

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
Centro de Ciencias de la Atmósfera

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE PARTÍCULAS  $PM_{10}$  Y  
PRECIPITACION TOTAL EN EL AREA METROPOLITANA DE COSTA  
RICA

TESIS

Que se presenta para obtener el grado de Doctor en Ciencias de la Tierra  
(Física de la Atmósfera)

JORGE HERRERA MURILLO

Director de Tesis: Mtro. en Ingeniería. ARMANDO BAEZ PEDRAJO

México, D.F.

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Todo se lo debo a la gracia de Dios

A mis padres y hermana por su apoyo en el logro de cada una de mis metas de vida

## AGRADECIMIENTOS

Al presentar este documento deseo brindar los siguientes agradecimientos:

-A la Universidad Nacional, Costa Rica por el apoyo financiero brindado para la realización de mis estudios de doctorado.

-Al Mtro. Armando Báez Pedrajo, Dr. Agustín García Reynoso y Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez, miembros del comité tutorial del presente trabajo, por su apoyo y valiosas observaciones al proyecto.

-Al Dr. Humberto Bravo Álvarez, Dra. Telma Castro Romero, Dra. Violeta Mugica Álvarez y Dr. Aron Jazcilevich Diamant, sinodales del presente examen de grado, por sus aportaciones para la mejora del documento.

- Al Lic. Raúl Belmont Dávila y al Dr. Hugo Pascual Padilla Gordón investigadores del Laboratorio de Química de la Atmósfera del Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, por las facilidades y asesoría brindada para la realización de esta tesis.

-A la Licda. Susana Rodríguez Román, BSc. José Félix Rojas Marín y Srita Antonieta Rojas León funcionarios del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales, Universidad Nacional en Costa Rica por la colaboración en el trabajo de campo y en el análisis químico de las muestras.

-Al Ministerio de Salud de Costa Rica por el préstamo de equipos de muestreo de partículas  $PM_{10}$ .

- A la Ing. Ana Rita Chacón y el físico Wilke Contreras del Instituto Meteorológico de Costa Rica por su colaboración en la obtención de datos meteorológicos para los sitios de muestreo.

## INDICE GENERAL

	Página
INDICE GENERAL.....	iv
INDICE DE CUADROS.....	v
INDICE DE FIGURAS.....	xii
RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT.....	xvii
CAPITULO I: Introducción.....	1
CAPITULO II: Aerosoles Atmosféricos.....	20
CAPITULO III: Precipitación Total.....	38
CAPITULO IV: Método Experimental.....	47
CAPITULO V: Análisis de Resultados.....	92
CAPITULO VI: Conclusiones.....	150
BIBLIOGRAFÍA.....	154
ANEXO I.....	172
ANEXO II.....	173
ANEXO III.....	174
ANEXO IV.....	197
ANEXO V.....	222

## INDICE DE CUADROS

	Capítulo	Página
Cuadro 1. Valores normados para los contaminantes del aire en Costa Rica según decreto 30221-S.	I	14
Cuadro 2. Principales características de la red de monitoreo de calidad del aire que opera en el área metropolitana de Costa Rica.	I	16
Cuadro 3. Estimación de los errores potenciales para la determinación de la precipitación total	III	42
Cuadro 4. Descripción de los sitios de muestreo para la colección de partículas PM <sub>10</sub> en el área metropolitana de Costa Rica (GAM).	IV	50
Cuadro 5. Frecuencia de colección de muestras de partículas PM <sub>10</sub> en los sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica	IV	52
Cuadro 6. Descripción de los sitios de muestreo para la colección de precipitación total en el área metropolitana de Costa Rica.	IV	53
Cuadro 7. Volumen total de precipitación colectada en los distintos sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre 2007.	IV	56
Cuadro 8. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de especies iónicas presentes en las partículas PM <sub>10</sub> y precipitación total.	IV	58
Cuadro 9. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de metales pesados presentes en las muestras de PM <sub>10</sub> y precipitación total.	IV	60
Cuadro 10. Resultados obtenidos en el estudio de precisión del método empleado para el muestreo de partículas PM <sub>10</sub> .	IV	62
Cuadro 11. Concentraciones de iones inorgánicos (mg l <sup>-1</sup> ) obtenidas para los blancos de filtros de fibra de vidrio empleados en la determinación de la composición de las partículas PM <sub>10</sub>	IV	64
Cuadro 12. Límites de detección (mg l <sup>-1</sup> ) obtenidos para el análisis de la concentración de los iones inorgánicos por cromatografía de intercambio iónico, utilizando filtros de fibra de vidrio como medio de recolección.	IV	64
Cuadro 13. Límites de cuantificación (mg l <sup>-1</sup> ) obtenidos para el análisis de la concentración de los iones inorgánicos por cromatografía de intercambio iónico, utilizando filtros de fibra de vidrio como medio de recolección.	IV	65
Cuadro 14. Límites de detección (µg m <sup>-3</sup> ) para el análisis de la concentración de especies iónicas por cromatografía de intercambio iónico en partículas PM <sub>10</sub> utilizando como medio de	IV	65

recolección filtros de fibra de vidrio.

Cuadro 15. Límites de detección ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para el análisis de la concentración de especies iónicas por cromatografía de intercambio iónico en partículas $\text{PM}_{10}$ utilizando como medio de recolección filtros de cuarzo.	IV	66
Cuadro 16. Límites de detección ( $\text{mg}/\text{l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de los iones inorgánicos por cromatografía de intercambio iónico para las muestras de precipitación total.	IV	66
Cuadro 17. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{NO}_3^-$ .	IV	67
Cuadro 18. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ .	IV	67
Cuadro 19. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{Cl}^-$ .	IV	67
Cuadro 20. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{F}^-$ .	IV	68
Cuadro 21. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{PO}_4^{3-}$ .	IV	68
Cuadro 22. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) y para tres niveles de concentración de $\text{Na}^+$ .	IV	68
Cuadro 23. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) y para tres niveles de concentración de $\text{NH}_4^+$ .	IV	69
Cuadro 24. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) y para tres niveles de concentración de $\text{K}^+$ .	IV	69
Cuadro 25. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{Mg}^{+2}$ .	IV	69
Cuadro 26. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de $\text{Ca}^{+2}$ .	IV	70
Cuadro 27. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de aniones en partículas $\text{PM}_{10}$ . (Enriquecimientos a bajo nivel de concentración)	IV	71
Cuadro 28. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de cationes en partículas $\text{PM}_{10}$ . (Enriquecimientos a bajo nivel de concentración)	IV	71
Cuadro 29. Concentraciones de metales ( $\mu\text{g}/\text{l}^{-1}$ ) obtenidas para los blancos de filtros de cuarzo empleados en la determinación de la	IV	72

composición de las partículas PM<sub>10</sub>

Cuadro 30. Límites de detección ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica con horno de grafito, utilizando filtros de fibra de cuarzo como medio de colección.	IV	73
Cuadro 31. Límites de cuantificación ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica por horno de grafito, utilizando filtros de cuarzo como medio de colección.	IV	73
Cuadro 32. Límites de detección ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica con horno de grafito en partículas PM <sub>10</sub> utilizando como medio de colección filtros de cuarzo.	IV	74
Cuadro 33. Límites de detección ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de metales en las muestras de precipitación total.	IV	74
Cuadro 34. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de V.	IV	74
Cuadro 35. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Pb.	IV	75
Cuadro 36. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Ni	IV	75
Cuadro 37. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Cr	IV	75
Cuadro 38. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Cu	IV	76
Cuadro 39. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Mn	IV	76
Cuadro 40. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Al	IV	76
Cuadro 41. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Fe	IV	77
Cuadro 42. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en partículas PM <sub>10</sub> . (Enriquecimientos a bajo nivel de concentración)	IV	77
Cuadro 43. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en partículas PM <sub>10</sub> . (Enriquecimientos a nivel de concentración alto)	IV	78
Cuadro 44. Esquema de Trazabilidad de las mediciones de iones y metales en muestras de partículas PM <sub>10</sub> y precipitación total,	IV	80



utilizado en el presente estudio.

