

PRIMER INFORME



2008

CALIDAD DEL AIRE DEL ÁREA METROPOLITANA DE COSTA RICA



Primer Informe de Calidad del Aire del Área Metropolitana de Costa Rica: 2008

DIRECTORIO

Dra. María Luisa Ávila Agüero

Ministra de Salud

Ing. Jorge Rodríguez

Ministro de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones

Dra. Karla González

Ministra de Obras Públicas y Transportes

Dr. Olman Segura Bonilla

Rector Universidad Nacional

Ing. Johny Araya Monge

Alcalde Municipalidad de San José

Ing. Horacio Alvarado Bogantes

Alcalde Municipalidad de Belén

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

MSc. Jorge Herrera Murillo

Licda. Susana Rodríguez Román

BSc. José Félix Rojas Marín

PRESENTACIÓN

La contaminación atmosférica se define como la presencia en el aire de toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, altere o modifique su composición y condición natural (INE, 2000). De acuerdo con las leyes físicas, la contaminación se puede asimilar, transformar o eliminar, de tal modo que los sistemas permanecen en equilibrio. Sin embargo, en muchos casos las emisiones de grandes cantidades de sustancias a la atmósfera han rebasado la capacidad de equilibrio de este sistema, ocasionando con ello la alteración del ambiente natural (Kathryn et al; 2004).

Costa Rica a pesar de ser un país pequeño, con tan sólo 51 100 km², no se escapa de padecer problemas de contaminación del aire concentrados principalmente en el Área Metropolitana, región que se caracteriza por ser una meseta de aproximadamente 2700 km² y un promedio de altitud de 1100 m sobre el nivel del mar, que forma parte del sistema montañoso que atraviesa el país de noroeste a sureste. Esta región se encuentra conformada por la integración de cuatro ciudades (Alajuela, Heredia, Cartago y San José) y numerosos centros de población más pequeños que hasta hace unos años constituían islas en medio de zonas de cultivos, pero que actualmente debido al patrón de crecimiento observado por la región, se han ido consolidando en un sólo centro urbano junto a las ciudades.

El Área Metropolitana de Costa Rica concentra el 75% de la flota vehicular (aproximadamente 734 200 unidades), 80% de la industria nacional y el 60% de la población del país (2 580 000 habitantes), según datos del último censo de población realizado en el año 2000 (INEC, 2000), transformándose desde hace varios años en el centro de mayor jerarquía en el sistema urbano costarricense. Esta concentración importante de actividades comerciales e industriales en un área geográfica tan pequeña, caracterizada por un patrón de crecimiento urbano histórico, de forma radial, el cual genera nuevas áreas en adición a las que ya gravitan sobre las infraestructuras urbanas existentes, ha hecho cada día más deficiente la operación de las ciudades que conforman esta región, causando un deterioro considerable en la calidad del aire que se respira y exponiendo a sus habitantes a concentraciones promedio anuales de partículas PM₁₀ que van desde 41 a 58 µg/m³ (Herrera y Rodríguez, 2007).

Ante este panorama y con el fin de generar una acción interventora eficiente, se firma en Casa Presidencial en el mes de octubre de 2008, un convenio de cooperación entre la Universidad Nacional, el Ministerio de Salud, Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones y la Municipalidad de San José con el fin de ejecutar el “**Plan Nacional para mejorar la calidad del aire del Gran Área Metropolitana**”. Este plan tiene como propósito general proteger la salud de la población que habita la zona metropolitana del país, abatiendo para ello de manera gradual y permanente los niveles de contaminación atmosférica, esperando que los beneficios repercutan en otros puntos del territorio nacional, a los cuales se planifica incorporar gradualmente en el Plan. Se fundamenta y organiza a partir del desarrollo de un nuevo marco conceptual que aborda el problema de la contaminación atmosférica con un enfoque sistémico e integrador, y que aprovecha el conocimiento que se tiene hasta ahora de los problemas ambientales, de las tecnologías relevantes y de las experiencias propias e internacionales. Asimismo, ha sido concebido para un horizonte que de acuerdo a los estándares conocidos permita ir resolviendo, de manera realista, el complejo problema de la contaminación atmosférica desde sus causas.

Dentro de este plan un área estratégica de gran importancia constituye el desarrollo y fortalecimiento de un sistema de información confiable para la toma de decisiones, razón por la cual el mantenimiento y consolidación de la red de monitoreo de calidad del aire del Gran Área Metropolitana es uno de los principales retos, como medio generador de los indicadores de gestión, que permitirán evaluar el grado de acierto o fracaso de las medidas implementadas para controlar la contaminación del aire.

En este documento se presentan los resultados correspondientes al año 2008 y un análisis de las tendencias históricas de los contaminantes medidos en los últimos cinco años, el cual representa un insumo de suma importancia para todos los actores que participan de forma activa para alcanzar con éxito los objetivos del Plan para Mejorar la Calidad del Aire del Gran Área Metropolitana y para todas aquellas instituciones y organizaciones que desarrollan roles importantes en materia de gestión ambiental y que están llamadas moralmente a contribuir al desarrollo sostenible de nuestro país.

MSc. Jorge Herrera Murillo
Licda. Susana Rodríguez Román
BSc. José Félix Rojas Marín

INDICE

MONITOREO DE CALIDAD DEL AIRE.....	9
NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE	9
CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA ACTUAL DE MONITOREO DE CALIDAD DEL AIRE DEL ÁREA METROPOLITANA DE COSTA RICA.....	11
PARTICULAS PM₁₀	14
ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS.....	19
DIOXIDO DE NITROGENO NO₂	23
PREPARACIÓN DE LOS MUESTREADORES PASIVOS	25
ANÁLISIS DEL CONTAMINANTE COLECTADO EN LOS TUBOS PASIVOS.....	26
SELECCIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO	26
RESULTADOS DEL MONITOREO DE CALIDAD DEL AIRE DEL ÁREA METROPOLITANA: 2008	29
NIVELES DE PM₁₀ Y COMPOSICIÓN QUÍMICA	29
Formas químicas de las principales especies iónicas presentes en las partículas PM10:.....	33
Fracción de componentes iónicos en las partículas PM10 debida a la contribución del aerosol marino:	36
Variación espacial de la acidez de los aerosoles:.....	38
Factores de enriquecimiento:.....	38
Tendencias en los niveles de PM10 para la Ciudad de San José:	40
DIÓXIDO DE NITRÓGENO: ANÁLISIS DE TENDENCIAS.....	45
LOGROS Y RETOS DEL PROCESO DE PLANIFICACIÓN Y GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE	51
CONCLUSIONES.....	53
BIBLIOGRAFIA	54

LISTA DE ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS

A: Sección frontal del dispositivo de captación

Al: aluminio

As: arsénico

C: Concentración ambiental media del contaminante

Ca²⁺: catión calcio

CaSO₄: sulfato de calcio

CD: coeficiente de divergencia

Cl⁻: anión cloruro

Cn: Concentración

CO: Monóxido de carbono

Co: cobalto

Cr: cromo

Cu: cobre

D: Coeficiente de difusión del contaminante

dp: diámetro de partícula

ECA: Ente Costarricense de Acreditación

FE: factor de enriquecimiento de un elemento E en una muestra de aerosol

Fe: hierro

Hg: mercurio

HNO₃: ácido nítrico

HSM: hidrocarburos sin metano

INE: Instituto Nacional de Ecología

INEC: Instituto Nacional de Estadística y Censos

J: índice de disponibilidad de amonio

j: sitio de muestreo

K: constante, tal que $K = L/A$

k: sitio de muestreo

K^+ : catión potasio

KCl: cloruro de potasio

L: Longitud del espacio interno de difusión

M: Masa de contaminante captada

Mg^{2+} : catión magnesio

MINAET: Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones

$mlmin^{-1}$: mililitros por minuto

Mn: manganeso

M_{Na} : concentración del ion Na^+ en las partículas PM_{10}

MOPT: Ministerio de Obras Públicas y Transportes

MS: Ministerio de Salud

MSJ: Municipalidad de San José

M_x : concentración del ion X en las partículas PM_{10}

n: tamaño de muestra aleatoria

Na^+ : catión sodio

NaCl: cloruro de sodio

Na_2CO_3 : bicarbonato de sodio

$NaNO_3$: nitrato de sodio

NH_4^+ : catión amonio

NH_4NO_3 : nitrato de amonio

Ni: níquel

NO: óxido nítrico

NO_2 : dióxido de nitrógeno

NO_x : óxidos de nitrógeno

NO_3^- : anión nitrato

N_2O : óxido nitroso

OMS: Organización Mundial de la Salud

P: valor de probabilidad

p: número de componentes químicos

Pb: plomo

PM₁₀: partículas menores a 10 micrómetros de diámetro

PM_{2.5}: partículas menores a 2.5 micrómetros de diámetro

ppb: partes por billón

ppm: partes por millón

PO₄³⁻: anión fosfato

PST: partículas suspendidas totales

R: elemento de referencia

Se: selenio

SO₂: dióxido de azufre

SO₄²⁻: anión sulfato

t = Tiempo de captación

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

V: vanadio

X_{ij}: promedio de concentración de una especie química i en un determinado sitio de muestreo j

[X]_{nam}: fracción originada por fuentes diferentes al aerosol marino

[X/Na]_{am}: relación de masa del ion X con respecto al Na⁺ en el agua de mar

µg/m³ ó µgm⁻³: microgramos por metro cúbico

µl: microlitros

µm: micrómetros

I. MONITOREO DE CALIDAD DEL AIRE

La contaminación del aire —a diferencia de otros problemas ambientales como la contaminación del suelo por sustancias tóxicas—, puede en muchos casos percibirse con facilidad, especialmente en los conglomerados urbanos. Sin embargo, más allá de ver el aire sucio, es necesario evaluar de manera cuantitativa su calidad, a través de la medición de los niveles en los que se presentan, tanto espacial como temporalmente, los contaminantes que tienen efectos sobre la salud. Los contaminantes atmosféricos más importantes que se monitorean comúnmente son: SO₂, CO, PST, PM₁₀, ozono y óxidos de nitrógeno (NO_x). Estos contaminantes son conocidos como contaminantes criterio, para los cuales existen normas de calidad del aire. La finalidad de las normas es proteger la salud humana (normas primarias), así como el bienestar del ser humano y los ecosistemas (normas secundarias). Los hidrocarburos sin metano (HSM) también son contaminantes atmosféricos importantes por sus potenciales efectos en la salud y por ser, junto con NO_x, los precursores del ozono (INE, 2000).

Al comparar estas mediciones con las normas nacionales e internacionales se puede determinar si la calidad del aire es satisfactoria o no, y en este último caso establecer programas de control acordes con la severidad del problema. El análisis de tendencias de la calidad del aire a lo largo de los años permite inferir si existe un problema de deterioro creciente o una mejoría paulatina para cada uno de los contaminantes estudiados. Estas tendencias constituyen sin duda el mejor indicador disponible para evaluar si una ciudad se aproxima o se aleja de lo que puede considerarse como *sustentable* en materia de calidad del aire.

1.1 NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE

En Costa Rica, existe 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, el cual contiene las normas nacionales de calidad del aire. Dichas normas de calidad del aire establecen las concentraciones máximas de contaminantes en el ambiente que no debieran sobrepasarse, para que pueda garantizarse que se protege adecuadamente la salud de la población, inclusive la de los grupos más susceptibles como los niños, los ancianos y las personas con enfermedades respiratorias crónicas, entre otros. Los niveles o concentraciones de los contaminantes en el aire, indicados en estas normas, se expresan en unidades como: partes por millón (ppm), partes por billón (ppb), o microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Estas normas fueron elaboradas por el Ministerio de Salud con la participación de representantes de la academia, de los sectores productivos y otras instituciones de gobierno. A continuación el cuadro I, presentan un resumen de las mismas.

Cuadro I. Valores normados para los contaminantes del aire en Costa Rica según decreto 30221-S.

