-Dimetilbenzaldehído.

III. RESULTADOS DE MONITOREO AÑO 2009 :

3.1. Partículas PM₁₀:

El promedio y desviación estándar, tanto de la concentración de PM₁₀ como de sus principales constituyentes (iones inorgánicos y metales) analizados, para cada uno de los sitios de muestreo, se presentan en la tabla VIII.

Tabla VIII. Concentración promedio de PM₁₀ y sus principales constituyentes obtenidos en los sitios de muestreo ubicados en el cantón de Belén, año 2009

Concentración (µgm ⁻³)	BELEN			
	CCLR-BE	INT-BE	Promedio para Belén, 2009	Promedio para San José 2009
PM ₁₀	38 ± 12	51 ± 11	44	28
F ⁻	0,10 ± 0,04	0,11 ± 0,03	0,10	0,08
Cl ⁻	1,13 ± 0,53	1,19 ± 0,55	1,16	1,22
NO ₃ ⁻	0,85 ± 0,22	0,88 ± 0,26	0,86	0,92
PO ₄ ⁻³	0,42 ± 0,17	0,43 ± 0,14	0,42	0,52
SO ₄ ⁻²	3,2 ± 1,3	3,2 ± 0,9	3,2	3,0
NO ₂ ⁻	0,15 ± 0,04	0,15 ± 0,03	0,15	0,15
Metales (ngm⁻³)				
V	9,7 ± 6,1	10,1 ± 3,5	9,9	5,1
Pb	5,6 ± 7,0	4,7 ± 2,3	5,2	5,2
Cr	18 ± 28	11,0 ± 6,3	14	10,5
Cu	23 ± 43	86 ± 97	56,5	12,6
Ni	5,9 ± 4,6	3,0 ± 1,4	4,6	1,2
Mn	47 ± 50	49 ± 15	48	2,8
Al	424 ± 173	817 ± 386	620	176
Fe	426 ± 222	706 ± 326	566	336
Ca	252 ± 120	371 ± 127	312	213
Mg	111 ± 40	190 ± 63	141	78
Na	1113 ± 404	1488 ± 284	1300	595
K	199 ± 65	295 ± 145	247	136

El valor reportado con el signo ± corresponde a la desviación estándar de los datos

Para los sitios de muestreo, los iones predominantes resultaron ser el SO_4^{2-} y el Cl^- , seguidos del NO_3^- y PO_4^{3-} . En el caso de los metales pesados, el Na, Al y Fe, mostraron las concentraciones mayores en las partículas PM_{10} , mientras que el Ni y el Pb fueron las especies menos abundantes.

Al comparar el promedio de los valores de concentración de PM_{10} y su composición, para los dos sitios de monitoreo del cantón de Belén (tabla VIII), con los reportados para la ciudad de San José, se puede observar que no existe diferencia significativa a un nivel de confianza del 95% en la concentración de iones en las partículas, sin embargo no se puede manifestar lo mismo en cuanto a los niveles de PM_{10} y metales pesados en las mismas.

Para analizar el tipo de distribución que siguen los datos de las concentraciones de PM_{10} , iones inorgánicos y metales presentes en las partículas, obtenidas para los sitios de muestreo, se empleó la prueba de "Kolmogorov Smirnov". Para todos los sitios de muestreo, el valor crítico de Z resultó ser muy pequeño (menor a 0,05) por lo que la distribución de las muestras no es normal para todos los parámetros evaluados.

Si se estudia la variación estacional de la composición de las partículas PM_{10} (Tabla IX), la concentración de PM_{10} resulta ser ligeramente menor en época seca, lo anterior debido al hecho de que durante estos meses, la velocidad promedio de los vientos en el área metropolitana aumenta como producto del incremento de los vientos alisios procedentes del Mar Caribe, situación que causa un ascenso en el potencial de remoción de contaminantes en la zona de estudio.

Al observar la figura 6, se puede determinar que los meses con mayores niveles de partículas PM_{10} resultaron ser mayo, setiembre y octubre. Durante la época lluviosa, los vientos alisios disminuyen su intensidad, y permiten el ingreso al área metropolitana de brisas del Pacífico (responsables de la generación de lluvias), causando un descenso en la velocidad del viento cercano al 42% con respecto a la época seca, desfavoreciendo el transporte de contaminantes a otras regiones.