Cuadro 45. Concentración promedio de PM <sub>10</sub> y sus principales constituyentes (iones inorgánicos y metales) obtenidos en los sitios de muestreo ubicados en el área metropolitana de Costa Rica, mayo-noviembre 2007.	V	93
Cuadro 46. Datos de concentración de PM <sub>10</sub> y sus principales constituyentes (iones inorgánicos y metales) reportados para varias ciudades de los distintos continentes.	V	94
Cuadro 47. Resultados obtenidos al aplicar la prueba estadística de Kolmogorov-Smirnov a los datos de partículas PM <sub>10</sub> , iones inorgánicos y metales registrados para el sitio de muestreo CCLR-BE	V	95
Cuadro 48. Valores del coeficiente de divergencia obtenido para los sitios de muestreo de partículas PM <sub>10</sub> a partir de la evaluación de las concentraciones de 17 especies químicas.	V	96
Cuadro 49. Correlaciones de Spearman entre las especies iónicas mayoritarias presentes en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo-noviembre 2007.	V	98
Cuadro 50. Relación entre la suma de concentraciones equivalentes de cationes y aniones presentes en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en el Área Metropolitana de Costa Rica.	V	103
Cuadro 51. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en los sitios de muestreo de partículas PM <sub>10</sub> ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, mayo-noviembre de 2007.	V	104
Cuadro 52. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo – noviembre 2007.	V	105
Cuadro 53. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en JE-SJ, mayo – noviembre 2007.	V	106
Cuadro 54. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en REC-HE, mayo – noviembre 2007.	V	107
Cuadro 55. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en GOB-HE, mayo – noviembre 2007.	V	108
Cuadro 56. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en CCLR-BE, mayo – noviembre 2007.	V	109
Cuadro 57. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM <sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo-noviembre 2007.	V	111

Cuadro 58. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM <sub>10</sub> colectadas en JE-SJ, mayo-noviembre 2007	V	112
Cuadro 59. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM <sub>10</sub> colectadas en REC-HE, mayo-noviembre 2007.	V	113
Cuadro 60. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM <sub>10</sub> colectadas en GOB-HE, mayo-noviembre 2007.	V	114
Cuadro 61. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM <sub>10</sub> colectadas en CCLR-HE, mayo-noviembre 2007.	V	115
Cuadro 62. Promedios ponderados por volumen para la concentración de iones inorgánicos ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ ), metales ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) y conductividad encontrados en las muestras de precipitación total colectadas en once sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre, 2007.	V	117
Cuadro 63. Comparación de los cocientes de agua de mar con los componentes de la precipitación total.	V	119
Cuadro 64. Variación de la acidez fraccional, la acidez original y la relación entre la neutralización potencial con respecto a la acidez potencial de la precipitación total colectada en los sitios de muestreo localizados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2007.	V	122
Cuadro 65. Comparación de los valores del cociente $\text{SO}_4^{-2} / \text{NO}_3^-$ obtenidos para el área metropolitana de Costa Rica con otras ciudades.	V	125
Cuadro 66. Coeficientes de correlación de Spearman para los iones inorgánicos y metales presentes en las muestras de precipitación total, colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre 2007.	V	127
Cuadro 67. Análisis de factor de todas las variables evaluadas en las muestras de precipitación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, Agosto-Noviembre 2007.	V	128
Cuadro 68. Flujos de precipitación para la especies iónicas y metálicas ( $\text{kg/km}^2$ ) presentes en las muestras colectadas en los sitios de muestreo, durante de agosto-noviembre 2007.	V	130
Cuadro 69. Flujos de precipitación diaria ( $\text{meq/m}^2\text{d}$ ) para iones en varios sitios de muestreo	V	131
Cuadro 70. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas presentes en las muestras de precipitación total colectadas en el Área	V	132

Metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre de 2007.

Cuadro 71. Coeficientes de correlación de Spearman existente entre las principales especies químicas presentes en las partículas PM <sub>10</sub> y con respecto a las muestras de precipitación total para los sitios CCLR-BE y RE-HE.	V	134
Cuadro 72. Concentración promedio de metales e iones inorgánicos presentes en las partículas PM <sub>10</sub> obtenidas, durante la época lluviosa (mayo-noviembre 2007) y seca (diciembre 2007-abril 2008), para los sitios de monitoreo ubicados en la ciudad de San José.	V	137
Cuadro 73. Coeficientes de correlación de Spearman existente entre las principales especies químicas presentes en las partículas PM <sub>10</sub> y las variables meteorológicas prevalecientes durante el muestreo.	V	138
Cuadro 74. Correlaciones de Spearman existentes para las concentraciones de algunas especies químicas presentes en las partículas PM <sub>10</sub> colectadas en los cinco sitios de muestreo.	V	141
Cuadro 75. Coeficientes de correlación de Spearman existentes entre los períodos de tiempo seco previos a las lluvias y la composición química de las muestras de precipitación total recolectadas en el Gran Área Metropolitana de San José, agosto-noviembre 2007.	V	144
Cuadro 76. Resultados del análisis de componentes principales para los datos de concentración de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> en las muestras de precipitación total obtenidos para los diferentes sitios de muestreo.	V	148

## INDICE DE FIGURAS

	Capítulo	Página
Figura 1. Ubicación geográfica del área metropolitana de Costa Rica	I	8
Figura 2. Variación de los promedios anuales de la concentración de PM <sub>10</sub> (µgm <sup>-3</sup> ) en los dos sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de San José, 2004-2008.	I	17
Figura 3. Tendencias de la concentración de dióxido de nitrógeno para los sectores comerciales en las ciudades de San José y Heredia	I	18
Figura 4. Distribución geográfica de los cinco sitios de muestreo de partículas PM <sub>10</sub> en el área Metropolitana de Costa Rica	IV	49
Figura 5. Esquema de un muestreador de aire de alto volumen empleado en la colección de partículas PM <sub>10</sub> .	IV	51
Figura 6. Mapa de distribución de los sitios de colección de muestras de precipitación total en el área Metropolitana de Costa Rica.	IV	54
Figura 7. Diagrama del colector de precipitación total	IV	55
Figura 8. Variación de la composición de las partículas PM <sub>10</sub> en los cinco sitios de muestreo del Área Metropolitana de Costa Rica, mayo-noviembre 2007.	V	97
Figura 9. Correlación entre las concentraciones molares de [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] + 2 [SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] y [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] para dos sitios CAT-SJ y CCLR-BE.	V	99
Figura 10. Variación de la concentración total de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> y Ca <sup>+2</sup> y la fracción atribuible al aerosol marino en los sitios de muestreo, mayo- noviembre 2007	V	102
Figura 11. Distribución de los porcentajes de frecuencias del pH de la precipitación total colectada en cuatro sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2007.	V	118
Figura 12. Variación de la acidez fraccional en las muestras de precipitación total colectada en sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2007	V	120
Figura 13. Diagrama Triangular de los factores de neutralización predominantes de los iones alcalinos presentes en las muestras de precipitación total.	V	123
Figura 14. Relación entre el pH de la precipitación total y la diferencia de la suma equivalente de especies ácidas y básicas	V	124
Figura 15. Diagramas FE-Al para el Pb y Fe presentes en las muestras de precipitación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre 2007.	V	133

Figura 16. Diagrama de correlación cruzada entre la concentración de partículas $PM_{10}$ versus el pH de la precipitación total registrado en CCLR-BE y REC-HE, Agosto- Noviembre 2007	V	134
Figura 17. Diagramas de correlación cruzada entre especies iónicas presentes en partículas $PM_{10}$ y precipitación total en CCLR-BE y REC-HE, Agosto- Noviembre 2007	V	135
Figura 18. Variación mensual de la concentración de las principales especies iónicas presentes en las partículas $PM_{10}$ colectadas en CAT-SJ (mayo 2007-mayo 2008).	V	138
Figura 19. Relación entre las trayectorias del viento registradas en tres sitios de monitoreo y la composición química de las muestras de partículas $PM_{10}$ colectadas.	V	140
Figura 20. Relación entre el logaritmo en base diez de la concentración de especies iónicas presentes en las muestras de precipitación total colectadas en REC HE (Agosto- Noviembre 2007) con respecto al logaritmo de la cantidad de agua precipitada durante el muestreo.	V	143
Figura 21. Relación entre las trayectorias del viento registradas en BN SJ y la composición química de las muestras de precipitación total colectadas.	V	146
Figura 22. Relación entre las trayectorias del viento registradas en dos sitios de monitoreo y la composición química de las muestras de precipitación total colectadas.	V	147

## RESUMEN

Se determinaron las concentraciones de iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y metales pesados (V, Cu, Cr, Al, Mn, Fe, Ni, Pb) presentes en muestras de partículas  $\text{PM}_{10}$  y precipitación total. La colección de muestras se realizó en cinco sitios para partículas  $\text{PM}_{10}$  y once para precipitación total, ubicados en el área metropolitana de Costa Rica. El período de muestreo comprendió los meses de agosto a noviembre de 2007, con excepción del muestreo de partículas en dos sitios de la ciudad de San José en donde se tomaron muestras de mayo 2007 a mayo 2008.