Contaminante	Valores Límite		
	Exposición Aguda		Exposición Crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para la protección de la salud de la población susceptible)
Dióxido de Azufre (SO ₂)	365 µg/m ³ (24 horas)	Sin sobrepasar más de una vez al año	80 µg/m ³ (promedio anual)
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂)	400 µg/m ³ (1 hora)	Sin sobrepasar más de una vez al año	100 µg/m ³ (promedio anual)
Monóxido de Carbono (CO)	40 mg/m ³ (1 hora)	Sin sobrepasar más de una vez al año	10 mg / m ³ (promedio aritmético en 8 horas)
Partículas PM ₁₀	150 µg/m ³ (24 horas)	Sin sobrepasar más de una vez al año	50 µg/m ³ (promedio anual)
Ozono	160 µg/m ³ (1 hora)	Sin sobrepasar más de una vez al año	

En los países desarrollados las normas de calidad del aire se revisan periódicamente y los límites que se establecen para cada contaminante se basan en los análisis exhaustivos de la información existente sobre estudios epidemiológicos, toxicológicos y de exposición, tanto en animales como en seres humanos. A partir de dichos análisis se trata de determinar la relación dosis-respuesta, lo cual incluye la identificación del nivel más bajo de contaminación que es capaz de causar un impacto en la salud de algún grupo de la población. Por ejemplo, cuál es la concentración más baja de ozono que es capaz de producir una disminución (por pequeña que esta sea) en la capacidad respiratoria de individuos susceptibles como los asmáticos. Una vez identificado este límite, se incluye un margen de seguridad para proporcionar mayor certeza de que la inmensa mayoría de la población, si no es que toda, estará protegida si no se rebasa el límite de contaminación así establecido.

Desafortunadamente, en nuestro país no existen los recursos ni la infraestructura suficiente para realizar todos los estudios epidemiológicos, toxicológicos y de exposición necesarios para fundamentar el establecimiento de estándares de calidad del aire. Por ello, las normas de calidad del aire aplicables en Costa Rica han tenido como base fundamental la revisión de normas establecidas por la Organización Mundial de la Salud o por los Estados Unidos de América, país donde se genera la mayoría del conocimiento sobre estos temas.

Si bien adoptar en Costa Rica estándares que se han desarrollado con base en el estudio de poblaciones muy diferentes a la nuestra tiene algunos inconvenientes (como el supuesto implícito de que factores como los nutricionales, de susceptibilidad y otros son similares), permite establecer límites de contaminación razonables que sirven como guía para la evaluación objetiva de la calidad del aire en nuestras ciudades y para el desarrollo de programas de control.

Algunas de las tendencias más recientes a nivel internacional apuntan hacia el establecimiento de estándares para la medición de partículas menores a 2.5 micrómetros de diámetro ($PM_{2.5}$), como lo hizo la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) en 1997 (adoptando como estándares $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el promedio de 24 horas y $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el promedio anual). En Costa Rica, se iniciarán mediciones de este contaminante durante el año 2010, gracias a dos equipos adquiridos por la Universidad Nacional, con la esperanza de que pronto se cuente con información suficiente para el establecimiento de una norma nacional.

1.2 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA ACTUAL DE MONITOREO DE CALIDAD DEL AIRE DEL ÁREA METROPOLITANA DE COSTA RICA

Los contaminantes generados en las ciudades de San José, Heredia y 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, el Ministerio de Salud, Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones, la Municipalidad de San José 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 estas ciudades. Las estaciones fijas de monitoreo, están localizadas de acuerdo a los criterios establecidos en el Decreto 30221-SALUD **“Reglamento sobre Inmisión de Contaminantes Atmosféricos** 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 económica 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 PM₁₀, así como el monitoreo de la composición química de la precipitación total, la cual se define como la suma de la precipitación húmeda más las partículas secas que se sedimentan en un muestreo realizado con un colector ubicado al aire ambiente. En la práctica, sin embargo, esta suma puede ser afectada por la depositación simultánea de gases y partículas finas. Debido a esto, la precipitación total es a menudo definida, de forma operacional, como la precipitación total de material en un muestreador que se encuentra abierto de forma continua. A pesar de esta definición, el precipitado total colectado en el muestreador representa solo una parte de la precipitación de materiales en los ecosistemas (Slinn, 1982; Grünhage et al., 1988). La distribución de los sitios de monitoreo por contaminante, así como la frecuencia de recolección de las muestras se presentan en el cuadro II:

Cuadro II. Contaminantes del aire monitoreados actualmente en el Área Metropolitana

Contaminante	Cantidad de Estaciones	Frecuencia de Medición	Metodología Utilizada	Antigüedad de la estación
Precipitación Total	11 (05 San José, 2 Belén, 4 Heredia)	24 horas	Colector al aire libre/Absorción Atómica y Cromatografía	2007
Partículas PM₁₀	05 (02 San José, 02 Heredia y 01 Belén)	Muestreos de 24 horas (Tres veces por semana)	Muestreador de aire de alto volumen	San José: 2003 Heredia: 2005 Belén: 2006
Dióxido de Nitrógeno (NO₂)	35 (14 San José, 10 Heredia y 11 Belén)	Muestreo mensuales	Difusión pasiva	San José: 2003 Heredia: 2005 Belén: 2006
Aniones (cloruro,	05	Muestreos de	Muestreador de aire	San José: 2003

Contaminante	Cantidad de Estaciones	Frecuencia de Medición	Metodología Utilizada	Antigüedad de la estación
sulfato y nitrato) en partículas PM₁₀	(02 San José, 02 Heredia y 01 Belén)	24 horas (Tres veces por semana)	de alto volumen/ Cromatografía de Intercambio Iónico con supresión	Heredia: 2005 Belén: 2006
Metales pesados en partículas PM₁₀	05 (02 San José, 02 Heredia y 01 Belén)	Muestras de 24 horas (Una vez por semana)	Muestreador de aire de alto volumen/Absorción Atómica con horno de grafito	2007

II. 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 depositación 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 cinco sitios de monitoreo, representativos de zonas comerciales, industriales y residenciales, ubicados en los municipios de San José, Heredia y Belén. Los sitios determinados se caracterizan por ser categoría B (ver cuadro III) 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. En la figura 1 se muestra la distribución espacial de los sitios de muestreo.

Cuadro III. Descripción de los sitios de muestreo para la colección de partículas PM_{10} en el Área Metropolitana de Costa Rica.

	Provincia	Cantón	Distrito	Localización	Descripción sitio
1	San José	Central	Catedral	Instalaciones de la Catedral Metropolitana de la Ciudad de San José	-Zona Comercial de alto flujo vehicular. -6,75 m de la calle y 3 m sobre el nivel del suelo
2	San José	Central	Hospital	Edificio de la Junta de Educación de San José	-Transición entre zona comercial y residencial - 8 m de la carretera y 2,5 m sobre el nivel del suelo.
3	Heredia	Central	Central	Balcón del Edificio de la Rectoría de la Universidad Nacional	-Zona Comercial de alto flujo vehicular -5,5 m de la carretera y 6 m sobre el nivel del suelo
4	Heredia	Central	Central	Edificio de la Gobernación de Heredia	-Transición entre zona comercial y residencial -7 m de la carretera y 5,5 m sobre el nivel del suelo
5	Heredia	Belén	San Antonio	Azotea del Centro Comercial La Ribera	-Zona Industrial, salida de vientos de la GAM -6 m de la carretera y 5 m sobre el nivel del suelo.

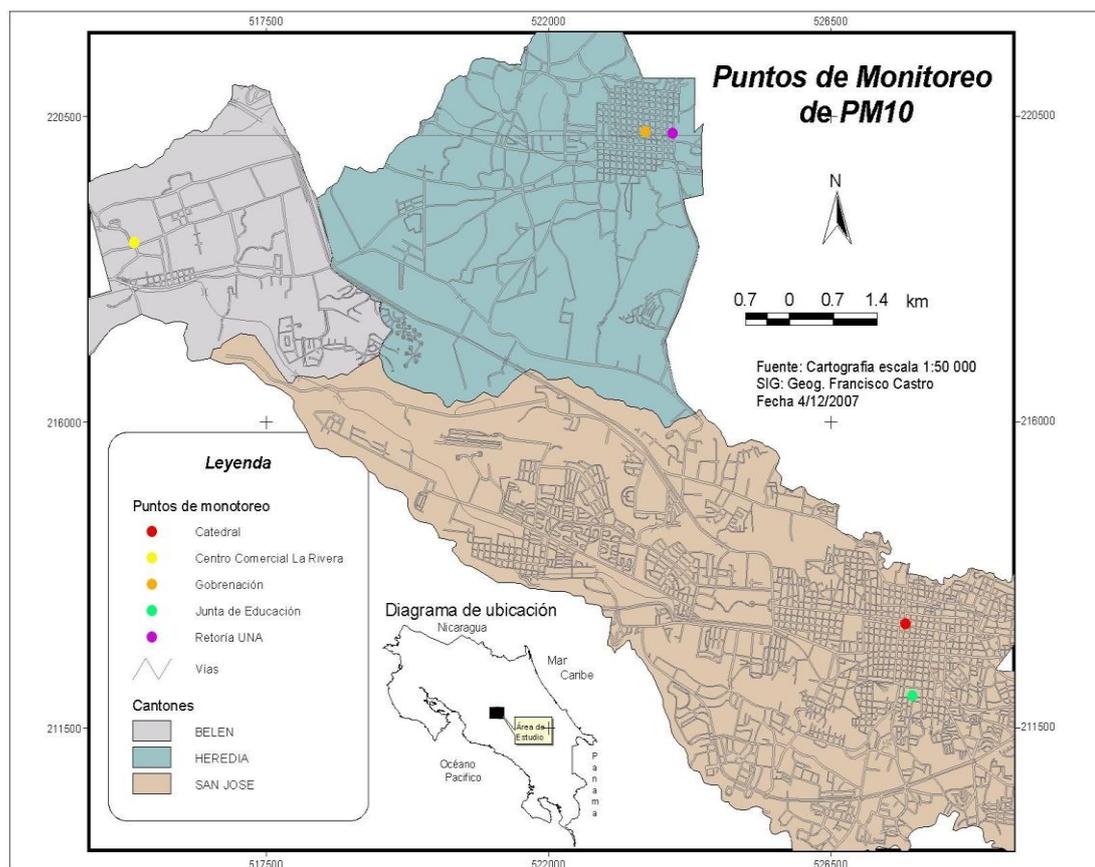


Figura 1. Distribución geográfica de los cinco sitios de muestreo de partículas PM₁₀ en el Gran Área Metropolitana de Costa Rica

Para la colección de las muestras se utilizaron cinco 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) h, a través de la abertura circular ubicada en la parte superior del cabezal (ver figura 2). Una vez dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de nueve boquillas impactadoras a una velocidad de $(1,13 \pm 10\%) \text{ m}^3\text{min}^{-1}$ para después ser dirigido hacia la superficie de impactación. Debido a su momento, aquellas partículas que poseen diámetros aerodinámicos mayores a $10 \mu\text{m}$ 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.

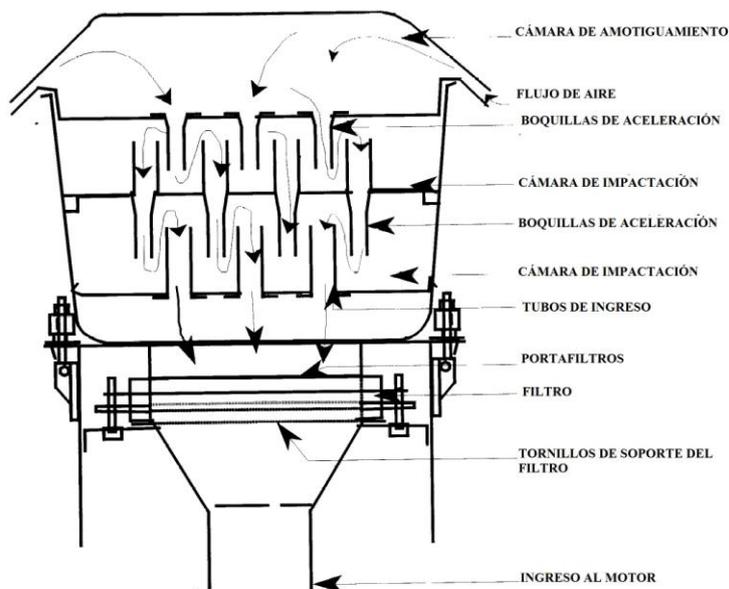


Figura 2. Esquema de un muestreador de aire de alto volumen empleado en la colección de partículas PM_{10} .

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.

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). El número total de muestras colectadas asciende a 528 para el análisis de iones y 186 para metales durante el año 2008.

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.

2.1 ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS:

a. 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 el cuadro IV.

Cuadro IV. 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 CS1 2A Tamaño de partícula: 9 µm (2 x 250 mm)
Supresor Electrolítico	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 mlmin ⁻¹	0,25 mlmin ⁻¹

	Aniones	Cationes
Temperatura de columna	30°C	30°C

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⁻¹ para aniones y de 0,10 a 8 mg^l⁻¹ para cationes, a partir de las siguientes disoluciones comerciales certificadas de 1000 mg^l⁻¹: SO₄²⁻ (marca Lab Chem Inc, Lote 4181-15), NO₃⁻ (marca Lab Chem Inc, Lote 4223-11), Cl⁻ (marca Lab Chem Inc, Lote 4118-01), PO₄³⁻ (marca Certipur MERCK, Lote OC473842), Ca²⁺ (marca Certipur MERCK, Lote OC486889), Mg²⁺ (marca Certipur MERCK, Lote OC495698), K⁺ (marca Certipur MERCK, Lote OC403176), Na⁺ (marca Certipur MERCK, Lote OC482644) y NH₄⁺ (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.

b. Metales Pesados:

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.