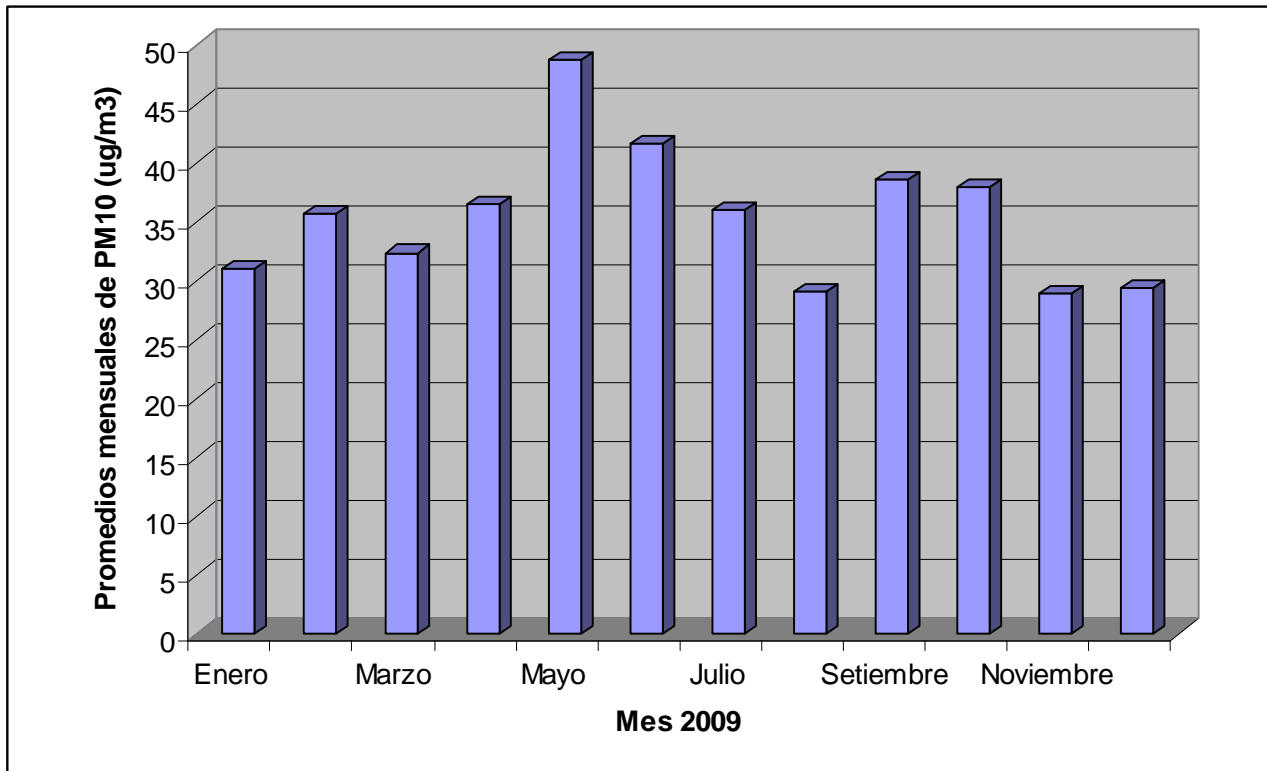


Figura 6. Comportamiento de los promedios mensuales de PM₁₀ registrados durante el año 2009, para el sitio de monitoreo ubicado en el Centro Comercial La Ribera.

Las especies químicas que tienen un origen que puede ser razonablemente atribuido al efecto del aerosol marino (Na y Cl), poseen una fuerte correlación positiva con la velocidad del viento ocurrida durante el muestreo, tal como se muestra en la tabla X. La concentración de estas especies disminuye al descender la velocidad de las corrientes de aire, responsables del arrastre de aerosol marino. Para la mayoría de las especies metálicas analizadas, el comportamiento es inverso debido a que al descender la velocidad de las masas de aire que ingresan al Área Metropolitana, disminuye la capacidad de remover los contaminantes generados en los principales centros urbanos del país.

Tabla IX. Concentración promedio de metales e iones inorgánicos presentes en las partículas PM₁₀ obtenidas, durante la época lluviosa (mayo-noviembre 2009) y seca (enero-abril 2009), para los sitios de monitoreo ubicados en el Cantón de Belén.

Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CCLR-BE	
	Época Seca	Época Lluviosa
PM ₁₀	31	38
Cl ⁻	1,53	1,02
NO ₃ ⁻	0,82	0,85
SO ₄ ²⁻	2,07	3,45
	Metales (ng/m ³)	
V	5,4	11,7
Pb	4,2	6,3
Cr	6,9	23,5
Ni	6,9	5,4
K	169	213
Na	1281	1034
Al	384	443
Fe	381	447

Tabla X. Coeficientes de correlación de Spearman existente entre las principales especies químicas presentes en las partículas PM₁₀ y las variables meteorológicas prevalecientes durante el muestreo.

IONES												
	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Na	K	Mg	Ca	VV	T	P	
VV	-0,73	0,64	0,31	-0,54	0,82	0,17	0,34	0,81	1,00			
T	0,24	-0,93	-0,48	0,12	-0,90	-0,57	-0,24	-0,74	-0,84	1,00		
P	0,85	-0,77	0,10	0,39	-0,69	-0,38	-0,12	-0,78	-0,79	0,82	1,00	
METALES PESADOS												
	PM ₁₀	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe	VV	T	P
VV	-0,79	-0,36	0,12	0,44	0,55	0,39	-0,12	-0,08	-0,21	1,00		
T	0,23	0,45	0,21	-0,38	-0,31	0,50	0,62	0,27	0,44	-0,84	1,00	
P	0,87	0,77	0,55	-0,11	0,44	0,73	0,83	0,72	0,79	-0,79	0,82	1,00

VV: Velocidad del viento, T: Temperatura, P: Precipitación. Los números en negrillas representan correlaciones significativas a $p < 0,05$, $N = 25$.

La relación de masa entre $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ ha sido utilizada como un indicador de la importancia relativa de fuentes móviles versus fuentes estacionarias en el origen tanto del N como del S presente en la atmósfera (Arimoto et al., 1996; Yao et al., 2002). Arimoto et al. (1996) describen que un valor de la relación $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ mayor a uno, evidencia la predominancia de las fuentes móviles sobre las estacionarias. Dichos autores, estiman que la relación de las emisiones de $\text{NO}_x / \text{SO}_x$, para motores de diesel es de 8:1, 13:1 para motores de gasolina y 1:3 para sistemas de combustión que operan con búnker. Si se considera que el contenido de azufre en el búnker, que se expende en Costa Rica (combustible utilizado en las calderas industriales), es de 1,0% es razonable utilizar el SO_4^{2-} como un indicador de emisiones de fuentes fijas y el NO_3^- para fuentes móviles. Para los sitios de muestreo se presentaron relaciones de $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$, presente en las partículas colectadas, comprendidas entre 0,20 y 0,31. Lo anterior se puede deber a la disminución de las emisiones de NO_x como producto del programa de revisión técnica vehicular del país así como al programa de mejoramiento de la calidad de los combustibles ejecutado por la Refinadora Costarricense de Petróleo.

Tal como se mencionó anteriormente, el patrón de vientos predominantes en el Área Metropolitana de Costa Rica favorece el transporte de masas de aire desde los océanos hasta la meseta central, debido a lo anterior es sumamente importante estimar el aporte del aerosol marino a la composición química de las partículas. Para ello, es necesario calcular la fracción de los distintos componentes inorgánicos influenciados por este. Especies como SO_4^{2-} , K, Mg y Ca tienen fuentes tanto marinas como continentales. Basado en la relación de masa de estos con respecto al Na, el componente debido al aerosol marino se puede calcular mediante la siguiente ecuación (Duce et al., 1983):

$$[X]_{\text{nam}} = M_x - [X / \text{Na}]_{\text{am}} M_{\text{Na}} \quad (6)$$

donde la expresión $[X / Na]_{am}$ denota la relación de masa del ion X con respecto al Na^+ en el agua de mar, M_x y M_{Na} la concentración del ion X y del Na^+ en las partículas PM_{10} . De acuerdo con Berg y Winchester (1978), la relación de masa de las siguientes especies: SO_4^{2-} , K, Mg y Ca con respecto al Na en agua de mar es de 0,25, 0,037, 0,12 y 0,038 respectivamente. 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 $[X]_{nam}$. La figura 7 muestra la distribución, tanto de la fracción debida al aerosol marino como la atribuida a otras fuentes. Si se analiza el caso del SO_4^{2-} , se puede apreciar que aproximadamente el 89% 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 94% 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.