En el caso de las muestras de  $\text{PM}_{10}$ , los iones predominantes resultaron ser el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{Na}^+$  seguidos del  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  para aquellos sitios con alto flujo vehicular (Belén, Catedral, Rectoría UNA) mientras que para los sitios ubicados en la transición de zona comercial a residencial, la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  resultó ser mayor a la de  $\text{Cl}^-$ . Los constituyentes iónicos representan el 22,0, 20,0, 14,6, 20,8 y 15,7% del total de la masa de  $\text{PM}_{10}$ , 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 colectadas en los filtros de cuarzo.

Aunque las pruebas estadísticas señalen que no hay una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para los cinco sitios de muestreo de  $\text{PM}_{10}$ , los patrones de correlación y el análisis de componentes principales indican que las fuentes que afectan la variabilidad de los datos difieren para cada uno de ellos. Es por esto, que mientras en Catedral Metropolitana en San José y Rectoría en la Universidad Nacional, localizada en Heredia (sitios comerciales de alto flujo vehicular), existe una fuerte influencia antropogénica por emisiones provenientes de fuentes móviles evidenciada por las correlaciones existentes entre  $\text{PM}_{10} - \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PM}_{10} - \text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ , en el caso del Centro Comercial La Ribera en Belén, por estar en un zona industrial, se encuentran correlaciones importantes de V -  $\text{SO}_4^{2-}$ , Pb -  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cr - Al, Pb - Mn, V - Ni y Pb - Cu que caracterizan la influencia de emisiones provenientes de fuentes fijas industriales en donde se utilizan combustibles pesados como el búnker y se realizan, en algunos casos, procesos metalmecánicos a gran escala. Estas diferencias determinan, en forma adicional, algunas propiedades de las partículas como el caso de la acidez, ya que mientras que las partículas colectadas en Heredia presentan una menor acidez, debido a

una mayor contribución marina, las partículas de San José y Belén presentan mayor grado de acidez provocada en parte por concentraciones mayores de partículas de origen secundario tales como  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

En el caso de las muestras de precipitación total, los valores promedio ponderados por volumen de pH más ácidos, se registran en los sitios de la Rectoría-Heredia (4,67), ICE (4,65) y Ministerio de Seguridad Pública (4,68) en San José, los cuales se caracterizan por estar ubicados en zonas comerciales de alto flujo vehicular. Para estos tres sitios aproximadamente entre el 3,5 - 6% de los eventos presentan pH mayores a 5,6, que es el pH del agua de nube en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico. Los sitios de muestreo localizados en zonas con menores tasas de flujo vehicular: Biblioteca Nacional en San José (5,01), Iglesia de los Ángeles (5,00) y Parque de Mercedes Sur (5,06) en Heredia presentan medias ponderadas de pH menos ácidas, en las cuales un 25-26% de los eventos mostraron valores mayores a 5,60. Las concentraciones de las especies iónicas más importantes presentes en las muestras de precipitación total obedecen el siguiente orden:  $\text{Na}^+ > \text{SO}_4^{-2} > \text{Ca}^{+2} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{NO}_3^-$  representando el 56,6, 17,7, 13,1, 5,6, 2,5, 1,6 y 0,8% respectivamente. El Al, Fe y Mn resultaron ser las especies metálicas más abundantes.

De acuerdo con los datos obtenidos para las concentraciones de metales presentes en las partículas y muestras de precipitación total, solamente en el caso del Pb y Cu se presentan factores de enriquecimiento significativos (mayores a 10), sin embargo llama la atención el hecho de que en el caso de Belén, el V resulte con un enriquecimiento importante.

Al analizar el efecto de las variables meteorológicas sobre la composición química de las muestras de precipitación total se encontró que la concentración de especies iónicas presentes en estas, decrecen logarítmicamente al aumentar la cantidad de agua precipitada durante el muestreo. El ión  $\text{H}^+$  es la excepción a este comportamiento, ya que su concentración crece al aumentar el volumen de lluvia en todos los sitios de muestreo. En forma adicional, las concentraciones de las especies químicas, en todos los sitios de muestreo, resultaron ser mayores cuando la trayectoria de las masas de aire es sureste, debido probablemente a la concentración de actividades industriales en ese sector de la región en comparación con las zonas residenciales localizadas al suroeste del área metropolitana. Vale la pena resaltar que las concentraciones de especies iónicas en las

muestras resultaron ser mayores a velocidades del viento menores a 1,5 m/s. Lo anterior, se puede explicar debido al hecho de que al disminuir los vientos la remoción de gases y partículas existentes en los sitios de muestreo es menor, permitiendo un mayor lavado durante las lluvias. Un efecto similar se pudo observar en el caso de las partículas  $PM_{10}$  ya que los iones que tienen un origen predominante en el aerosol marino, poseen una fuerte correlación negativa con el nivel de precipitación ocurrida durante el muestreo.



## ABSTRACT

Concentrations of several ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) and heavy metals (V, Cu, Cr, Al, Mn, Fe, Ni, Pb) were determined in samples of  $\text{PM}_{10}$  and bulk precipitation. For  $\text{PM}_{10}$ , the samples were collected in five sites and for bulk precipitation in eleven sites, both located in the metropolitan area of Costa Rica during August to November 2007. Except for two  $\text{PM}_{10}$  sampling sites of San Jose City collected between May 2007 to May 2008.

For  $\text{PM}_{10}$  samples, the predominant ions were  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Na}^+$  followed by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  for those sampling sites with high traffic flow (Belen, Cathedral, UNA Rectory). While for the sites between commercial and residential zones the concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$  was greater than  $\text{Cl}^-$ . The ionic constituents represented 22.0, 20.0, 14.6, 20.8 and 15.7% of the total  $\text{PM}_{10}$  mass collected at the sampling sites located in Metropolitan Cathedral (San Jose), Board of Education (San Jose), National University Rectory (Heredia), Fortin (Heredia) and Belen respectively. For the heavy metals analysis in  $\text{PM}_{10}$ , the most important metals found were Fe, Al, Mn and Cu.

Although statistical tests indicate that there is no significant difference between them, correlation patterns and principal component analysis indicate that the sources that affect the variability of the data differ between sites. This explains while in San Jose Metropolitan Cathedral and National University Rectory, located in Heredia (commercial zone with high traffic flow), there is a strong influence of anthropogenic emissions from mobile sources evidenced by the correlations between  $\text{PM}_{10}$  -  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PM}_{10}$  -  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{SO}_4^{2-}$ . In the case of Belen, an important industrial zone, there are significant correlations of V -  $\text{SO}_4^{2-}$ , Pb -  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cr - Al, Pb - Mn, V - Ni and Pb - Cu which indicates the influence of emissions from industrial stationary sources that use heavy fuels such as bunker and large-scale metalworking processes. These differences determined some properties of the particles as the case of acidity, because while the particles collected in Heredia have a lower acidity, due to higher marine contribution, the particles of San Jose and Bethlehem have a higher acidity caused in part by higher concentrations of minor constituents such as  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ .

In the case of total precipitation samples, the volume weighted average values of pH, more acid in the sites, were recorded in the Rectory-Heredia (4.67), ICE (4.65) and Ministry of Public Security (4.68) in San Jose, which are characterized for being located in commercial zones of high traffic flow. For these three sites approximately between 3.5 - 6% of events have pH greater than 5.6, which is the pH of cloud water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide sampling. For the sites located in areas with lower traffic flow: National Library in San Jose (5.01), Church of the Angels (5.00) and South Mercedes Park (5.06) in Heredia, the weighted averages have less acidic pH, where a 25 - 26% of the events showed higher values than 5.60. Concentrations of major ionic species present in precipitation samples obey the following order:  $\text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{NO}_3^-$  representing 56.6, 17.7, 13.1, 5.6, 2.5, 1.6 and 0.8% respectively. Al, Fe and Mn were the most abundant metal species in total precipitation.

According to the concentrations of metals found in particles and precipitation samples, only Pb and Cu showed significant enrichment factors (greater than 10). However, is important to notice that in the case of Belen the V has an important enrichment factor compared to the rest of the sites.

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

### 1.1. Planteamiento del Problema:

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 km<sup>2</sup>, no se escapa de padecer problemas de contaminación del aire concentrados principalmente en el Gran Área Metropolitana, región que se caracteriza por ser una meseta de aproximadamente 2700 km<sup>2</sup> 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 771 600 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, 2002), 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 PM<sub>10</sub> que van desde 41 a 58 µg/m<sup>3</sup> (Herrera y Rodríguez, 2007).