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 el cuadro V.

Cuadro V. 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					
			(Etapas)					
			1	2	3	4*	5	Flujo de Ar
V	318,4	20	100	140	1100	2650	2600	250 mlmin ⁻¹ (1,2,3,5) 0 mlmin ⁻¹ (4)
Pb	283,3	20	100	140	700	1800	2600	250 mlmin ⁻¹ (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 mlmin ⁻¹ (4)
Cu	324,8	20	100	140	1000	2300	2600	250 mlmin ⁻¹ (1,2,3,5) 0 mlmin ⁻¹ (4)
Ni	232,0	20	100	140	1400	2500	2600	250 mlmin ⁻¹ (1,2,3,5) 0 mlmin ⁻¹ (4)
Mn	279,5	20	100	140	1400	2200	2600	250 mlmin ⁻¹ (1,2,3,5) 0 mlmin ⁻¹ (4)
Fe	248,3	20	100	140	1400	2400	2600	250 mlmin ⁻¹ (1,2,3,5) 0 mlmin ⁻¹ (4)
Al	309,3	20	100	140	1700	2500	2600	250 mlmin ⁻¹ (1,2,3,5) 0 mlmin ⁻¹ (4)

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⁻¹

para V, Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Al y de 5 a 30 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 HNO_3 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.

III. DIOXIDO DE NITROGENO 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 libres, nitroarenos, nitrosaminas)(Nitta et al., 1993, Pershagen et al., 1995). 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 (Brunekreef et al., 1997; 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 (Delfino, 2002).

Recientemente se ha descubierto un papel más importante del NO₂ sobre la salud humana de forma indirecta. El NO₂, junto con el ozono, es capaz de reaccionar con las proteínas presentes en el aire para alterar su estructura y conferir a estas la capacidad de provocar alergias o de potenciar el efecto alérgico de algunas proteínas ya por si 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 3, 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).

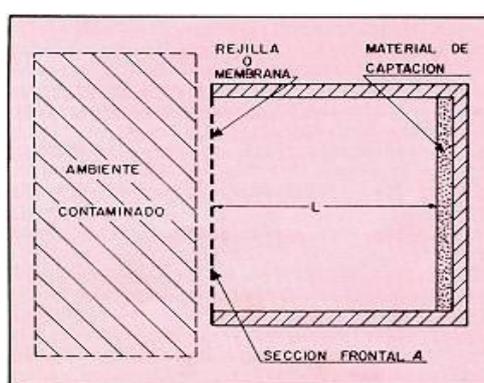


Figura 3. Esquema de un dispositivo de muestreo pasivo

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

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 (Palmes y Gunnison, 1973).

3.1 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 4). 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.

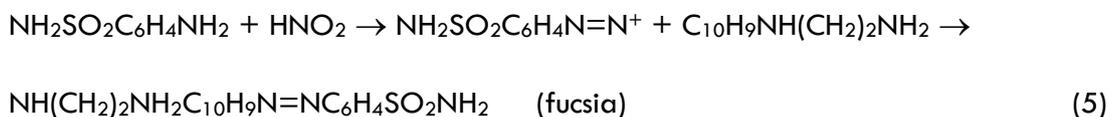


Figura 4. Esquema del colector pasivo para la determinación de dióxido de nitrógeno

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.

3.2 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- naftiletilendiamina + 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 $\mu\text{g}/\text{L}$) 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.

3.3 SELECCIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO

Para el monitoreo de los niveles de NO_2 en el Área Metropolitana se seleccionaron un total de 35 puntos de muestreo distribuidos de acuerdo como se indica en el cuadro VI. Las muestras se colectan en forma mensual.

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

Sitio	Provincia	Cantón	Tipo de punto	Ubicación Exacta
1	San José	Central	Comercial	Hospital San Juan de Dios, Paseo Colón
2	San José	Central	Comercial	Frente al costado norte de la Catedral Metropolitana, Avenida Segunda
3	San José	Central	Comercial	150 m norte de la Antigua Estación del Ferrocarril al Pacífico
4	San José	Central	Comercial	50 m este de la Estación de Servicio La Castellana, Avenida 10
5	San José	Central	Residencial	Avenida 26, calles 13 y 15, Barrio La Cruz
6	San José	Central	Residencial	200 m sur de la antigua fábrica Dos Pinos, Barrio Luján
7	San José	Central	Residencial	50 m sur y 100 este del edificio del Ministerio de Ambiente y Energía, Barrio Francisco Peralta
8	San José	Central	Comercial	Iglesia Santa Teresita, Barrio Aranjuez
9	San José	Central	Comercial	Costado sur del Tribunal Supremo de Elecciones de Costa Rica
10	San José	Central	Comercial	75 m este del edificio del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
11	San José	Central	Comercial	Frente al edificio de la Junta Administradora de Puertos de la Vertiente Atlántica
12	San José	Central	Residencial	150 m oeste de la Iglesia de Barrio México
13	San José	Central	Residencial	200 m sur del Parque Salvador, Barrio Pithaya
14	San José	Central	Industrial	Costado este de las instalaciones de la industria NUMAR, Barrio Cuba
15	Heredia	Central	Comercial	Frente al Automercado, carretera a Barba
16	Heredia	Central	Comercial	Frente al edificio de registro, UNA
17	Heredia	Central	Comercial	Frente al Mall Paseo de las Flores
18	Heredia	Central	Comercial	Costado norte del Mercado Central de Heredia
19	Heredia	Central	Comercial	Frente al Palacio de los Deportes
20	Heredia	Central	Residencial	Costado sur Iglesia de Mercedes Norte

Sitio	Provincia	Cantón	Tipo de punto	Ubicación Exacta
21	Heredia	Central	Residencial	Residencial La Lilliana
22	Heredia	Central	Residencial	Campus Benjamín Núñez UNA
23	Heredia	Central	Industrial	Frente a DHL en la Aurora
24	Heredia	Central	Comercial	Frente al Hipermás en San Francisco
25	Heredia	Belén	Comercial	Frente al Hotel Ramada Herradura
26	Heredia	Belén	Industrial	Frente a la Plaza de la Asunción
27	Heredia	Belén	Residencial	Residencial Cariari
28	Heredia	Belén	Industrial	Frente a la empresa Kimberly Clark
29	Heredia	Belén	Comercial	Costado norte de la Firestone
30	Heredia	Belén	Residencial	Frente al Hotel Marriot
31	Heredia	Belén	Residencial	Frente a la Iglesia Católica de La Ribera
32	Heredia	Belén	Comercial	Frente a la entrada del Parque Recreativo Ojo de Agua
33	Heredia	Belén	Comercial	Costado norte del Palacio Municipal de Belén
34	Heredia	Belén	Residencial	Frente al Polideportivo de Belén
35	Heredia	Belén	Comercial	Cruce de Radial a Santa Ana

IV. RESULTADOS DEL MONITOREO DE CALIDAD DEL AIRE DEL ÁREA METROPOLITANA: 2008

4.1. NIVELES DE PM₁₀ Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

La media, el valor máximo, el valor mínimo y la desviación estándar tanto de los datos válidos de concentración de partículas PM₁₀ como de los principales constituyentes analizados, para cada uno de los sitios de muestreo, se presentan en los cuadros VII y VIII. De acuerdo a los resultados obtenidos, únicamente el sitio de muestreo ubicado en la Rectoría de la Universidad Nacional en Heredia, presenta un valor promedio mayor al establecido como promedio anual para PM₁₀, 50 µg/m³, en el decreto 30221-S “Límites de Inmisión de Contaminantes Atmosféricos en Costa Rica”. Los promedios de concentración de partículas PM₁₀, para los meses de muestreo, resultaron ser mayores para los sitios ubicados en zonas de alto flujo vehicular e industrial (41-58 ug/m³) que para aquellos sitios de transición entre zonas comerciales y residenciales (30 -33 ug/m³).

Cuadro VII. Promedios de concentración de iones inorgánicos (µg/m³) encontrados en las partículas PM₁₀ colectadas en cinco sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2008.

CATEDRAL METROPOLITANA, SAN JOSE											
Datos	PM ₁₀	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Media	29	0,14	0,99	0,29	0,83	4,92	1,18	0,55	0,47	0,10	0,68
Valor Máx	37	0,47	3,91	0,98	2,08	12,36	3,24	3,09	4,47	0,43	3,21
Valor Mín	23	0,04	0,14	0,11	0,09	1,30	0,01	0,01	0,02	0,02	0,08
Desviación Estándar	5	0,07	0,64	0,15	0,57	2,33	0,58	0,57	0,53	0,06	0,51
JUNTA DE EDUCACION, SAN JOSE											
Media	26	0,09	0,59	0,15	0,64	2,84	0,77	0,36	0,28	0,06	0,35
Valor Máx	32	0,30	2,85	0,50	1,90	6,26	2,02	2,12	2,37	0,18	0,96
Valor Mín	21	0,03	0,03	0,04	0,07	1,20	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04
Desviación Estándar	4	0,05	0,43	0,08	0,47	1,22	0,45	0,41	0,29	0,03	0,17
RECTORIA UNIVERSIDAD NACIONAL, HEREDIA											
Media	58	0,07	0,63	0,19	0,51	3,41	2,42	0,59	0,26	0,10	0,39
Valor Máx	96	0,14	1,51	0,52	1,31	7,41	12,06	1,50	0,56	0,22	1,65
Valor Mín	29	0,04	0,05	0,04	0,06	1,51	0,23	0,07	0,02	0,04	0,07
Desviación Estándar	14	0,03	0,36	0,09	0,38	1,19	2,35	0,31	0,13	0,04	0,26

EDIFICIO DE LA GOBERNACION, HEREDIA											
Media	33	0,08	0,45	0,22	1,12	2,57	1,63	0,31	0,16	0,08	0,24
Valor Máx	59	0,10	1,56	0,46	2,00	4,57	6,35	1,05	0,45	0,18	0,72
Valor Mín	17	0,06	0,11	0,07	0,21	1,15	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Desviación Estándar	9	0,01	0,29	0,10	0,55	0,79	1,51	0,25	0,09	0,04	0,13
CENTRO COMERCIAL LA RIBERA, BELEN											
Media	41	0,10	0,49	0,17	0,37	3,33	1,08	0,32	0,25	0,09	0,24
Valor Máx	57	0,37	2,24	0,35	0,72	5,40	2,05	1,05	0,67	0,40	1,74
Valor Mín	21	0,02	0,11	0,08	0,07	1,71	0,22	0,01	0,10	0,05	0,06
Desviación Est.	8	0,08	0,30	0,07	0,22	0,86	0,50	0,28	0,11	0,05	0,25

Para todos los sitios de muestreo, los iones predominantes resultaron ser el SO_4^{-2} y el Na^+ seguidos del Cl^- , PO_4^{-3} , NH_4^+ y NO_3^- para aquellos con alto flujo vehicular (Belén, Catedral, Rectoría UNA) mientras que para los sitios ubicados en transición de zona comercial a residencial, la concentración de PO_4^{-3} resulto ser mayor a la de Cl^- . Los constituyentes iónicos representan el 22,0, 20,0, 14,6, 20,8 y 15,7% del total de la masa de PM_{10} , colectada en los sitios de muestreo de Catedral Metropolitana (San José), Junta de Educación (San José), Rectoría Universidad Nacional (Heredia), Gobernación (Heredia) y Belén respectivamente. En el caso de los metales pesados, el Fe, Al, Mn y Cu mostraron las concentraciones mayores en las partículas PM_{10} mientras que el Cr y el Ni fueron las especies menos abundantes, con excepción de los sitios de muestreo ubicados en la ciudad de Heredia donde el Cr presentó niveles mayores a las registradas en los otros sitios.

Cuadro VIII. Promedios de concentración de metales pesados encontrados en las partículas PM_{10} colectadas en cinco sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2008.