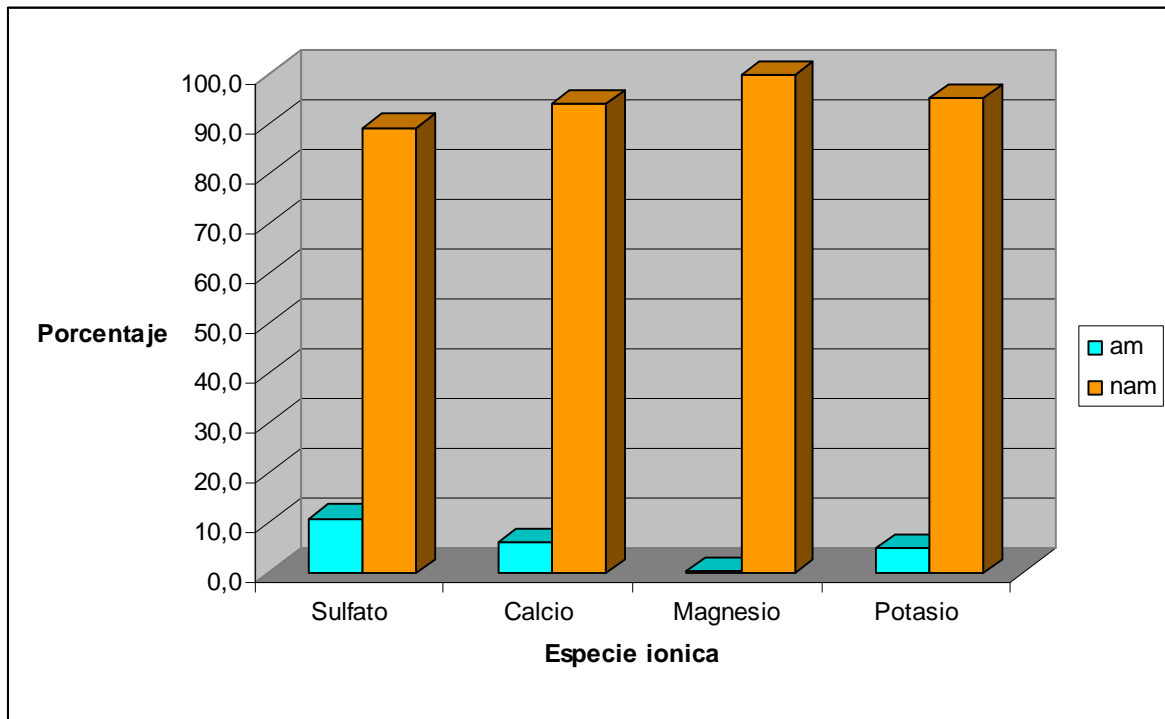


Figura 7. Contribución del aerosol marino a la composición química de las partículas colectadas en el cantón de Belén, 2009.

am: aerosol marino

nam: no proveniente del aerosol marino

Las relaciones elementales en muestras de aerosoles pueden proporcionar información importante para entender su posible origen. De esta forma, los factores de enriquecimiento de los elementos presentes en esta matriz, con respecto a la concentración existente en el material crustal, se suelen calcular con el fin de

identificar las posibles fuentes y la contribución de las emisiones antropogénicas a los niveles de metales en las partículas PM₁₀ (Duce et al., 1975; Zoller et al., 1974). Si el valor del factor de enriquecimiento es cercano a la unidad, el elemento presenta un origen predominantemente crustal. Sin embargo, debido a las diferencias existentes entre la composición crustal en las distintas regiones del planeta, los valores de factor de enriquecimiento comprendidos entre 1-10, se consideran de origen natural.

Elementos como el Al, Si, Ti, Fe se usan comúnmente como elemento de referencia para el cálculo de los factores, debido a que son muy abundantes en el material crustal y no son significativamente afectados por la contaminación. En el presente estudio, para estimar dichos factores se utilizó como referencia el Fe y la concentración crustal continental superior se tomó de Taylor y McLennan (1985).

El factor de enriquecimiento de un elemento FE en una muestra de aerosol, se define como:

$$FE = (E/R)_{\text{Aire}} / (E/R)_{\text{suelo}} \quad (7)$$

donde R es el elemento de referencia.