Las partículas atmosféricas están conformadas por una mezcla de emisiones directas generadas desde una gran variedad de fuentes y se forman por diferentes mecanismos tales como la conversión gas-partícula. Las partículas tienen una influencia importante en la transmisión de radiación atmosférica y en el ciclo del agua, de tal forma que pueden alterar el sistema de intercambio de energía entre la tierra y la atmósfera, mediante la absorción y dispersión de radiación solar, afectando directamente el clima (Su and Chen, 1997; Qian et al., 1999; Meinrat et al., 1997; Dusek et al., 2006). En forma adicional, las partículas pueden generar otras afectaciones al ambiente, tales como: enriquecimiento de ecosistemas costeros debido a la transferencia aire-agua y disminución de la visibilidad en los centros urbanos, entre otras (United States Environmental Protection Agency, 1997).

Distintas publicaciones sobre los niveles de contaminación generados por las partículas hacen mención a los peligros a la salud humana asociados con el incremento en la inhalación de la masa de partículas (Moreno et al., 2005). Sin embargo, las correlaciones epidemiológicas generalizadas encontradas entre las concentraciones de partículas y los efectos a la salud oscurecen el hecho de que dichas partículas que respiran los individuos que viven en una determinada región, contiene una mezcla variable y compleja de distintos elementos químicos y compuestos que provienen de diferentes fuentes. Este hecho se hace sumamente importante, si se piensa que los problemas de salud pudieran ser asociados a ciertos componentes específicos presentes en las partículas y no tanto al incremento de masa de las mismas en el aire (Adamson et al., 2000).

Las diferencias en la toxicidad de los aerosoles puede ser asociada no sólo al incremento en la concentración másica, sino también a las variaciones en el tamaño de las partículas (Schwartz and Meas, 2000), su forma y química (Richards, 1997; Adamson et al., 2000), y a la presencia de pequeñas cantidades de elementos altamente tóxicos (Nawrot et al., 2006), especialmente si estos son solubles en agua (Fernández Espinosa et al., 2002; Birmili et al., 2006). En este contexto los metales traza, presentes en las partículas generalmente en pequeñas cantidades, juegan un rol muy importante en los problemas de salud humana debido a que son altamente bioreactivos. Así por ejemplo, los metales presentes en las partículas se encuentran en las fracciones fina y ultrafina de tamaño (Milford and Davidson, 1985; Utsunomiya et al., 2004; Birmili et al., 2006) circunstancia que facilita su ingreso a la región alveolar de los pulmones (Schaumann et al., 2004).

Mientras que algunas emisiones de metales son generadas debido a procesos naturales (erupciones volcánicas, tormentas de polvo, incendios forestales, etc), la

mayoría de ellas son de origen antropogénico. Por ejemplo el V, Co, Mo, Ni, Sb, Cr, Fe, Mn y Sn son emitidos durante los procesos de combustión de hidrocarburos fósiles (Pacyna, 1986; Lin et al., 2005) mientras que el As, Cr, Cu, Mn y Zn son relacionados con emisiones directas provenientes de industrias metalmeccánicas (Pacyna, 1986; Querol et al., 2002). La contaminación causada por el tráfico vehicular implica la emisión de importantes cantidades de metales traza en donde se incluye Fe, Ba, Pb, Cu, Zn y Cd (Pacyna, 1986; Birmili et al., 2006).

La evaluación de la composición química de las partículas determina no sólo su potencial toxicológico y su comportamiento en el ambiente (Pacyna, 1998) sino que resulta una ayuda muy valiosa para evaluar la contribución de las distintas fuentes, sobre todo a la hora de desarrollar estrategias para controlar y abatir la contaminación atmosférica (Bessagnet et al., 2004; Simpson et al., 2003).

Sin embargo, es importante no olvidar que los contaminantes una vez emitidos a la atmósfera pueden ser removidos por precipitación húmeda o seca (Duce et al., 1983). La precipitación húmeda tiene lugar en forma intermitente, mientras que la precipitación seca es continua. En la precipitación húmeda, los gases y las partículas son transportados hacia la superficie por gotas de agua, donde colisionan, son absorbidos o experimentan reacciones químicas en fase acuosa (Seinfeld, J.H. y Pandis, 1998; Stockwell et al., 1995). Las reacciones en fase acuosa juegan un papel muy importante en la formación de ácidos en la atmósfera, el principal proceso que contribuye a la precipitación de especies ácidas es la precipitación pluvial. Duce y Hoffman, (1976) concluyeron que la remoción de partículas por lluvia es aproximadamente dos veces más grande que la precipitación seca.

Así por ejemplo, el flujo atmosférico es la mayor contribución de metales traza e iones inorgánicos en sistemas marinos y terrestres (Barrie et al., 1987; Tramontano et al., 1987), el flujo atmosférico de aerosoles a la superficie, tanto marino como terrestre, está controlado por la depositación directa, mientras que en la precipitación húmeda, las especies en disolución dependen de la solubilidad de éstos en función del pH de lluvia (Chan et al., 1997). El 89% de los metales pesados, por ejemplo, se disuelven en agua de lluvia y por lo tanto, llegan a la vegetación y a los suelos, por procesos que favorecen la ruta de entrada de estos metales a los organismos (Valenta et al., 1986). Esta concentración es altamente variable entre los diferentes eventos de lluvia (Ames et al., 1987; Khemani et al., 1989; Tuncel y Ungor, 1996; Luo, 2001).

Para el desarrollo e implementación de políticas que garanticen la protección de la salud humana y el medio ambiente de los efectos causados por los contaminantes del aire, en especial por las partículas, los tomadores de decisiones requieren de

suficiente información científica sobre la ocurrencia, distribución espacial y la variabilidad de las posibles fuentes que están generando este contaminante. Solo por medio de esos datos es posible diseñar una estrategia efectiva de mitigación, tanto a escala local como a mesoescala, o evaluar la exposición humana a las partículas y los subsiguientes riesgos a la salud inherentes a dicha exposición (Watson et al., 2002; Hopke et al., 2006).

## **1.2. Justificación:**

El primer intento de elaborar un diagnóstico sobre el problema de la contaminación del aire en Costa Rica, se inició en 1971 con el apoyo de la Organización Panamericana de la Salud, y se interrumpió en 1973. En 1979, se coordinó un estudio que permitió valorar la presencia de algunos contaminantes en el aire, reportando que las concentraciones obtenidas superaban las registradas en 1971. En 1989, un estudio parcial estableció el serio daño causado por la contaminación del aire sobre el edificio del Teatro Nacional, ubicado en la ciudad de San José, y en 1993, el Programa de Estudios de Calidad del Aire (PECAire) de la Universidad Nacional, inicio una campaña de monitoreo de calidad del aire en San José, para seis sitios, incluyendo los siguientes contaminantes: PM<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. Este monitoreo realizado con una mezcla de métodos manuales y pasivos se extendió hasta el año 2000, cuando concluyó el financiamiento aportado por la fundación suiza SWISSCONTACT (Rodríguez y Herrera, 2004). Al inicio de esta campaña de monitoreo se obtenían concentraciones de PM<sub>10</sub> para la ciudad de San José de 57 µg/m<sup>3</sup> como promedio anual, valores que disminuyeron casi en un 20% para el año 1999, a partir de la entrada en vigencia del primer intento de un programa de revisión técnica vehicular denominado "ECOMARCHAMO" (Alfaro, 1999).

No es sino a partir del año 2003, cuando el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional, en coordinación con el Ministerio de Salud y la Municipalidad de San José, reanuda el monitoreo de las concentraciones de partículas PM<sub>10</sub> en dos sitios de la Ciudad de San José, manteniendo actividades hasta la fecha. Posteriormente en el año 2006, se inician mediciones en tres sitios más, dos ubicados en la ciudad de Heredia y uno en el cantón de Belén. A pesar de que se cuenta con información discontinua, sobre las concentraciones de partículas PM<sub>10</sub> existentes en la ciudad de San José desde el año 1993, no se cuenta con datos de composición química de las mismas.