CATEDRAL METROPOLITANA, SAN JOSE								
Datos	V (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Cr (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)	Mn (ng/m ³)	Al (ng/m ³)	Fe (ng/m ³)
N	25	25	19	25	25	25	25	25
Media	5,57	11,97	0,86	17,2	2,22	32,2	542,9	471,4
Valor Máx	17,2	72,2	2,60	26,1	4,00	88,7	1579,6	869,0
Valor Mín	0,50	1,60	0,20	6,20	0,60	8,4	132,3	237,0
Desviación Estándar	5,24	14,85	0,80	5,22	0,83	19,3	389,6	184,2
JUNTA DE EDUCACIÓN, SAN JOSE								
N	25	25	15	25	25	25	25	25
Media	5,43	13,7	0,72	15,1	2,20	27,4	231,8	326,3
Valor Máx	20,8	46,1	2,0	38,9	4,3	63,0	787,7	446,1
Valor Mín	0,20	1,30	0,20	7,80	1,10	4,60	60,6	181,3
Desviación Estándar	5,81	12,4	0,50	6,08	0,89	16,0	159,4	67,7

RECTORIA UNIVERSIDAD NACIONAL, HEREDIA								
N	25	25	25	25	25	25	25	25
Media	2,87	4,11	5,84	50,9	1,40	54,2	453,0	535,1
Valor Máx	5,94	7,82	11,84	116,5	2,47	164,3	1269,9	1112,9
Valor Mín	0,16	1,90	1,07	14,6	0,01	8,67	130,7	291,0
Desviación Estándar	1,33	1,25	2,82	22,1	0,86	30,5	233,4	189,2
EDIFICIO DE LA GOBERNACION, HEREDIA								
N	22	22	22	22	22	22	22	22
Media	3,35	3,77	5,90	65,6	1,72	45,3	339,1	418,5
Valor Máx	5,13	7,81	11,45	311,4	2,87	85,9	800,9	883,0
Valor Mín	0,93	1,16	1,96	21,1	0,79	21,2	68,6	168,0
Desviación Estándar	1,08	1,80	3,06	63,0	0,55	17,1	148,1	194,1
CENTRO COMERCIAL LA RIBERA, BELEN								
N	24	24	24	24	24	24	24	24
Media	22,9	5,58	3,87	363,7	6,95	48,5	567,1	621,4
Valor Máx	47,0	10,5	9,40	603,6	11,60	97,2	967,6	912,3
Valor Mín	13,0	2,40	0,90	213,9	3,90	17,6	368,6	366,4
Desviación Estándar	9,9	2,17	2,23	105,1	2,32	24,2	146,7	143,3

Para analizar la distribución de las concentraciones de PM_{10} , iones inorgánicos y metales presentes en las mismas, en los sitios de muestreo, se empleo la prueba de “Kolmogorov Smirnov”. Este contraste, que es válido únicamente para variables continuas, compara la función de distribución (probabilidad acumulada) teórica con la observada, y calcula un valor de discrepancia, que corresponde a la máxima en valor absoluto entre la distribución observada y la distribución teórica, proporcionando asimismo un valor de probabilidad P , que corresponde, si se esta verificando un ajuste a la distribución normal, a la probabilidad de obtener una distribución que discrepe tanto como la observada si verdaderamente se hubiera obtenido una muestra aleatoria, de tamaño n , de una distribución normal. Para todos los sitios de muestreo, los valores resultaron ser mayores de 0,5, por lo que la distribución de las muestras no es normal para todos los parámetros evaluados. Además esta prueba estadística muestra, que los resultados obtenidos probablemente provengan de una misma población. Con el propósito de determinar el grado de diferencia o similitud, tanto de las concentraciones de partículas PM_{10} como de sus principales constituyentes, entre los distintos sitios de muestreo, se determinó el coeficiente de divergencia, el cual se define de la siguiente forma (Park and Kim, 2004):

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}, \quad (6)$$

donde X_{ij} representa el promedio de concentración de una especie química i en un determinado sitio de muestreo j , j y k representan dos sitios de muestreo y p el número de componentes químicos. Si el valor de CD es cercano a cero, los datos de los dos sitios son considerados similares. Por el contrario si el valor tiende a uno, se consideran ambos valores como diferentes. Los valores de CD obtenidos, a partir del uso de la concentración de partículas PM_{10} y 16 especies químicas diferentes (iones y metales) para los sitios de muestreo se presentan en el cuadro IX. A partir de los resultados obtenidos se puede observar que las divergencias más grandes se presentan entre el sitio ubicado en zona industrial de Belén con respecto a aquellos localizados en centros urbanos, especialmente con bajo flujo vehicular como es el caso de la Junta de Educación de San José. Sin embargo las diferencias entre los coeficientes son muy pequeñas, con lo que se puede inferir que los fenómenos de transporte a gran escala en el área metropolitana tienen mayor importancia que el aporte de fuentes locales de emisión.

Cuadro IX. Valores del coeficiente de divergencia obtenido para los sitios de muestreo de partículas PM_{10} a partir de la evaluación de las concentraciones de 17 especies químicas

	Belén	Catedral Metropolitana	Junta de Educación	Rectoría, Heredia
Catedral Metropolitana	0,385			
Junta de Educación	0,412	0,169		
Rectoría, Heredia	0,338	0,266	0,298	
Gobernación Heredia	0,336	0,294	0,283	0,129

Con el fin de explicar mejor las diferencias existentes entre los sitios de monitoreo, las especies químicas analizadas en las partículas se dividieron en 5 clases: origen crustal, aporte de componentes secundarios, sal marina, humo y metales pesados. Los aportes de cada una de las categorías se estimaron a partir de los resultados de los análisis químicos realizados, de acuerdo con los siguientes lineamientos: (1) origen crustal = $C_n \text{ Al} / 0.08$; (2) aporte de componentes secundarios = $C_n \text{ SO}_4^{2-} + C_n \text{ NO}_3^- + C_n \text{ NH}_4^+$; (3) sal marina = $2.54 (\text{Na} - 0.3 \text{ Al})$, aquí la

expresión $(Na-0.3 Al)$ representa la fracción de sodio que proviene únicamente del aerosol marino (Chan et al., 1997); (4) humo (calculada a partir de la fracción de K de origen no crustal) = $K - 0.25 Al$ (Chan et al., 1997); (5) metales pesados = la suma de masa de todos los metales presentes en las partículas, despreciando las especies menores. La contribución relativa de cada una de las cinco categorías a las PM_{10} se presenta en la figura 5, en donde se puede constatar que el principal contribuyente, en todos los sitios, son las partículas de origen crustal. En forma adicional, se puede notar que el aporte del aerosol marino es mayor para los sitios ubicados en la ciudad de Heredia, debido al patrón de vientos predominante en el área metropolitana de Costa Rica, mientras que el mayor aporte de los metales se presenta en Belén donde existe una importante concentración de actividades industriales.

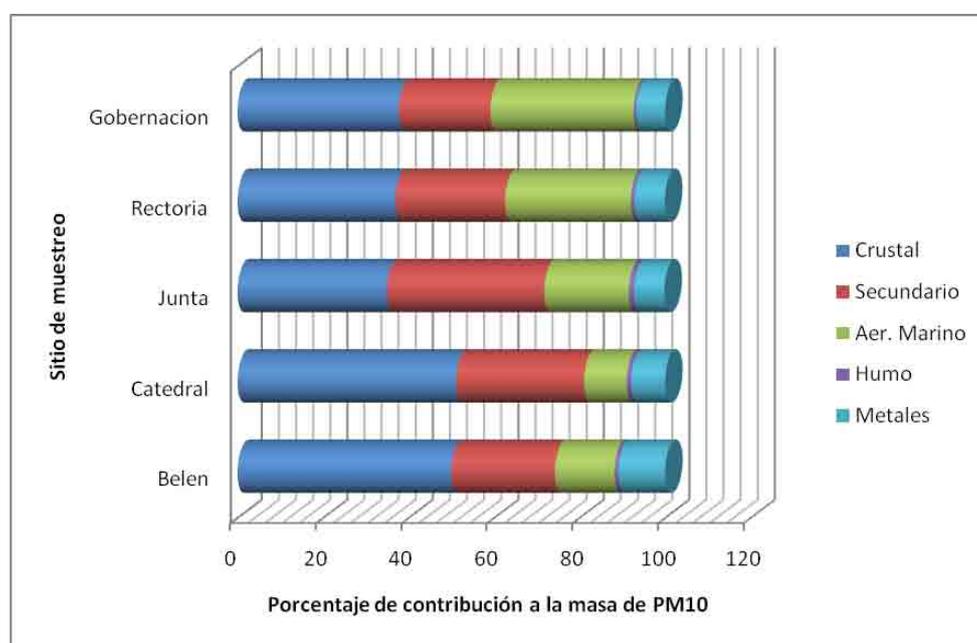


Figura 5. Variación de la composición de las partículas PM_{10} en los cinco sitios de muestreo del Área Metropolitana de Costa Rica, 2008.

4.1.1 Formas químicas de las principales especies iónicas presentes en las partículas PM_{10}

Las formas químicas de los principales iones mayoritarios presentes en las partículas se determinaron a partir del cálculo de correlaciones de Spearman (cuadro X). En este se puede ver como el NH_4^+ esta fuertemente correlacionado con el SO_4^{2-} y el NO_3^- .

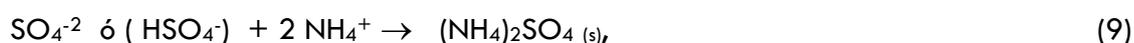
Cuadro X Correlaciones de Spearman entre las especies iónicas mayoritarias presentes en las partículas PM₁₀ colectadas en la Catedral Metropolitana de San José, 2008.

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Cl ⁻	1,000							
NO ₃ ⁻	0,476	1,000						
SO ₄ ⁻²	-0,126	0,794	1,000					
Na ⁺	0,789	0,745	0,168	1,000				
NH ₄ ⁺	-0,007	0,817	0,894	0,105	1,000			
K ⁺	0,680	0,378	0,182	0,811	0,217	1,000		
Mg ⁺²	-0,042	-0,280	-0,070	0,287	0,028	0,259	1,000	
Ca ⁺²	-0,636	0,126	0,763	-0,399	0,413	-0,329	0,007	1,000

Los valores en negrilla representan correlaciones significativas a $p < 0,05$, $N = 43$

El ajuste lineal de los datos puede ser descrito mediante la siguiente ecuación: $\text{NH}_4^+ = 0,002 + 0,265 \text{SO}_4^{-2}$ ($\mu\text{equiv vrs } \mu\text{equiv}$). El valor de la pendiente del ajuste permite inferir que el SO_4^{-2} es neutralizado solo parcialmente por el NH_4^+ . De acuerdo con los resultados presentes en el cuadro X otras especies como: NaCl, KCl, NaNO_3 , NH_4NO_3 y CaSO_4 se encuentran presentes en las partículas PM₁₀.

Una porción importante del NO_3^- presente en las partículas PM₁₀ puede ser razonablemente atribuido a la existencia de NH_4NO_3 . Los principales mecanismos de formación del SO_4^{-2} y NO_3^- secundario incluyen el amonio (Seinfeld and Pandis, 1998):



Las ecuaciones 7 a 10 indican que cada mol de SO_4^{-2} puede remover 2 moles de NH_3 en fase gaseosa y que si existe amoníaco en exceso, este puede reaccionar con el $\text{HNO}_3 (\text{g})$ para producir NH_4NO_3 . Las concentraciones molares de $2[\text{SO}_4^{-2}] + [\text{NO}_3^-]$ obtenidas para los cinco sitios de monitoreo, se correlacionan fuertemente con las concentraciones molares de $[\text{NH}_4^+]$ dando soporte a la hipótesis de que el NH_4NO_3 y el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ son unas de las formas predominantes del SO_4^{-2} y el NO_3^- en las partículas PM₁₀ (figura 6).