Los valores de factores de enriquecimiento calculados a partir de los datos de concentración de metales, presentes en las partículas colectadas en la ciudad de San José, se muestran en la tabla XI y siguen la siguiente secuencia: Cu > Pb > Cr > V > Ni > Mn > Al .

Tabla XI. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en los sitios de muestreo de partículas PM₁₀ ubicados en el cantón de Belén

Sitio de muestreo	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al
CCLR-BE	10,8	44	11,5	59,4	8,4	5,4	0,6
INT-BE	6,8	22	10,5	135	2,5	3,4	0,7

El Pb, Cr y Cu presentan valores de FE en el rango de 10-1000 lo que indica que la concentración de estos elementos en las partículas es enriquecida por fuentes que no son de origen crustal tales como: combustión de hidrocarburos fósiles, tráfico vehicular, emisiones de industrias metalmeccánicas, etc. Para el resto de los metales, los FE resultaron ser pequeños, situación que pudiera deberse a que la composición media de los suelos en Costa Rica fuese diferente a la media universal utilizada para el cálculo de los factores, por lo que no se puede descartar la contribución antropogénica.

3.2. Dióxido de Nitrógeno:

En la tabla XII se presentan el promedio anual y la desviación estándar de las concentraciones de NO₂ obtenidas para cada uno de los sitios de muestreo localizados en el cantón de Belén. Tal como se puede

notar al menos dos sitios en Belén presentan valores mayores a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que corresponde a la norma anual establecida por la Organización Mundial de la Salud para este contaminante. Es importante aclarar, que dichos sitios se encuentran localizados en los principales accesos al cantón, además de constituir unas de las vías con mayor flujo vehicular en Belén.

Al estudiar la variación estacional de los niveles de dióxido de nitrógeno en los sitios de muestreo (figura 8) se puede observar que se presenta un comportamiento similar al caso de las partículas, en donde las concentraciones menores se producen en la época seca debido a una mayor capacidad de remoción provocada por la presencia, en el área metropolitana del país, de los vientos alisios provenientes del Mar Caribe.

Tabla XII. Concentraciones promedio anuales de NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en los sitios de muestreo ubicados en el cantón de Belén, Costa Rica.

Sitio de Muestreo	Año 2009
1	32 (9)
2	18 (5)
3	41 (6)
4	26 (3)
5	25 (8)
6	17 (6)
7	26 (5)
8	41 (5)
9	18 (7)
10	36 (9)
11	25 (7)