De igual forma, se han realizado algunos estudios de precipitación total únicamente en las cercanías del Volcán Poás con el fin de valorar los impactos generados a los

ecosistemas cercanos, por las emisiones de dióxido de azufre generadas por este macizo volcánico (Alfaro, 1999).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el presente estudio constituye el primer esfuerzo realizado en Costa Rica (además de ser el único en toda Centroamérica y el Caribe realizado hasta el momento), para determinar la composición química de muestras de partículas  $PM_{10}$  y precipitación total y permite contribuir, junto con los trabajos realizados por otros autores (Baez et al, 2007; Bilos et al, 2001; Braga et al, 2005; Quintero et al, 2004) a incrementar la información existente, en esta materia, para centros urbanos latinoamericanos.

En forma adicional, el presente estudio permite, como valor agregado, estudiar los procesos que determinan la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y la precipitación total en una región urbana, con una importante concentración de actividades antropogénicas, que se encuentra localizada en una cuenca atmosférica, con una altura promedio de 1100 metros sobre el nivel del mar, que se ve afectada tanto por vientos de escala sinóptica (vientos alisios, los oestes sinópticos y los oestes ecuatoriales), como por vientos de mesoescala (brisas de mar y tierra, brisas de valle y montaña, las ondas de montaña y los vórtices de sotavento), donde se observa claramente un patrón de distribución de la lluvia opuesto al de la velocidad del viento, presentando las mayores concentraciones de partículas en época lluviosa, con valores promedio mensuales superiores a los  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para zonas de alto flujo vehicular e industriales de acuerdo a lo reportado por Herrera y Rodríguez (2007).

El conocimiento de la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y precipitación total permitirá predecir los posibles impactos causados por estas, a la salud humana y a los ecosistemas tanto terrestres como acuáticos, en un país que con una extensión de tan sólo  $51\,100 \text{ km}^2$  posee el 5,5% de la diversidad biológica existente en el planeta y cuyas áreas protegidas asciende a prácticamente al 25% de la extensión de su territorio. A partir del conocimiento de la situación actual, se podrán formular las directrices generales para el desarrollo de estrategias de prevención, minimización y control de la contaminación atmosférica en el Área Metropolitana de Costa Rica.

### **1.3. Objetivo General:**

Determinar la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y muestras de precipitación total colectadas en el Área Metropolitana de Costa Rica, con el fin de generar información científica pertinente que sirva de punto de partida para el posterior desarrollo de políticas que garanticen la protección de la salud humana y el medio ambiente.

### **1.4. Objetivos Específicos:**

-Estudiar las variaciones, temporales y espaciales, en las concentraciones de iones inorgánicos y metales pesados presentes en las muestras de precipitación total y partículas  $PM_{10}$ , con el fin investigar los posibles patrones de correlación existentes.

-Utilizar herramientas estadísticas y factores de enriquecimiento, entre otras variables, para identificar y estimar el aporte de las posibles fuentes que influyen la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y muestras de precipitación total colectadas en el Gran Área Metropolitana de Costa Rica.

-Analizar el efecto de las variables meteorológicas registradas en los sitios de muestreo, en las concentraciones de iones inorgánicos y metales pesados presentes en las muestras de precipitación total y partículas  $PM_{10}$  colectadas.

-Estudiar las características de las partículas  $PM_{10}$  y precipitación total, derivadas a partir de su composición química, con el fin de evaluar su capacidad para generar potenciales impactos al medio ambiente.

### **1.5. Metas propuestas:**

-Contar con un diagnóstico preliminar de la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y muestras de precipitación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, que incluya entre otras cosas: sitios de muestreo ubicados en zonas representativas de acuerdo con los patrones de uso de suelo predominantes en la región, protocolos de aseguramiento de la calidad que garanticen la validez de la información obtenida, diseño experimental que permita evaluar tanto la variabilidad espacial como temporal de la composición química de las partículas y precipitación total.

-Identificar las principales fuentes o procesos que determinan la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y precipitación total en el área metropolitana de Costa Rica.



-Reconocer los posibles impactos generados a los ecosistemas provocados por las características derivadas de la composición química de las partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total.

-Establecer el papel que juegan las distintas variables meteorológicas sobre la composición química de las partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total en el área metropolitana de Costa Rica.

## **1.6. Descripción del Área de Estudio:**

### **1.6.1. Clima y Relieve:**

El principal rasgo orográfico que presenta Costa Rica es un sistema montañoso central que la atraviesa de noroeste a sureste y que conforma una meseta central de aproximadamente 2700 km<sup>2</sup>, con una altitud promedio de 1100 metros sobre el nivel del mar, conocida como Área Metropolitana. Este eje montañoso es una continuación de las cordilleras centroamericanas.

La interacción de los vientos sinópticos con la compleja topografía y la generación de vientos locales son factores muy importantes en los regímenes de lluvia que se observan. En general, la cadena montañoso que atraviesa longitudinalmente el país, lo divide en dos

vertientes que se caracterizan por regímenes de precipitación muy diferentes: Vertiente del Pacífico y Vertiente del Caribe. Ambos regímenes presentan diferencias en cuanto a su distribución mensual y en las horas en que ocurre la lluvia (Zarate, 1977). La Vertiente del Pacífico es menos lluviosa que la del Caribe y se caracteriza por una estación seca y otra lluviosa bien definidas. En la Vertiente del Caribe no se puede decir que existe una estación completamente seca, solamente se presenta una disminución relativa de la lluvia durante los meses de febrero y abril, septiembre y octubre (Campos y Castro, 1992).

El área metropolitana de Costa Rica se ve afectada tanto por vientos de escala sinóptica (vientos alisios, los oestes sinópticos y los oestes ecuatoriales) como por vientos de mesoescala, en los cuales se consideran las brisas de mar y tierra y las brisas de valle y montaña, las ondas de montaña y los vórtices de sotavento (Zárate, 1977). De esta forma, en los meses comprendidos entre diciembre y abril, aumenta la velocidad del viento debido al incremento de los vientos alisios, inhibiendo el desarrollo y avance de las brisas de mar del Pacífico, que son las responsables de la generación de lluvias dando origen a una época seca. Debido a lo anterior, se observa claramente

un patrón de distribución de la lluvia opuesto al de la velocidad del viento, es decir existe un aumento de precipitación cuando la rapidez del viento tiende a disminuir de tal forma que se presenta una época lluviosa de mayo a noviembre.