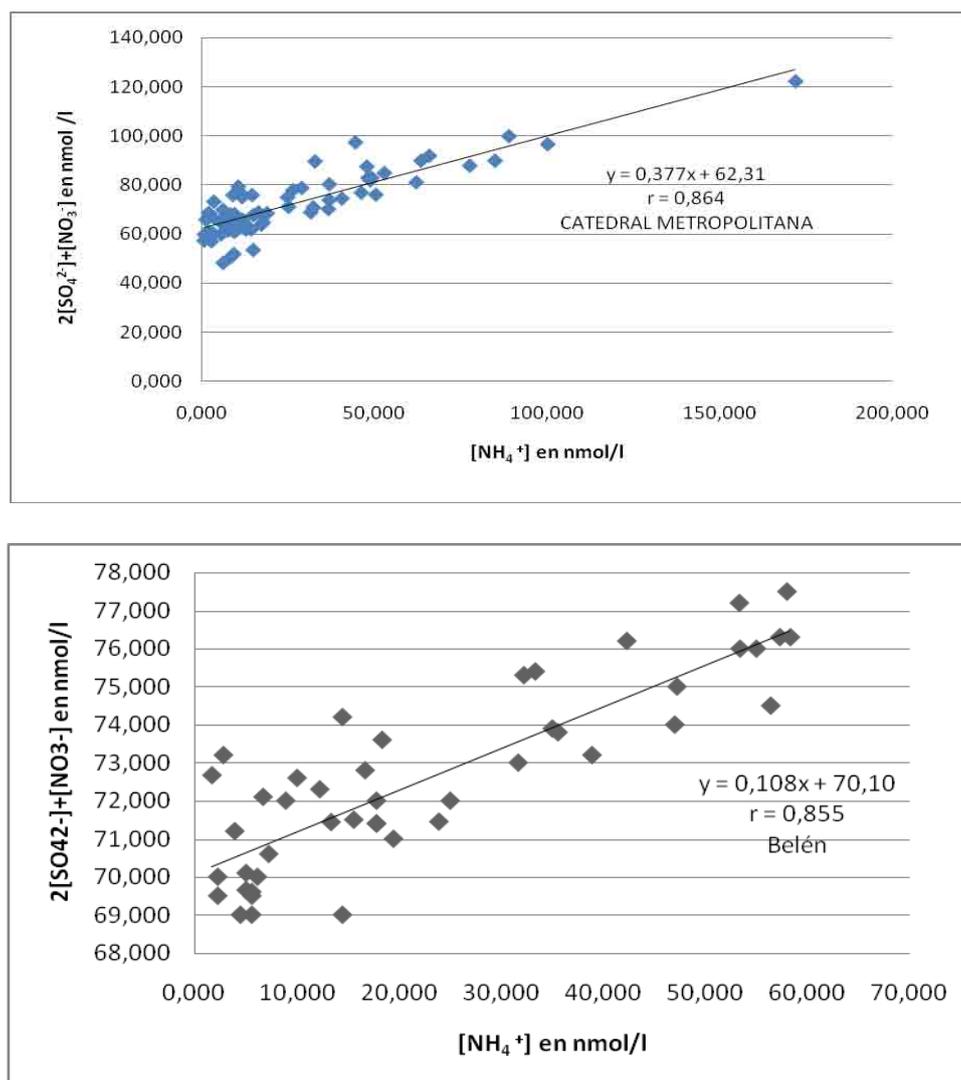


Figura 6. Correlación entre las concentraciones molares de $[NO_3^-] + 2 [SO_4^{2-}]$ y $[NH_4^+]$ para dos sitios de monitoreo.

Usando este mismo concepto, Chu (2004) definió el índice de disponibilidad de amonio (J), como la relación molar entre la concentración de amonio, presente en las partículas PM_{10} , obtenidas en un muestreo de 24 horas con respecto a la concentración requerida para neutralizar la concentración de sulfato y nitrato presente en la misma muestra de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$J = \frac{[NH_4^+]}{[NO_3^-] + 2 [SO_4^{2-}]} \times 100 \quad (11)$$

Si $J > 100\%$, el ambiente es rico en amoniaco. En la figura 8, las pendientes de las curvas de regresión lineal son < 1 para todos los sitios de muestreo, indicando que los valores promedio de J

son > 100%. Debido a lo anterior, se puede concluir que los ambientes de muestreo son ricos en amoníaco.

4.1.2 Fracción de componentes iónicos en las partículas PM10 debida a la contribución del aerosol marino

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, así en la época seca se da la persistencia del viento alisio (dirección NE), con velocidades altas de 30 kilómetros por hora (km/h) entre enero, febrero y marzo. En la época lluviosa, el viento alisio disminuye la intensidad en horas de la mañana, aproximadamente a las 10:00 a.m, con lo cual la brisa del Pacífico con dirección Oeste, Suroeste, se adentra a esta área y forman un "frente de brisa", favoreciendo la formación de nubes de tipo **cúmulos** con suficiente desarrollo vertical como para provocar tormentas eléctricas y lluvias. Debido a lo anterior, es importante evaluar la contribución del aerosol marino en la composición de las partículas PM₁₀. Con el fin de estimar este aporte, es necesario calcular la fracción de los distintos componentes inorgánicos influenciados por el aerosol marino. Iones como SO₄⁻², K⁺, Mg⁺² y Ca⁺² tienen fuentes tanto marinas como continentales. Basado en la relación de masa de estos iones con respecto al Na⁺, el componente debido al aerosol marino se puede calcular mediante la siguiente ecuación (Duce et al., 1983):

$$[X]_{nam} = M_x - [X / Na]_{am} M_{Na} \quad (12)$$

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 PM₁₀. La relación de masa de los iones SO₄⁻², K⁺, Mg⁺² y Ca⁺² con respecto al Na⁺ en agua de mar es de 0,25, 0,037, 0,12 y 0,038 respectivamente (Berg and Winchester, 1978). La diferencia entre la concentración del ion presente en las partículas y el componente debido a la contribución marina, corresponde a la fracción originada por fuentes diferentes al aerosol marino $[X]_{nam}$. La figura 7 muestra la distribución, para cada uno de los sitios de muestreo, tanto de la fracción debida al aerosol marino como la atribuida a otras fuentes. Si se analiza el caso del SO₄⁻², se puede apreciar que aproximadamente el 87% 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 95% en los diferentes sitios de muestreo. Sobre el continente, la fracción de SO₄⁻² 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.

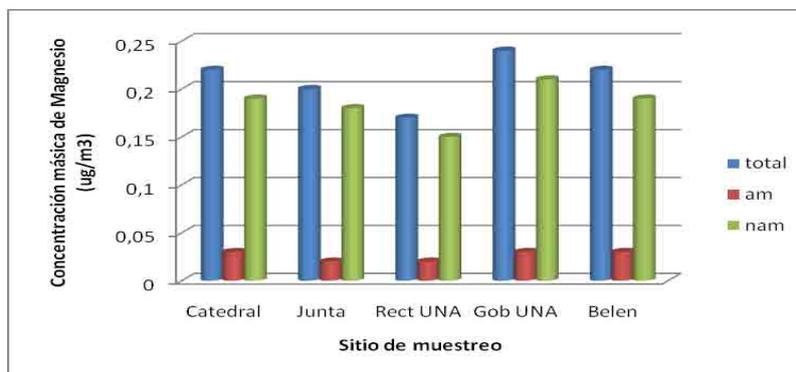
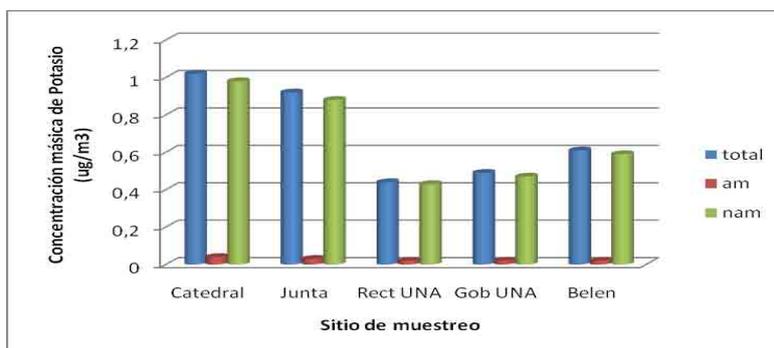
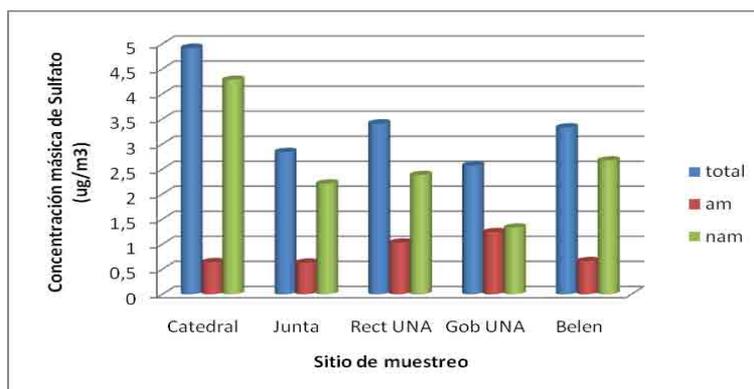


Figura 7. Variación de la concentración total de SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} y la fracción atribuible al aerosol marino en los sitios de muestreo, 2008

4.1.3 Variación espacial de la acidez de los aerosoles:

La relación entre la suma de la concentración equivalente ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) de cationes dividido entre la correspondiente suma de los aniones presentes en las partículas PM_{10} puede ser utilizada para estimar la acidez de los aerosoles. Las características de la regresión lineal de la suma de los cationes y aniones, para los cinco sitios de monitoreo, se muestran en el cuadro XI.

Cuadro XI. Relación entre la suma de concentraciones equivalentes de cationes y aniones presentes en las partículas PM_{10} colectadas en el Área Metropolitana de Costa Rica.

Punto de muestreo	Regresión Lineal	Coefficiente de correlación	Número de muestras
Belén	$\Sigma^+ = 0,810\Sigma^- - 1,151$	0,948	44
Catedral Metropolitana	$\Sigma^+ = 0,826\Sigma^- - 1,351$	0,983	54
Junta de Educación	$\Sigma^+ = 0,875\Sigma^- - 1,638$	0,906	55
Rectoría UNA	$\Sigma^+ = 0,983\Sigma^- - 1,032$	0,913	37
Gobernación	$\Sigma^+ = 0,905\Sigma^- - 1,120$	0,959	44

Tal y como se indica en la pendiente de la curva de regresión lineal, la acidez de las partículas es menor en los sitios ubicados en la ciudad de Heredia mientras que el mayor nivel se presenta en la zona industrial de Belén. Este resultado se puede deber al hecho de que la contribución del aerosol marino y la componente crustal de las partículas es mayor para la Rectoría y la Gobernación en la ciudad de Heredia.

4.1.4 Factores de enriquecimiento

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 los aerosoles, 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 E en una muestra de aerosol, se define como:

$$FE = (E/R)_{\text{Aire}} / (E/R)_{\text{suelo}} \quad (13)$$

donde R es el elemento de referencia.

Los valores de factores de enriquecimientos calculados a partir de los datos de concentración de metales, presentes en las partículas colectadas en el Área Metropolitana de Costa Rica, se muestran en el cuadro XII y siguen la siguiente secuencia: Pb > Cu > V para los dos sitios ubicados en la ciudad de San José, mientras que para los restantes sitios el Cu resulta ser el metal con mayor factor de enriquecimiento seguido del Pb.

Cuadro XII. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en los sitios de muestreo de partículas PM₁₀ ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2008

Sitio de muestreo	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al
Catedral Metropolitana de San José	5,37	84,64	0,46	40,54	2,94	3,42	0,71
Junta de Educación de San José	7,56	139,95	0,55	51,42	4,21	4,20	0,44
Rectoría Universidad Nacional, Heredia	2,44	25,60	2,73	105,69	1,64	5,06	0,52

Sitio de muestreo	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al
Gobernación, Heredia	3,64	30,03	3,52	174,17	2,57	5,41	0,50
Belén	16,75	29,93	1,56	650,32	6,99	3,90	0,56

El Pb 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 cristal tales como: combustión de hidrocarburos fósiles, tráfico vehicular, emisiones de industrias metalmeccánicas, etc. Los valores pequeños de FE se obtuvieron para V, Mn y Ni mostrando que su principal origen es cristal con un aporte muy bajo casi nulo de fuentes antropogénicas.

4.1.5 Tendencias en los niveles de PM₁₀ para la Ciudad de San José:

En el cuadro XIV se presentan la concentración media anual, mínima, máxima y desviación estándar de PM₁₀ obtenida en los dos sitios de monitoreo ubicados en la ciudad de San José de 2004-2008, construida a partir de los promedios mensuales. Las concentraciones medias del período de muestreo no sobrepasan los valores establecidos por el Decreto de Inmisiones de Contaminantes Atmosféricos de Costa Rica (Decreto 30221-SALUD) que establece 50 µg/m³ como promedio anual.

Cuadro XIV. Variación de los promedios anuales de la concentración de PM₁₀ (µg/m³) en los dos sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de San José, 2004-2008.

	Catedral Metropolitana					Junta de Educación				
	2004	2005	2006	2007	2008	2004	2005	2006	2007	2008
N	9	12	12	12	12	9	12	12	12	12
Promedio	46	41	33	44	29	26	28	26	30	26
Máximo	66	51	41	53	37	32	40	32	37	32
Mínimo	31	31	27	22	23	18	21	18	20	21
S	12	7	4	9	5	5	6	4	5	4

Comparando los valores anuales promedio para los sitios de muestreo se observa que ambos presentan un comportamiento similar de ascenso y descenso en períodos de dos años, sin embargo las concentraciones encontradas para el punto en la Junta de Educación siempre permanecen por debajo de los niveles observados en la Catedral Metropolitana. Esta diferencia puede atribuirse al

hecho de que la Catedral Metropolitana esta ubicada en un sitio de mayor tráfico vehicular y alto congestionamiento vial, en comparación con la Junta de Educación que se encuentra en zona de transición entre el sector comercial y residencial de la ciudad. Para establecer si los datos por sí solos siguen una tendencia en el tiempo y determinar si su comportamiento sigue algún tipo de modelo, es necesario primero analizar los datos más detenidamente a través de los promedios mensuales. En la figura 8, se muestra el comportamiento mensual para los datos obtenidos para La Catedral y la Junta de Educación.