El dato colocado entre paréntesis representa la desviación estándar del promedio

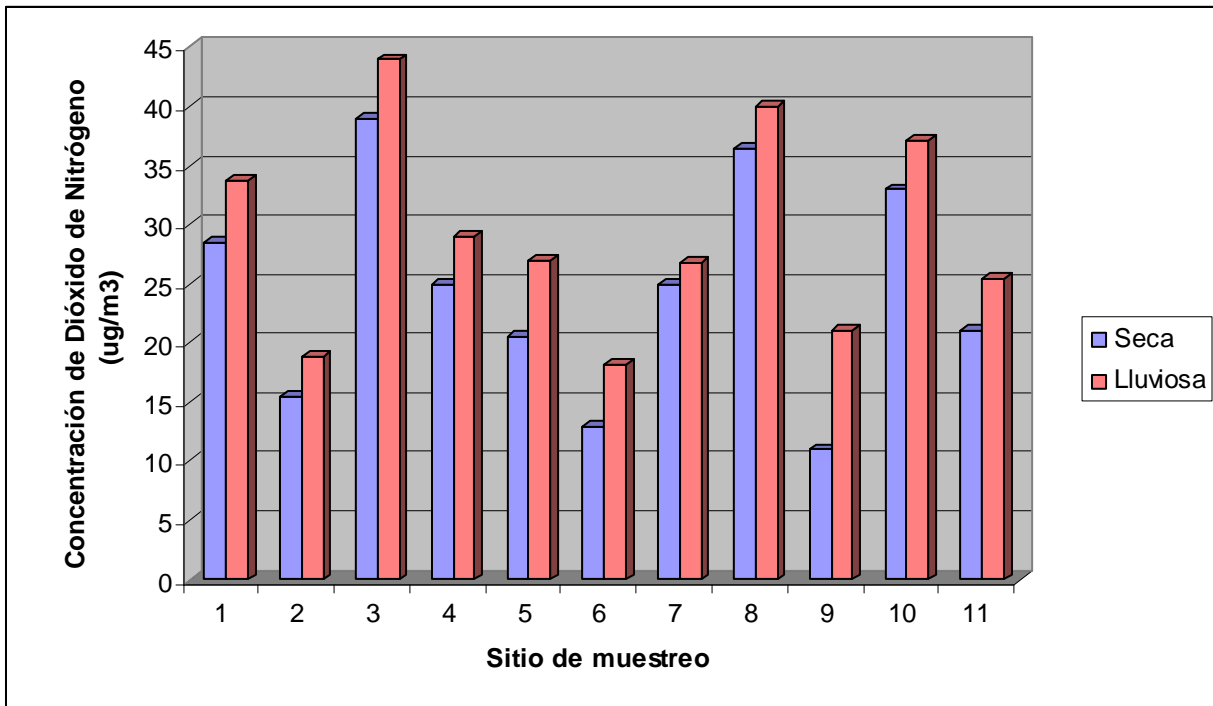


Figura 8. Variación estacional de los niveles de dióxido de nitrógeno presentes en los 11 sitios de muestreo ubicados en el cantón de Belén, año 2009.

3.3. Carbonilos

En la tabla XIII, se presentan los valores promedio y desviación estándar de los principales carbonilos analizados en el cantón de Belén.

Tabla XIII. Resumen de los resultados de la concentración de aldehídos y cetonas en aire ambiente para Belén.

	Concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
	Formaldehído	Acetaldehído	Acroleína	Acetona	Propionaldehído	Crotonaldehído	Butiraldehído
Media	1,56	6,79	0,10	7,77	0,11	0,06	0,08
Max	2,07	17,28	0,15	27,28	0,25	0,13	0,13
Min	1,02	0,50	0,07	0,12	0,04	0,02	0,05
S	0,32	4,70	0,04	8,05	0,05	0,04	0,02

	Concentración (μgm^{-3})						
	Benzaldehído	Isovaleraldehído	Valeraldehído	o-Tolualdehído	m-Tolualdehído	p-Tolualdehído	Hexaldehído
Media	0,12	0,06	0,08	nd	0,09	0,05	0,10
Max	0,18	0,20	0,13	-	0,14	0,08	0,19
Min	0,06	0,00	0,04	-	0,04	0,02	0,07
s	0,03	0,06	0,03	-	0,03	0,02	0,03

Tal como se puede observar en la tabla XIII, el formaldehído, el acetaldehído y la acetona resultaron ser las especies de mayor concentración. La relación formaldehído/ acetaldehído se utiliza para comparar los resultados de mediciones de carbonilos en distintas localidades (Báez et al, 1995). En ambientes rurales, los valores para esta relación van desde 1 hasta 10. Los valores de este cociente pueden reflejar la participación local de hidrocarburos reactivos naturales, cuya oxidación permite una mayor generación de formaldehído en comparación con el acetaldehído o la influencia de otras importantes fuentes de formaldehído como la combustión de madera (Céron et al., 2007).

Por otra parte, en sitios urbanos, varios autores reportan valores entre 0,22 y 2,6 para este cociente (Báez et al., 1995). El valor obtenido en las muestras analizadas para el cantón de Belén, corresponde a 0,23 sugiriendo que la participación local de hidrocarburos antropogénicos es importante en la generación de aldehídos en el sitio de muestreo.

La relación acetaldehído/propionaldehído ha sido propuesta como otro indicador del origen antropogénico de los aldehídos encontrados en muestras de aire ambiente, ya que el propionaldehído está asociado únicamente a fuentes antropogénicas (Greenberg, J.P. et al., 2007). El valor de este cociente para el cantón de Belén corresponde a 61,7. Dicho valor coincide con los reportados para centros urbanos con nivel medio de contaminación.

CONCLUSIONES:

Tal como se ha mencionado en informes anteriores, las concentraciones de algunos contaminantes criterio del aire (PM_{10} y NO_2) registrados en el cantón de Belén no superan las normas establecidas para 24 horas (exposición aguda) sin embargo, en algunos casos, presentan valores mayores al ser comparados con los límites máximos declarados en el decreto 30221-SALUD para un período de un año. Lo anterior evidencia, la necesidad de desarrollar políticas tendientes a abatir de forma gradual y sostenida la contaminación atmosférica en Belén con el fin de proteger a los habitantes de la región de una exposición crónica sostenida a diversos contaminantes del aire.