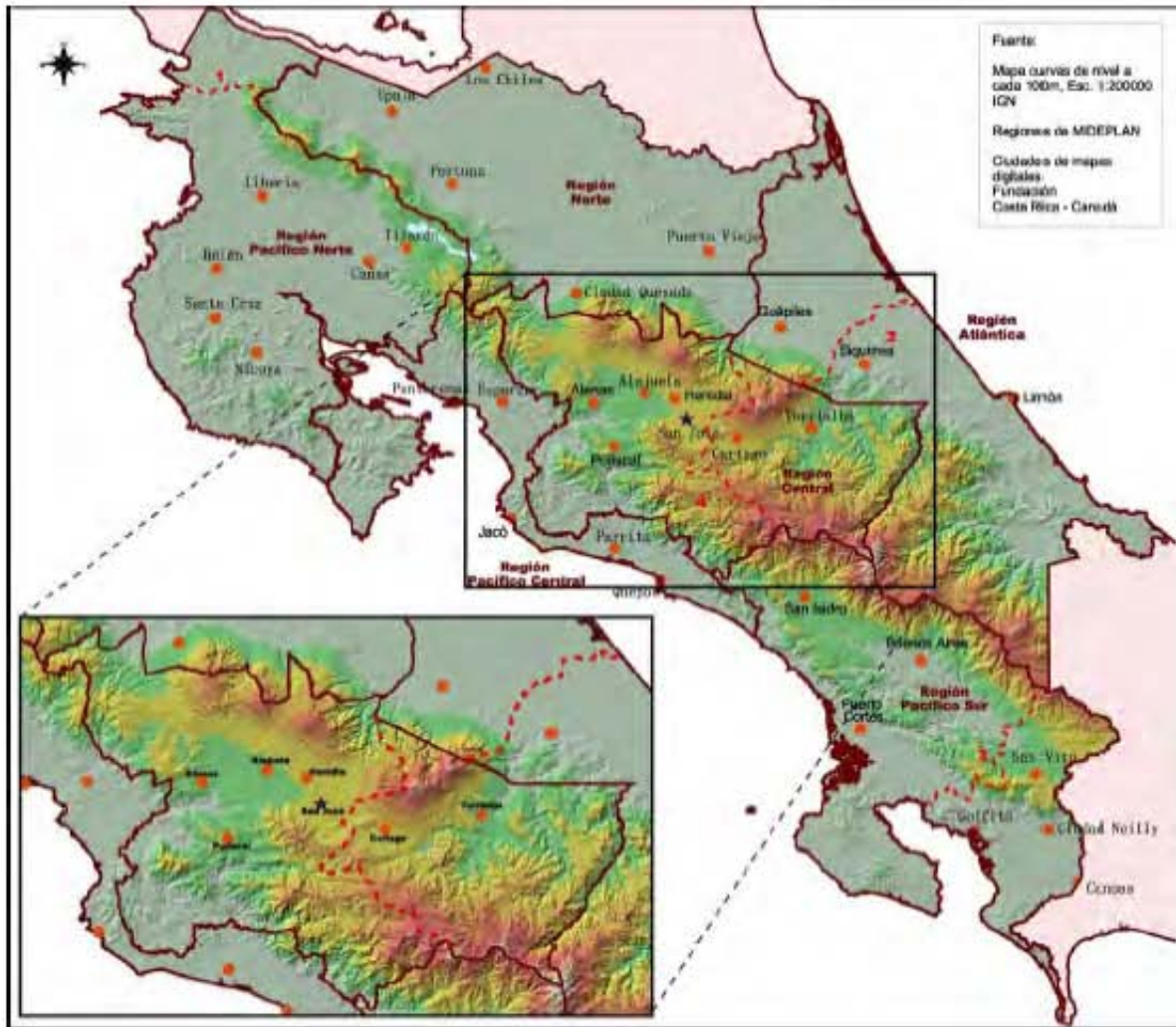


Figura 1. Ubicación geográfica del área metropolitana de Costa Rica

### 1.6.1.1. Vientos sinópticos

#### *Vientos alisios*

Costa Rica está ubicada en la zona tropical norte del hemisferio occidental, región que se encuentra bajo la influencia de los vientos alisios. La dirección media de estos vientos es del este-noreste en el hemisferio norte, casi perpendicular al sistema montañoso del país.

Aunque el viento predominante en Costa Rica es el flujo alisio, existen otros regímenes de viento con componente del oeste que lo interrumpen (Zárate, 1977). Los mismos son:

### ***Oestes sinópticos de la troposfera baja y media***

Son aquellos vientos con componente del oeste presente en la troposfera media y baja y que afectan todo el territorio nacional. Se manifiestan como consecuencia de la presencia de disturbios ciclónicos localizados en el Mar Caribe y el norte y noreste de América Central, tales como bajas presiones, tormentas tropicales o huracanes.

Debido a la influencia de estos vientos en la Vertiente del Pacífico se pueden presentar temporales o veranillos según sea el espesor de la capa húmeda, cuyo tope está definido por la isólinea de humedad relativa del 50%, y de la cortante vertical del viento. También estos vientos son los responsables de las lluvias intensas en la Vertiente del Pacífico, cuando une su efecto a las barreras orográficas de América Central (Campos y Castro, 1992).

### ***Oestes ecuatoriales en la troposfera baja***

Estos vientos, de escala sinóptica, afectan las costas del Pacífico y el área metropolitana del territorio costarricense. Se producen debido al desplazamiento de la vaguada ecuatorial, del Ecuador hacia el hemisferio norte, lo que causa que el viento con componente inicial del este se desvíe hacia la baja presión y adquiera componente del oeste entre el Ecuador y la vaguada tropical. Los oestes ecuatoriales afectan la costa occidental de Centroamérica, principalmente desde abril hasta octubre.

#### **1.6.1.2. Vientos de mesoescala**

Son tipos de circulación de escala media que se asocian a las características de la superficie o de la topografía de la región y son inducidas en forma térmica, como las brisas de mar y tierra, de valle y montaña, ó en forma mecánica, como las ondas de montaña y vórtices de sotavento (Atkinson, 1981).

#### ***Brisas de mar y tierra***

La diferencia en las capacidades de respuesta de las áreas de tierra firme y del océano al campo de radiación origina un gradiente de temperatura, el cual produce en la atmósfera una inestabilidad baroclínica. Genera un sistema de circulación atmosférica conocido como brisa de mar en el día y brisa de tierra en la noche. Durante el día, la superficie terrestre se calienta más que la superficie del mar y como la densidad decrece hacia arriba, las superficies de densidad constante tienen una

pendiente hacia arriba de la tierra al mar. Debido a que las superficies isobáricas son usualmente casi horizontales, los dos conjuntos de líneas se intersectan para formar un campo solenoidal en el plano vertical (efecto baroclínico). Este campo origina un sistema de circulación consistiendo de una corriente hacia la tierra adyacente a la superficie y un retorno más débil arriba. Debido al efecto de Coriolis el viento en superficie va rotando hacia la derecha en el hemisferio norte tendiendo a hacerse paralelo a la costa. El efecto es más pequeño en latitudes bajas. Varios factores, tales como el viento prevaleciente de gran escala, la topografía, la irregularidad de la costa y la estabilidad de la atmósfera pueden afectar la brisa de mar.

La brisa de tierra responde a una circulación contraria a la brisa de mar. El viento en superficie, fluye, durante la noche, desde la tierra hacia el mar. La brisa de tierra no es tan intensa como la brisa de mar, ni en velocidad ni en altura de desarrollo, ya que la fuente de calor es menor.

### ***Brisas de montaña y valle***

Los vientos de montaña y de valle poseen un mecanismo similar al de las brisas de mar y tierra. En el día, la radiación absorbida por la ladera de una montaña, permite que el aire sobre la pendiente esté más caliente que el de la atmósfera libre, a la misma altitud. Estas diferencias generan gradientes de temperatura y de presión, los cuales producen vientos pendiente arriba en la montaña durante el día y pendiente abajo en la noche.

En un valle, cada ladera produce un sistema de brisas, pero en general, durante el día se tendrán brisas ladera arriba en la capa superficial y sus corrientes de retorno más arriba. Como resultado se presenta una corriente de subsidencia sobre el valle, estableciendo un gradiente de temperatura entre la región central y externa del valle, y una circulación a lo largo del eje y hacia el interior del valle, llamada brisa del valle.

### **1.6.2. Patrones de transporte en la región:**

El transporte urbano en el área metropolitana de Costa Rica se divide en servicios públicos y el resto de modos de locomoción. El transporte público funciona por medio de concesiones y permisos a empresas privadas de autobuses y taxis. La mayoría de la población, más del 75% de los usuarios, utilizan el transporte por autobús, pero actualmente éste adolece de integración consigo mismo y con los otros sistemas urbanos de transporte. Su explotación es compartida por una serie de empresas medianas y pequeñas que operan bajo un anticuado sistema radial de servicio entre las ciudades más importantes y sus alrededores. El actual sistema de explotación no se adapta a los cambios experimentados por las ciudades más importantes en los

últimos cuarenta años. La problemática mayor se concentra en la ciudad de San José. El esquema de servicios no responde a las reales necesidades de los usuarios, a las líneas de deseo de viajes y, por lo tanto, está impidiendo mejoras en la movilización (tiempos y tarifas menores), economías de escala y mejoras tecnológicas. Las flotas son heterogéneas, en muchos casos no adecuadas para un verdadero transporte masivo y, en otros casos, además, antiguas, de alto consumo energético, muy contaminantes y, en la situación extrema, faltas de seguridad, lo que da por resultado una baja calidad de servicio. Dada la problemática apuntada, los concesionarios han ido perdiendo demanda a costas de servicios provisionales como son las llamadas “rutas especiales” o del servicio por taxi, mucho más oneroso. San José cuenta con una cantidad de taxis por habitante muy superior a otras ciudades de dimensión similar, en las que el transporte masivo funciona más adecuadamente. Esto demuestra claramente la problemática del transporte por autobús. Pero los taxis, que constituyen el otro componente importante del transporte público, también operan en condiciones de baja calidad del servicio, en forma legítima o ilegítima, lo que agrava el problema del transporte público general (INEC, 2002).