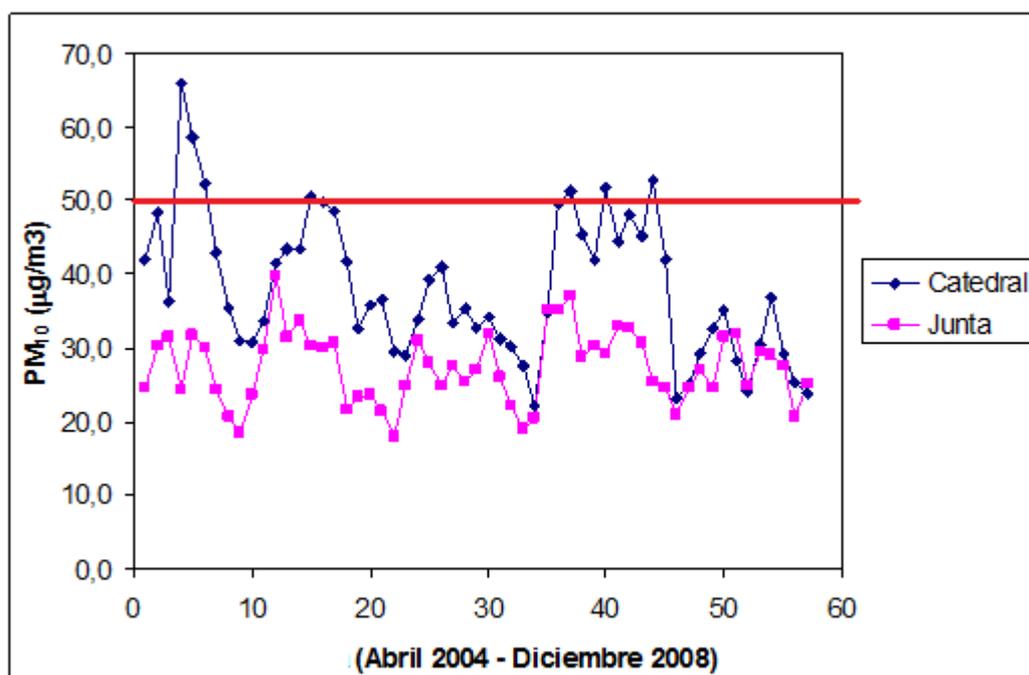


Figura 8. Variación de los promedios mensuales de concentración de PM₁₀ para la Catedral Metropolitana y la Junta de Educación, San José, 2004-2008

Si se aplica un modelo ARIMA de orden (1,1,1) a los datos univariados de concentración de PM₁₀ para ambos sitios tomando en cuenta el factor de estacionalidad, se obtiene la siguiente ecuación resultante:

$$w_t = \phi_1 w_{t-1} + \alpha_t - \theta_1 \alpha_{t-1} \quad (14)$$

Al aplicar el modelo en Minitab tomando en cuenta un factor de estacionalidad para comparar el comportamiento de sus predicciones contra los datos observados se obtuvieron los siguientes resultados para la Junta de Educación de San José:

La gráfica de la figura 9 muestra que a simple vista el modelo planteado se ajusta muy bien a los datos observados.

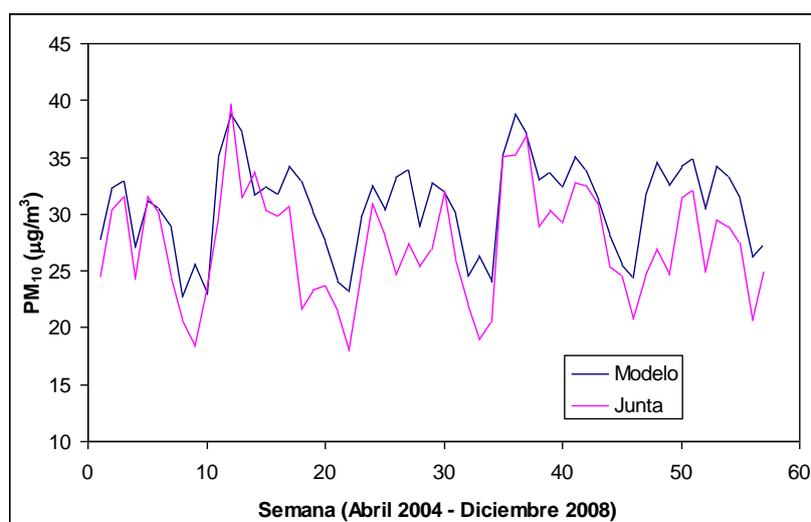


Figura 9. Comparación del modelo ARIMA obtenido con MINITAB, contra los datos de PM₁₀ observados en la Junta de Educación de San José.

Además, en el análisis de los residuales de la figura 10, se puede observar que el ajuste del modelo es aceptable ya que los residuales están dispersos de forma aleatoria siguiendo una distribución normal, esto significa que el comportamiento de los datos observados en dicho punto puede explicarse a partir de la variación temporal de estos sin involucrar variables más complejas, mostrando que el factor estacional es de suma influencia en el comportamiento de las partículas PM₁₀. Esta observación puede ser justificada por los eventos meteorológicos que normalmente se repiten cada año, sin embargo hay que tomar en cuenta que la intensidad de estos eventos es muy variable y puede diferir significativamente del modelo si el cambio es muy brusco.

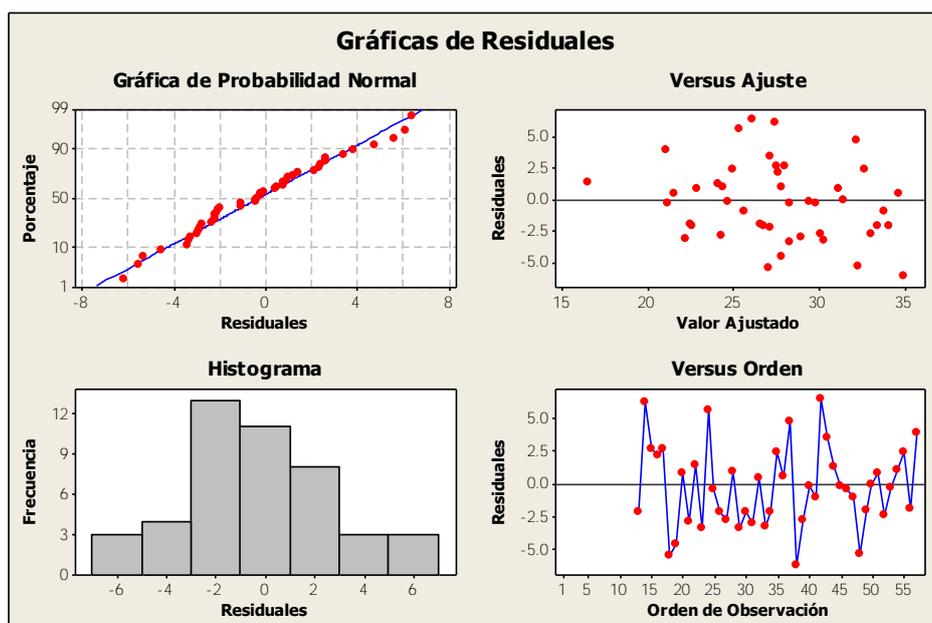


Figura 10. Resultados gráficos del análisis de residuales del ajuste del modelo ARIMA para los datos de PM₁₀ registrados en la Junta de Educación de San José.

Cabe resaltar que la pendiente de la tendencia para el modelo es mayor que la de los datos observados (figura 11), esta es una diferencia donde el modelo magnifica el aumento en los niveles de PM₁₀ para los datos pronosticados. Sin embargo esto va a obedecer al comportamiento de otra variable importante como el flujo vehicular en los alrededores del punto.

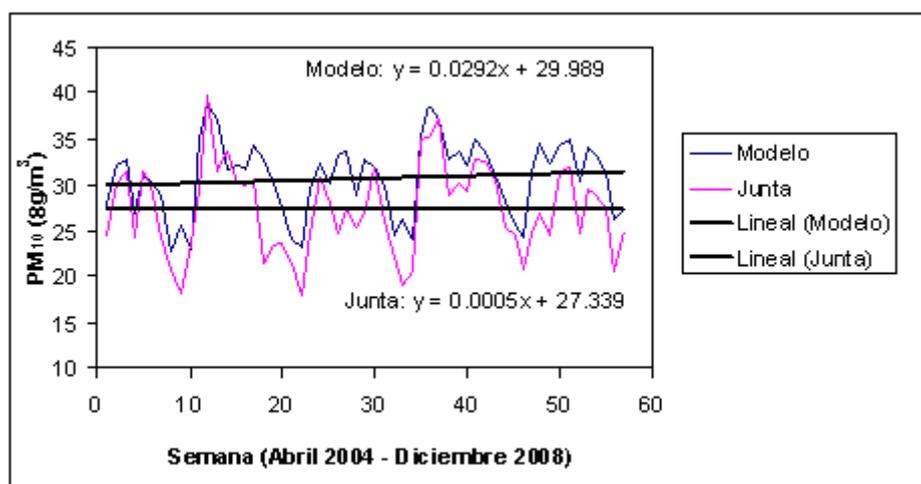


Figura 11. Comparación entre la tendencia lineal del modelo ARIMA obtenido y los datos observados en la Junta de Educación de San José.

En las figuras 12 y 13, se observan los resultados obtenidos para el modelo estimado para la Catedral Metropolitana.

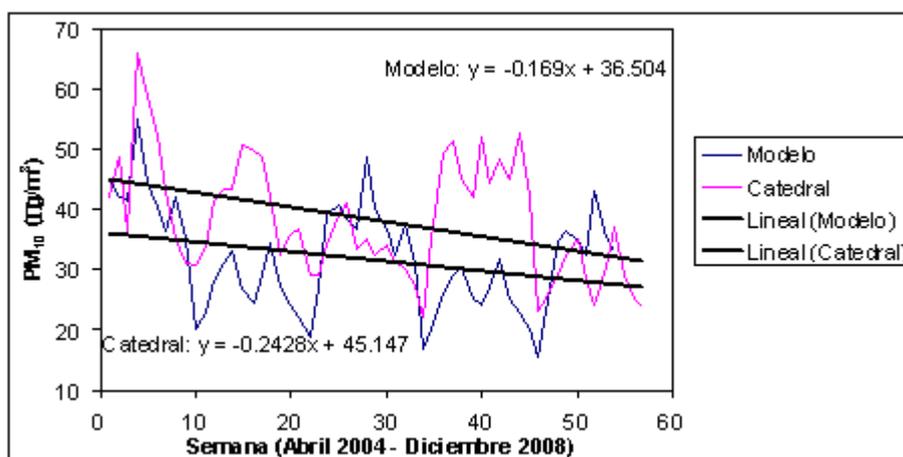


Figura 12. Comparación entre la tendencia lineal del modelo ARIMA obtenido y los datos observados en la Catedral Metropolitana de San José.

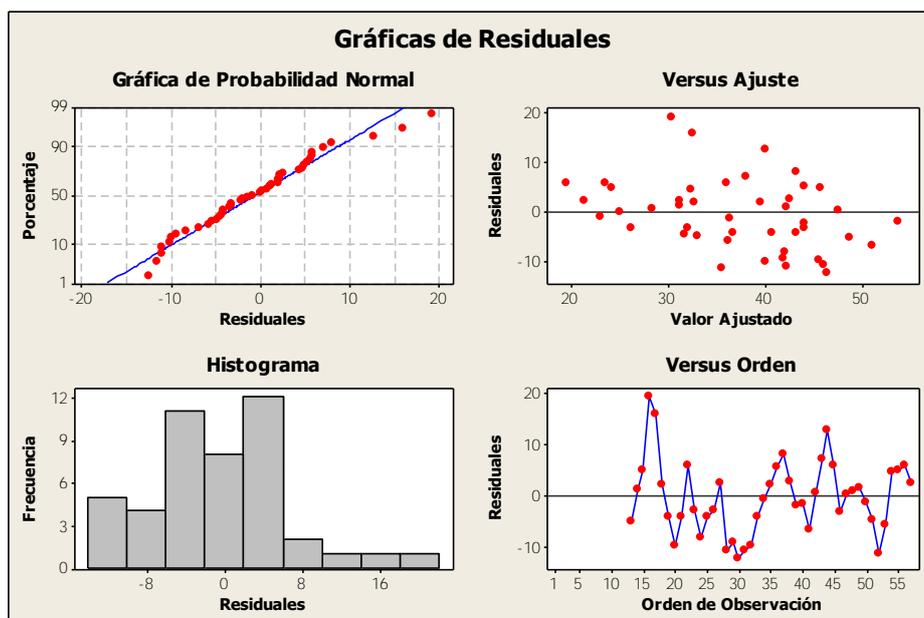


Figura 13. Resultados gráficos del análisis de residuales del ajuste del modelo ARIMA para los datos de la Catedral de San José.