En el caso de la concentración de metales en partículas PM_{10} , llama la atención el hecho de que especies como V, Cu y Cr presentan concentraciones mayores a las registradas para la Ciudad de San José, lo que podría evidenciar una mayor contribución antropogénica a los niveles de estas especies. La hipótesis anterior se refuerza al comparar los factores de enriquecimiento obtenido para ambos sitios, en donde el CCLR-BE presenta valores para Cu y Cr que son 80 y 50% mayores, respectivamente.

Se pudo evidenciar a partir de los resultados obtenidos, al estudiar las variaciones estacionales de los contaminantes monitoreados, que los niveles más bajos se presentan en época seca debido al incremento de la velocidad promedio del viento en el área metropolitana del país, generada por los vientos alisios provenientes del Mar Caribe.

Es recomendable generar políticas públicas tendientes a mejorar la vialidad en los sitios del cantón que persisten con valores de NO_2 que superan la norma anual de la Organización Mundial de la Salud y permitir una mayor sostenibilidad del crecimiento urbano sin causar deterioro a la salud de sus habitantes, favoreciendo el uso de transporte público sobre los vehículos individuales.

BIBLIOGRAFIA:

Arimoto, R., Duce, R.A., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Talbot, R., Cullen, J.D., Tomza, U. Lewis, N.F., Ray, B.J., 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A. *Journal of Geophysical Research* 101, 2011–2023.

Baez, A.P.; Belmont, R.; Padilla H. 1995. *Environmental Pollution* 89 : 163-172.

Berg Jr., W.W., Winchester, J.W., 1978. Aerosol chemistry of marine atmosphere. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), *Chemical Oceanography* 7. Academic Press, London, pp. 173–231.

Cerón, R.M.; Cerón, J.G.; Muriel, M. 2007. *Atmospheric Environment* 41: 63-72.

Duce, R.A., Hoffman, G.L., Zoller, W.H., 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: Pollution or natural. *Science* 187, 59–61.

Duce, R.A., Arimoto, R., Ray, B.J., Unni, C.K., Harder, P.J., 1983. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll 1, concentrations, sources and temporal variability. *Journal of Geophysical Research* 88, 5321–5342.

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

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.

Greenberg, J.P. et al. 2007. *Atmospheric Environment* 41: 790-801.

Heicklen, J. 1976. *Atmospheric Chemistry*. Academic Press, New York.

Igawa, M.; Matsumoto, K.; Kawai, S. 2005. *Atmospheric Environment* 39: 7321-7327.

Mu, Y.; Pang, X. 2006. *Atmospheric Environment* 40: 6313-6320

Nitta, H., Sato, T., Nakai, S., Maeda, K., Aoki, S., Ono, M., 1993. Respiratory health associated with exposure to automobile exhaust. 1. Results of cross-sectional studies in 1979, 1982, and 1983. *Archives of Environmental Health* 48, 53–58.

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

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, UK.

Tucker, M.E. 1991. *Sedimentary petrology*. Backwell Science. 260 pp. United States Environmental Protection Agency, (USEPA), 1997. Technology Transfer Network OAR Policy and Guidance Website. <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfm/pmhealth.html> 1997.

United States Environmental Protection Agency, (USEPA), 1997. Technology Transfer Network OAR Policy and Guidance Website. <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfm/pmhealth.html> 1997.

Center for Environmental Research Information. "Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]". United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1999.

Van Vliet, P., Knape, M., de Hartog, J., Janssen, N., Harssema, H., Brunekreef, B., 1997. Motor vehicle exhaust and chronic respiratory symptoms in children living near freeways. *Environmental Research* 74, 122–132.

Warneck, P. 1988. *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, Inc. San Diego.

Wayne, R.P. 1994. *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford

Wood, J.M., Goldberg, E.D. 1988. Impact of metals on the biosphere in: *Global Chemical Cycles and their alteration by man: Dahlem Workshop*. 137-153.

Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment* 36, 4223–4234.

Zoller, W.H., Gordon, R.A., Duce, R.A., 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science* 183, 198–200.