El resto del transporte urbano es privado, constituido por flotas de automóviles, pick-ups, camiones livianos y pesados y otros. Debe destacarse que, si bien se han hecho esfuerzos en los últimos años, el uso de la infraestructura por esas flotas y las del servicio público, es prácticamente indiscriminado. Es decir, no existen suficientes corredores exclusivos para el transporte público, o rutas de travesía para vehículos livianos, o una mejor definición de corredores y control para el transporte pesado y de materiales peligrosos. El transporte general de carga representa un porcentaje muy importante del total de la flota nacional (24%) y sus características principales son que el 64% está constituido por automotores de dos ejes, el combustible más usado es el diesel y su tendencia es a incorporar menos unidades por año a la flota nacional, lo que ha venido envejeciendo rápidamente esta flota (el 85% tiene más de 15 años). El sistema de carga pesada está compuesto por un gran número de empresas pequeñas y mal organizadas que no pueden competir eficientemente con pocas empresas de carácter multinacional. Muchos vehículos no cuentan con parqueos adecuados y pernoctan sobre las carreteras, incluso en las calles de barrio. Por otro lado, los vehículos livianos no cuentan con rutas de travesía claramente identificadas. Todo esto afecta espacios importantes de la ciudad y sus barrios y obliga a una competencia inapropiada entre los diversos usos de esos espacios, por ejemplo entre zonas para parqueos y zonas para carga y descarga de bienes, con rutas de travesía o parques o paseos peatonales. Con relación al transporte peatonal y otros no

motorizados, no han sido suficientemente abordados ni han constituido una prioridad en los planes técnicos o políticos, a pesar de ser medios utilizados masivamente que no producen contaminación (INEC, 2002).

### **1.6.3. Patrones de consumo energético y uso de combustibles**

En el 2007, el consumo final total de energía secundaria, con fines energéticos en Costa Rica, fue de 118 417 terajulios. De esta cifra, los productos derivados del petróleo representan un 75,22%; la electricidad un 24,68% y la biomasa un 0,10%. En los últimos tres años, se observa que el consumo final total de energía secundaria creció un 6,12%, crecimiento en cual, el sector transporte (terrestre, aéreo y marítimo) representa, en ambos casos, aproximadamente, un 55% del consumo energético nacional (RECOPE, 2007).

Según los informes de ventas de la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) en el 2006, se consumió un total de 16 106 794 barriles; en el 2007, 17 253 836 barriles de combustible para el mercado nacional; esto significa un crecimiento real del 7,1%. Las ventas de gasolinas (regular y súper) y el diésel son los de mayor consumo a nivel nacional; durante el año 2007, estos combustibles representaron el 77% de las ventas totales, y el 23% restante se distribuye entre los otros siete productos que coloca RECOPE en el mercado nacional.

El sector transporte es el responsable de consumir, en promedio, el 72% de las ventas totales de RECOPE. Por sector transporte se entiende el combustible que se vende al transporte marino (IFO-380), el cual representa, en promedio, un 3,5% de las ventas; este consumo se suma con el combustible que se vende para el transporte aéreo o sea el Jet A-1 y el Av- Gas con una participación promedio del 8,5% de las ventas totales. En cuanto al transporte terrestre, se estima que el 60% de las ventas totales de RECOPE van dirigidas a este sector, en este caso se está hablando de la totalidad de las gasolinas (regular y súper) y se estima que un 75% de las ventas totales de diésel sin el Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), van para este sector (RECOPE, 2007). Por lo tanto, se calcula que para el 2006, se destinó para este fin, aproximadamente, 9 767 991 barriles de este combustible y para el 2007, fue de 10 406 561 barriles, lo cual significa una tasa de crecimiento del 6,53% en la demanda.

El transporte terrestre es el sector que más consume combustible, con una tasa de crecimiento para el periodo de estudio del 8,24%, este resultado puede estar asociado con la dinámica del parque automotor, en términos globales, ya que de acuerdo con datos del Departamento de Seguros Obligatorios del Instituto Nacional de Seguros (INS), el número de vehículos registrados en el 2006, era de 729 487; mientras que en

el 2007, era de 771 647, con una tasa de crecimiento del 5,77%, situación que se ha mantenido durante los últimos cinco años, al margen de los altos precios internacionales de los combustibles, concretamente gasolinas y diésel.

#### 1.6.4. Gestión de Calidad del Aire en Costa Rica:

##### 1.6.4.1. Instrumentos legales:

A pesar de que la Ley Orgánica del Ambiente (Ley 7554) promulgada en 1995, establece en su artículo 63 que *“para evitar y controlar el deterioro atmosférico, el Poder Ejecutivo, previa consulta con los organismos representativos del sector productivo, emitirá las normas técnicas correspondientes y exigirá la instalación y operación de sistemas y equipos adecuados para prevenir, disminuir y controlar las emisiones que sobrepasen los límites permisibles”*, no es sino hasta el mes de marzo de 2002 cuando se promulgan en Costa Rica, dos decretos presidenciales: 30221-S y 30222-S-MINAE. Dichos instrumentos jurídicos contemplan los niveles permitidos de contaminantes en el aire ambiente (cuadro 1), como medio de protección de la salud de la población, y los límites máximos de emisión de contaminantes generados por calderas que operan con combustibles permitidos (biomásicos, carbón y combustóleo) respectivamente.

**Cuadro 1. 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 salud de población)
Dióxido de Azufre (SO <sub>2</sub> )	365 µg/m <sup>3</sup> (24 horas)	Sin sobrepasar más de una vez al año	80 µg/m <sup>3</sup> (promedio anual)
Dióxido de Nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	400 µg/m <sup>3</sup> (1 hora)	Sin sobrepasar más de una vez al año	100 µg/m <sup>3</sup> (promedio anual)
Monóxido de Carbono (CO)	40 mg/m <sup>3</sup> (1 hora)	Sin sobrepasar más de una vez al año	
Partículas PM <sub>10</sub>	150 µg/m <sup>3</sup> (24 horas)	Sin sobrepasar más de una vez al año	50 µg/m <sup>3</sup> (promedio anual)
Ozono	160 µg/m <sup>3</sup> (1 hora)	Sin sobrepasar más de una vez al año	

A raíz del decreto 30222-S-MINAE, las industrias que poseen calderas en operación deben presentar anualmente al Ministerio de Salud un reporte operacional, donde se anexe un informe de un laboratorio químico autorizado sobre las concentraciones de contaminantes emitidas al aire por estas. Dicho ministerio, con base en los criterios establecidos en este decreto, dicta medidas cautelares en caso de incumplimiento de los niveles máximos permitidos. En la actualidad, se está trabajando en la redacción de un nuevo decreto que incluya todas aquellas fuentes fijas diferentes a las calderas, tales como: hornos, cámaras de extracción, etc.

En forma adicional a mediados del 2002, el Ministerio de Obras Públicas y Transportes a través del decreto 30184-MOPT implementó, mediante un modelo de concesión, la operación en el país de un sistema de Revisión Técnica Vehicular, como única herramienta orientada al control de las emisiones de fuentes móviles. Un estudio realizado por la Agencia de Cooperación Alemana (GTZ) evaluó las emisiones evitadas por la implementación de la revisión técnica en Costa Rica de algunos contaminantes del aire. La investigación tomó en cuenta 94000 pruebas de emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados, llevadas a cabo por el operador de la Revisión Técnica Vehicular, en el Área Metropolitana, durante los años 2003, 2004 y 2005. Debido a que estos parámetros son medidos únicamente en motores de gasolina, el estudio contempló solamente este tipo de vehículos: carros particulares, taxis y carga liviana. Comparando los años 2003 y 2004, se determinó que hubo una reducción en las emisiones de CO de 46564 toneladas en el 2003 a 42178 toneladas, es decir, una reducción del 9,4%, a pesar de que la flota vehicular aumentó en esos años en aproximadamente un 14% (GTZ, 2005).