El modelo sigue el mismo patrón de comportamiento que los datos observados, sin embargo no coincide muy bien en las magnitudes de los valores extremos, a pesar de que los residuales presentan una distribución aleatoria, que no es tan buena como la observada para la Junta de Educación de San José. En este caso es necesario buscar otro modelo que ajuste mejor el comportamiento de los datos ya que la variación temporal de estos es mucho más compleja que en el caso de la Junta de Educación. Lo cual se explica por las características particulares de ubicación de dicho punto y la alta variación del flujo vehicular que se presenta. Es importante para otro

modelo tomar en cuenta más variables que afectan la concentración, como los factores meteorológicos, para poder desarrollar un modelo que se ajuste mejor a los datos.

En el caso de las tendencias, tanto el modelo como los datos no presentan mayor diferencia en su pendiente decreciente. Sin embargo esto no puede interpretarse que la concentración vaya a tender a cero sino que se espera que alcance un mínimo donde se comporte de forma estacionaria a menos que ocurran eventos bruscos que puedan disparar las concentraciones.

Las variables meteorológicas juegan un rol fundamental en los niveles de PM₁₀ definiendo un comportamiento estacional en los mismos, influenciados principalmente por la velocidad de los vientos la cual disminuye en época lluviosa hasta en un 35% con respecto a los valores registrados en época seca.

Los datos registrados en la ciudad de San José, muestran una tendencia relativamente constante en el caso de la Junta de Educación y a la baja, a una tasa de 17% anual en el caso de la Catedral Metropolitana, lo cual se puede deber a la implementación del sistema de revisión técnica vehicular y a los esfuerzos sostenidos en la mejora de la calidad de los combustibles entre otras.

4.2. DIÓXIDO DE NITRÓGENO: ANÁLISIS DE TENDENCIAS

En los cuadros XV, XVI y XVII 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 las ciudades de San José, Heredia y Belén. Tal como se puede notar al menos cinco sitios en San José, dos de Heredia y 2 de Belén presentan valores mayores a 40 µg/m³, que corresponde a la norma anual establecida por la Organización Mundial de la Salud para este contaminante.

Cuadro XV. Concentraciones promedio anuales de NO₂ (µg/m³) en los sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de San José, Costa Rica.

Sitio de Muestreo	Año 2004	Año 2005	Año 2006	Año 2007	Año 2008
1	46 (5)	48 (6)	51 (3)	56 (10)	55 (11)
2	43 (3)	45 (6)	44 (6)	47 (7)	41 (5)
3	30 (5)	36 (4)	28 (4)	31 (4)	29 (7)

Sitio de Muestreo	Año 2004	Año 2005	Año 2006	Año 2007	Año 2008
4	41 (5)	45 (11)	43 (8)	51 (6)	47 (10)
5	26 (4)	31 (3)	25 (3)	27 (4)	25 (6)
6	26 (7)	30 (5)	24 (4)	26 (4)	24 (8)
7	27 (9)	31 (5)	27 (8)	27 (5)	23 (5)
8	25 (6)	30 (6)	23 (5)	26 (6)	27 (4)
9	22 (8)	43 (11)	21 (4)	24 (5)	27 (3)
10	33 (10)	42 (3)	39 (4)	40 (5)	44 (7)
11	34 (2)	36 (5)	31 (5)	35 (4)	34 (9)
12	28 (10)	33 (7)	27 (6)	32 (7)	28 (6)
13	24 (6)	32 (7)	26 (7)	29 (7)	31 (5)
14	33 (6)	45 (11)	37 (3)	40 (6)	41 (5)

El dato colocado entre paréntesis representa la desviación estándar del promedio

Es importante aclarar, que dichos sitios se encuentran localizados en los principales accesos a las ciudades, además de constituir unas de las vías con mayor flujo vehicular en dichos lugares.

Cuadro XVI. Concentraciones promedio anuales de NO₂ (µg/m³) en los sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de Heredia, Costa Rica.

Sitio de Muestreo	Año 2005	Año 2006	Año 2007	Año 2008
Supermercado Hiper más	32 (3)	27 (2)	30 (3)	25 (3)
Residencial La Lilliana	17 (3)	13 (4)	15 (4)	14 (5)
Frente a DHL, La Aurora	31 (6)	27 (6)	27 (5)	22 (4)
Campus Benjamín Nuñez, UNA	28 (3)	22 (5)	27 (4)	25 (7)
Mall Paseo de las Flores	26 (4)	17 (4)	21 (8)	24 (7)
Oficina de Registro UNA, Calle 9	32 (5)	32 (3)	43 (6)	53 (9)

Sitio de Muestreo	Año 2005	Año 2006	Año 2007	Año 2008
Frente al Supermercado Automercado,	30 (5)	21 (4)	28 (6)	25 (5)
Costado sur Iglesia de Mercedes Norte	25 (4)	18 (3)	24 (5)	23 (3)
Palacio de los Deportes	32 (5)	28 (3)	32 (5)	28 (9)
Costado Norte del Mercado Central	70 (4)	57 (8)	61 (5)	68 (10)

El dato colocado entre paréntesis representa la desviación estándar del promedio

Si se analiza la tendencia de los datos a través de los años de monitoreo se pueden observar dos comportamientos definidos, el primero de ellos para los sitios de alto flujo vehicular ubicados en las zonas comerciales e industriales de la ciudad con tasas de crecimiento cercanas al 10% y el segundo referido a las zonas residenciales donde la tendencia es inversa, en donde los niveles de dióxido de nitrógeno decrecen a una tasa cercana al 5%.

Cuadro XVII. Concentraciones promedio anuales de NO₂ (µg/m³) en los sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de Belén, Costa Rica.

Sitio de Muestreo	Año 2008
Frente al Hotel Ramada Herradura	41 (3)
Residencial Cariari	17 (5)
Frente a la plaza de la Asunción	33 (10)
Frente a la empresa Kimberly Clark	23 (7)
Costado norte de Firestone	35 (7)
Frente al parque recreativo Ojo de Agua	29 (9)
Frente a la iglesia católica de la Ribera	27 (5)
Costado norte del Palacio Municipal	36 (3)
Frente al Polideportivo de Belén	21 (9)
Frente al Hotel Marriot	26 (7)
Frente al Centro Comercial Plaza Belén	42 (9)

El dato colocado entre paréntesis representa la desviación estándar del promedio

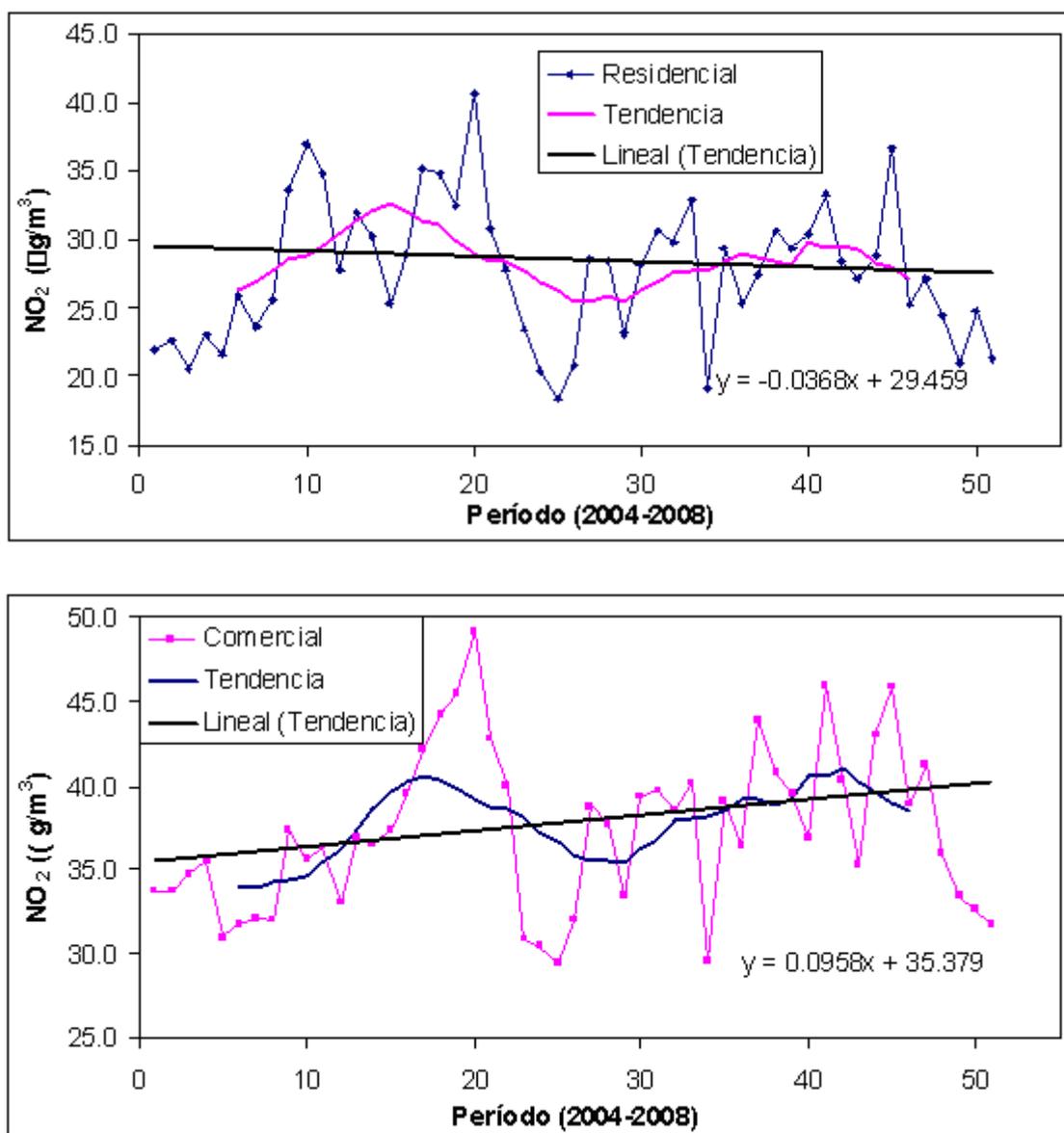


Figura 14. Tendencias de la concentración de dióxido de nitrógeno en la ciudad de San José por sectores años 2004-2008

Si las tendencias registradas para los niveles de dióxido de nitrógeno en la ciudad de San José (figura 14) se comparan con las correspondientes a la ciudad de Heredia (figura 15) se puede notar que la tasa de crecimiento para los sectores comerciales de Heredia es casi el doble que la obtenida para la ciudad de San José, esto eventualmente podría sugerir el efecto positivo de la restricción vehicular que opera en la ciudad de San José.

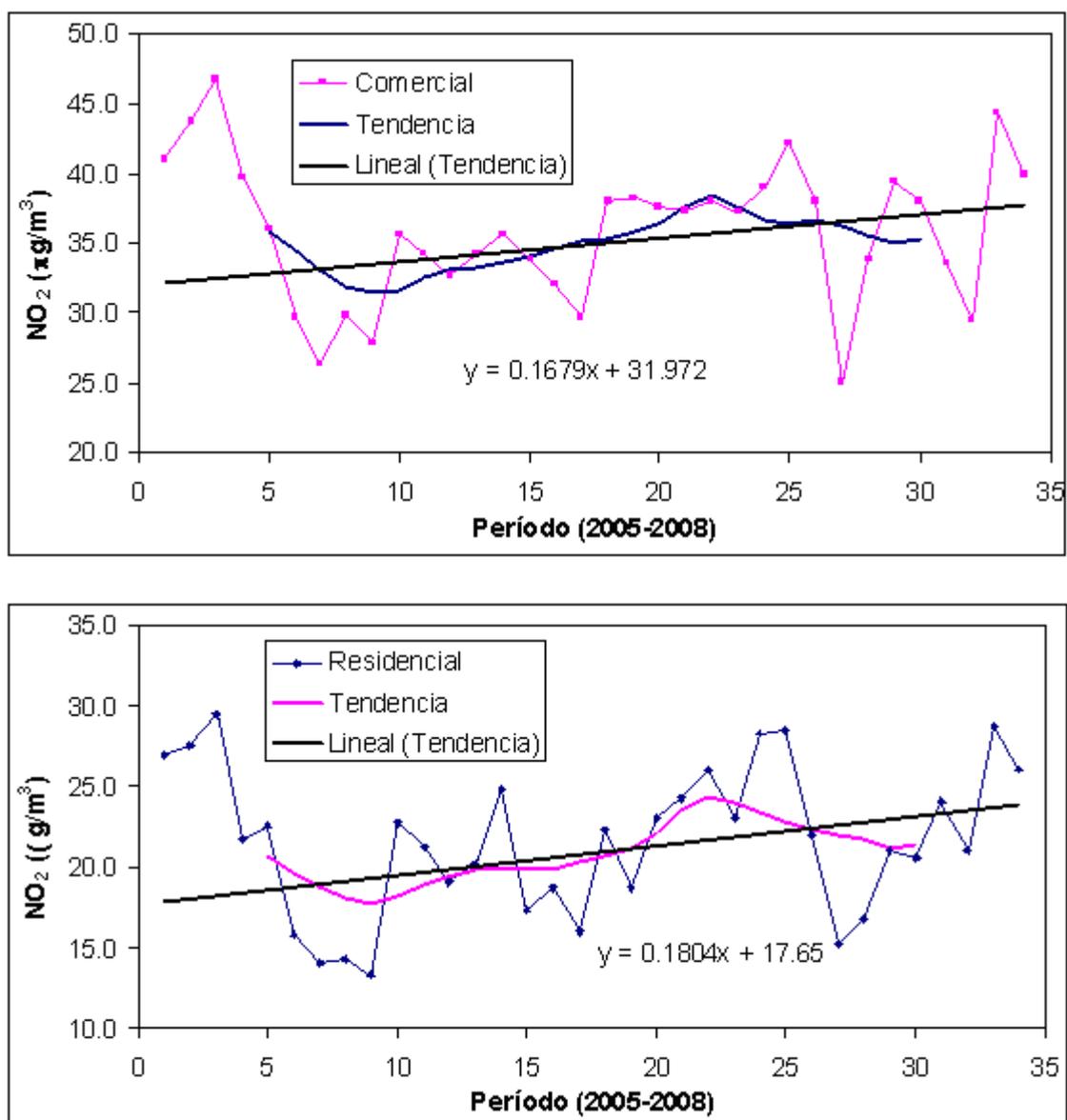


Figura 15. Tendencias de la concentración de dióxido de nitrógeno en la ciudad de Heredia por sectores años 2005-2008

Se utilizó el análisis de componentes principales para estudiar las variaciones espaciales de la concentración de dióxido de nitrógeno en los sitios de muestreo ubicados en la ciudad de San José. Janssen et al (1989) han utilizado esta herramienta estadística, con anterioridad, para distinguir entre fenómenos locales y de larga escala en el análisis de contaminación del aire. El valor y signo de cada uno de los factores que conforman los componentes principales permite diferenciar si las características de las fuentes de emisión locales afectan las concentraciones locales de cada uno de los sitios de monitoreo. Estos resultados pueden ser utilizados para validar la clasificación de los sitios de monitoreo. El cuadro XVIII resume los resultados del análisis estadístico para los datos promedio mensuales de dióxido de nitrógeno en el período 2004-2008 para la ciudad de San José.

Cuadro XVIII. Resumen de los resultados del análisis de componentes principales utilizando los promedios mensuales de NO₂ registrados para los 14 sitios ubicados en la Ciudad de San José, 2004-2008.

	Primer Componente	Segundo Componente	Tercer Componente
Varianza Total Explicada	49%	27%	22%
Factores con valores < 0		Sitio 3 -0,800 Sitio 5 -0,550 Sitio 10 -0,306	Sitio 12 -0,515 Sitio 7 -0,424 Sitio 4 -0,416
Factores con valores > 0	Valores mayores: Sitio 1 0,990 Sitio 6 0,954 Sitio 13 0,931 Sitio 9 0,913 Sitio 11 0,867 Valores menores: Sitio 3 0,465	Sitio 12 0,693 Sitio 11 0,321	Sitio 8 0,434 Sitio 1 0,270 Sitio 3 0,235

El porcentaje de la varianza total ($\text{Varianza} = \sum (X_{\text{modelo}} - X_{\text{medida}})^2$) explicado por el primer factor corresponde a un 49%, lo que implica que las concentraciones de NO₂ en los distintos sitios de monitoreo están fuertemente correlacionadas (cambios en fase). Lo anterior indica que las variaciones en la concentración de este gas están determinadas principalmente por fenómenos de mesoescala (meteorológicos). El segundo componente muestra valores negativos para los sitios ubicados al sur de la ciudad mientras y positivos para aquellos ubicados en el sector norte, lo que hace presumir un gradiente sur-norte, con concentraciones menores en los sitios ubicados al sur de la Ciudad de San José.

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

V. LOGROS Y RETOS DEL PROCESO DE PLANIFICACIÓN Y GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE

En Costa Rica se está avanzando en el proceso de planificación y gestión de la calidad de aire y este avance se ha visto reforzado por la puesta en marcha del “Plan nacional para Mejorar la Calidad del Aire del Gran área Metropolitana” en el cual se identifican las metas que se buscan alcanzar para reducir la contaminación de aire.

Como parte de la implementación de mecanismos y estrategias que faciliten el cumplimiento de estas metas, se hace necesario contar con información de niveles actuales de calidad de aire y comparación con las normas y criterios de calidad de aire.

Como un primer paso en este sentido, representa un gran logro la consolidación de la red de Monitoreo de la Calidad del Aire del Gran área Metropolitana, la cual genera datos sistemáticos y comparables y a través de la cual se miden los niveles actuales de contaminación para poder determinar el cumplimiento de las normas conforme aumenta la población y el desarrollo económico en la GAM.

Sin embargo, una vez consolidada la Red, surge la necesidad de fortalecerla, por lo cual se está realizando diferentes acciones en este sentido:

- a) Incorporación de diez muestreadores de alto volumen PM10 que fueron donados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) al Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones (MINAET), en el marco del Acuerdo de Cooperación USAID-CCAD del CAFTA-DR en Julio del 2009.
- b) Adquisición de una unidad móvil de monitoreo de calidad de aire por parte de la Universidad Nacional que se programa entrará a funcionar en noviembre del 2009.
- c) Incorporación de diez equipos para medir monóxido de carbono(CO) que serán donados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) a la Universidad Nacional.

Además, se ha avanzado en los procesos de sensibilización y capacitación contemplados en el Plan, a través del desarrollo de dos cursos organizados por la Dirección de Gestión de la Calidad Ambiental (DiGECA) del MINAET y la Universidad Nacional (UNA) uno a nivel nacional y otro a nivel regional:

- a) Curso nacional sobre herramientas para el desarrollo de la Gestión de la Calidad de Aire (Heredia, 2 al 6 de marzo del 2009), el cual se consideró fundamentalmente ya que brindó a los participantes los fundamentos necesarios para lograr la construcción de un Sistema Nacional de Gestión de la Calidad del Aire y establecer una mayor co- responsabilidad entre las diferentes instancias de gobierno, las comunidades, el sector privado y el sector laboral, en relación a la protección del aire y a su administración.
- b) Curso Regional sobre aseguramiento de la Calidad y Acreditación de las Mediciones de inmisiones y emisiones de Contaminantes de Aire(Heredia, 30 de marzo al 3 de abril del 2009) cuyo mayor aporte fue brindar a los participantes las herramientas básicas para conducir el desarrollo de un sistema de Gestión de la calidad, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 17025:2005 , como mecanismo para garantizar la veracidad de la información generada en los Sistemas de Monitoreo de la Calidad de Aire y promovió el fortalecimiento de la institución a través del compromiso de los participantes de replicar el curso en su institución.

Por otra parte, un aspecto importante contemplado en el Plan es la necesidad de contar con los antecedentes necesarios(línea base) para comprender las causas del problema de la contaminación del aire en nuestro país, es por esto, que se presentó, ante la comisión Centroamericana de Ambiente y Desarrollo(CCAD), con el fin de obtener apoyo económico, un proyecto de inventario de emisiones que tiene como objetivo identificar las diferentes fuentes emisoras de contaminantes del aire en el GAM para identificar las fuentes que están sujetas a posibles medidas de control y así medir la efectividad de los programas de control y predecir futuros niveles de calidad del aire a través de modelación.

Es importante mencionar que el Ministerio de Obras Públicas y Transporte han incorporado la variable ambiental en la planificación del transporte. A sí mismo lo ha hecho la Municipalidad de San José con la construcción de boulevares.

VI. CONCLUSIONES:

Las concentraciones de algunos contaminantes criterio del aire (PM_{10} y NO_2) registrados en los sitios de monitoreo localizados en el área metropolitana, no superan las normas establecidas para 24 horas (exposición aguda) con excepción de la concentración de partículas PM_{10} en la Rectoría de la Universidad Nacional en Heredia 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 San José con el fin de proteger a los habitantes de la región de una exposición crónica sostenida a diversos contaminantes del aire.

Al analizar los promedios anuales de PM_{10} registrados en la ciudad de San José en el período 2004-2008, se puede observar un comportamiento cíclico bianual, en donde para años pares la concentración disminuye mientras que para los impares la concentración crece. Lo anterior, puede ser explicado a partir de la fuerte correlación existente entre el comportamiento de la velocidad de los vientos y los niveles de partículas presentes en la ciudad. Para los años pares, la velocidad de los vientos aumenta hasta un 36% con respecto a los impares, favoreciendo los procesos de transporte y remoción de partículas en la ciudad de San José. La baja tasa de crecimiento registrada en los niveles de partículas en la ciudad hace suponer que este contaminante se encuentra bajo control, debido probablemente al efecto positivo de la revisión técnica vehicular y el programa de mejora de la calidad de los combustibles ejecutado por la Refinadora Costarricense de Petróleo.

Lastimosamente, si se compara con la evolución histórica de los niveles de NO_2 , se determina que al menos en 5 sitios de la ciudad de San José y 2 en Heredia se obtienen valores que superan la norma de la Organización Mundial de la Salud, principalmente en zonas comerciales con alto flujo vehicular en donde la tendencia anual, en el período 2004-2008 ha sido al alza a una tasa promedio cercana al 10 y 18% para San José y Heredia respectivamente. Por lo tanto es recomendable generar políticas públicas tendientes a mejorar la vialidad en estos puntos 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.

VII. BIBLIOGRAFIA:

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.

Brunekreef, B., Janssen, N.A.H., de Hartog, J., Harssema, H., Knape, M., van Vliet, P., 1997. Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8, 298–303.

Chan, Y.C., Simpson, R.W., McTainsh, G.H., Vowles, P.D., Cohen, D.D., Bailey, G.M., 1997. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 31, 3773–3785.

Chu, S.-H., 2004. PM 2.5 episodes as observed in the speciation trends network. *Atmospheric Environment* 38, 5237–5246.

Delfino, R.J., 2002. Epidemiologic evidence for asthma and exposure to air toxics: linkages between occupational, indoor, and community air pollution research [review]. *Environmental Health Perspectives* 110, 573–589.

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.

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.

Grünhage, L., Dämmgen, U., Haenel, H.-D., Jäger, H.-J., 1998. Response of grassland ecosystem to air pollutants: VI – The chemical climate: concentrations and potential flux densities of relevant criteria pollutants. *Environmental Pollution* 101, 215–220.

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

Herrera, J., Rodríguez, S., 2007. Cuarto Informe de Calidad del Aire de la ciudad de San José (2007), informe técnico, pp 15-16.

Instituto Nacional de Ecología, 2000. *Gestión de Calidad del Aire en México*. SEMARNAT, México.

Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2000. *Compendio de Estadísticas del Gran Área Metropolitana de Costa Rica*. Informe Técnico, pp 23-26.

Janssen, L.H.J.M., Visser, H., Rokmer, F.G., 1989. Analysis of large-scale sulphate, nitrate, chloride and ammonium concentrations in the Netherlands using an aerosol measuring network. *Atmospheric Environment* 23, 2783-2796.

Kathryn M. Conko, Kare C. Rice, Margaret M. Kennedy. 2004. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. *Atmospheric Environment* 38: 4025:4033.

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.

Park, S.S., Kim, Y.J., 2004. PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea. *Atmospheric Environment* 38, 1459–1471.

Pershagen, G., Rylander, E., Norberg, S., Eriksson, M., Nordvall, S.L., 1995. Air pollution involving nitrogen dioxide exposure and wheezing bronchitis in children. *International Journal of Epidemiology* 24, 1147–1153.

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

Slinn, W.G.N., 1982. Predictions for particle deposition to vegetated surfaces. Atmospheric Environment 16, 1785–1794.

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.

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.

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.