#### **1.6.4.2. Monitoreo de calidad del aire, principales tendencias**

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



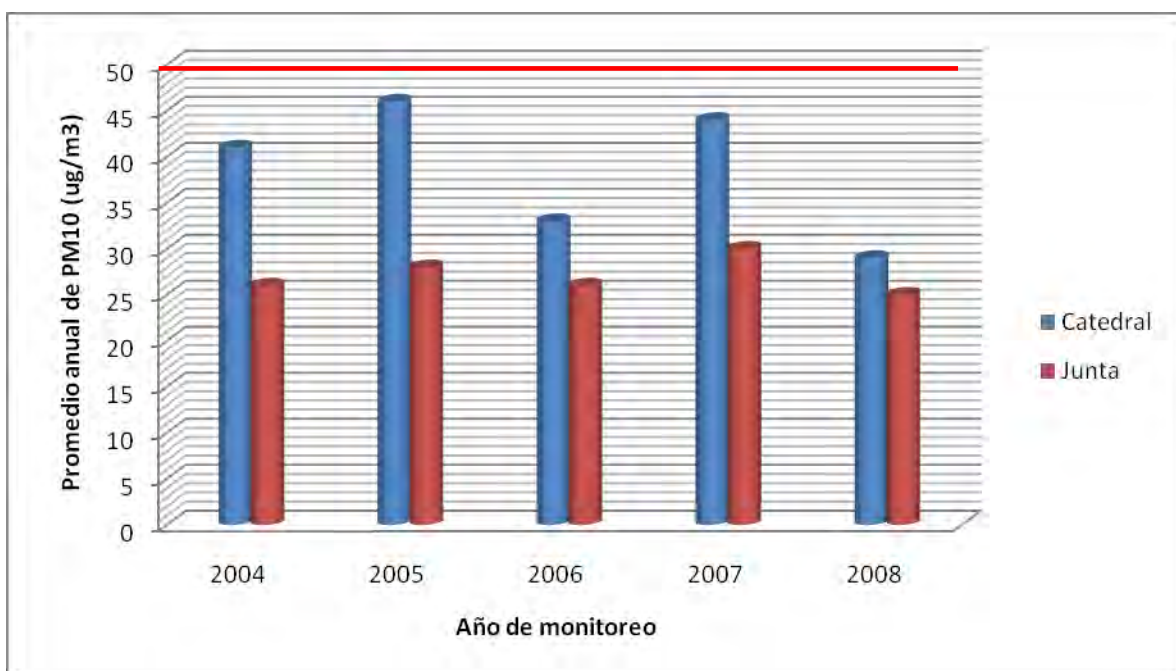
respaldo de la validez técnica de los resultados se sustenta en la acreditación bajo la norma INTE-ISO/IEC-17025:2005 de los siguientes ensayos químicos: partículas PM<sub>10</sub>, dióxido de nitrógeno tanto por difusión pasiva como método activo, dióxido de azufre por método activo, monóxido de carbono, aniones (cloruro, sulfato y nitrato) en partículas PM<sub>10</sub>, 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](http://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 PM<sub>10</sub>. La distribución de los sitios de monitoreo por contaminante, así como la frecuencia de recolección de las muestras se presentan en el cuadro 2.

**Cuadro 2. Principales características de la red de monitoreo de calidad del aire que opera en el área metropolitana de Costa Rica.**

<b>Contaminante</b>	<b>Cantidad de Estaciones</b>	<b>Frecuencia de Medición</b>	<b>Metodología Utilizada</b>	<b>Antigüedad de la estación</b>
<b>Precipitación Total</b>	11 (05 San José, 2 Belén, 4 Heredia)	24 horas	Colector al aire libre/Absorción Atómica y Cromatografía	2007
<b>Partículas PM<sub>10</sub></b>	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: 2006 Belén: 2006
<b>Dióxido de Nitrógeno (NO<sub>2</sub>)</b>	35 (14 San José, 10 Heredia y 11 Belén)	Muestreo mensuales	Difusión pasiva	San José: 2003 Heredia: 2006 Belén: 2006
<b>Aniones (cloruro, sulfato y nitrato) en partículas PM<sub>10</sub></b>	05 ( 02 San José, 02 Heredia y 01 Belén)	Muestreos de 24 horas (Tres veces por semana)	Muestreador de aire de alto volumen/ Cromatografía de Intercambio Iónico	San José: 2003 Heredia: 2006 Belén: 2006
<b>Metales pesados en partículas PM<sub>10</sub></b>	05 ( 02 San José, 02 Heredia y 01 Belén)	Muestreos de 24 horas (Una vez por semana)	Muestreador de aire de alto volumen/Absorción Atómica con horno	2007

En la figura 2 se presentan la concentración media anual de  $PM_{10}$  obtenida en los dos sitios de monitoreo ubicados en la ciudad de San José de 2004-2008. 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  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  como promedio anual.

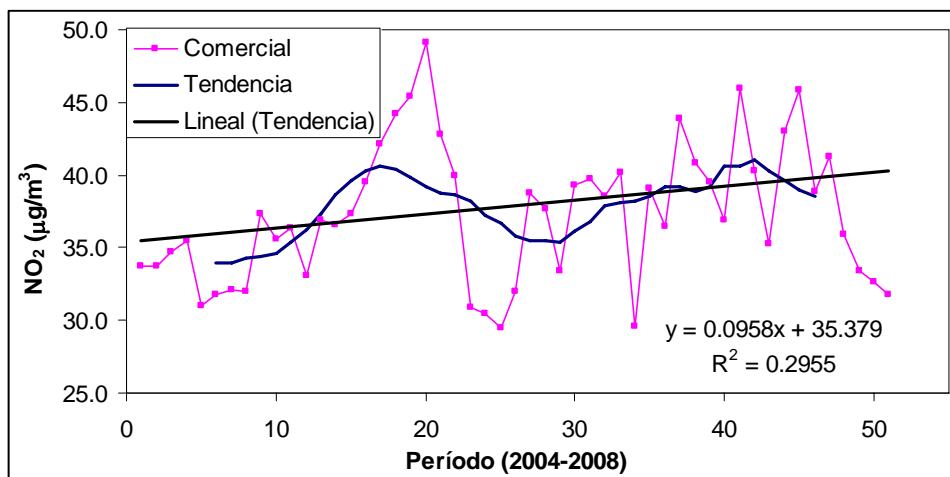


**Figura 2. Variación de los promedios anuales de la concentración de  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en los dos sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de San José, 2004-2008.**

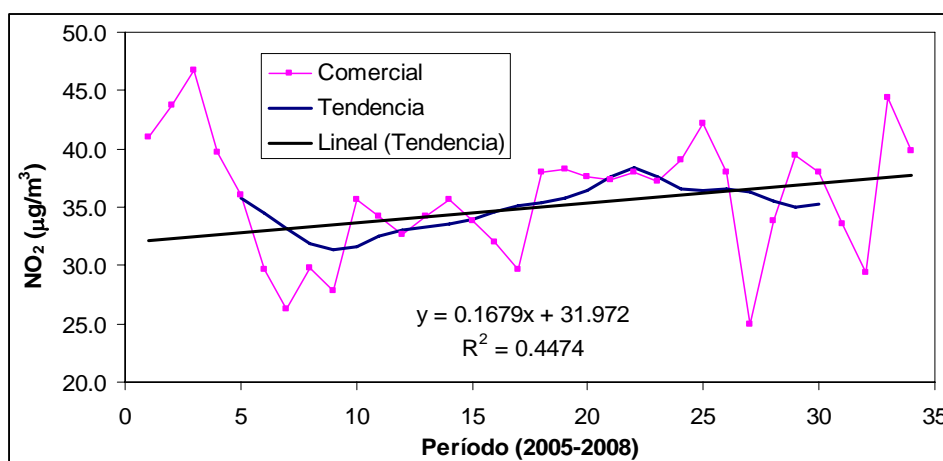
Comparando los valores anuales promedio para los sitios de muestreo se observa que ambos presentan un comportamiento similar de ascenso y descenso en períodos de dos años, situación que esta relacionada con las variaciones en la velocidad del viento en la zona de estudio, ya que en años impares se han presentado históricamente disminuciones de hasta 30% en la velocidad de los vientos. 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.

Tal como se mencionó anteriormente, otro de los contaminantes monitoreados, en el área metropolitana es el dióxido de nitrógeno. Si se analiza la tendencia de los datos a través de los años de monitoreo se pueden observar que para los sitios de alto flujo vehicular ubicados en las zonas comerciales de la ciudad se presentan tasas de

crecimiento cercanas al 10% Si las tendencias registradas para los niveles de dióxido de nitrógeno en la ciudad de San José se comparan con las correspondientes a la ciudad de Heredia (figura 3), segunda ciudad en importancia en el país, se puede notar que la tasa de crecimiento para



(a) San José



(b) Heredia

**Figura 3. Tendencias de la concentración de dióxido de nitrógeno para los sectores comerciales en las ciudades de San José y Heredia.**

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 desde hace dos años.

## **CAPÍTULO II: AEROSOLES ATMOSFÉRICOS**

### **2.1. Comportamiento del aerosol atmosférico**

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  $1\ \mu\text{m}$  y se conocen con el nombre de partículas finas. Por otra parte, la dispersión superficial origina partículas con un diámetro mayor a  $1\ \mu\text{m}$ , 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  $0,001- 0,01\ \mu\text{m}$ . 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 deposición turbulenta bastante eficiente. Finalmente, la precipitación seca de las partículas es controlada por la interacción de la sedimentación gravitacional y la difusión turbulenta.

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

## **2.2. Concentración**

La forma más simple de caracterizar un aerosol es dar el número total de partículas ( $\text{cm}^{-3}$ ) o la masa ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) 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  $1 \mu\text{gm}^{-3}$  (condiciones del Ártico) a valores mucho mayores presentes en el aire de 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 concentración de partículas también depende de la altitud sobre la superficie, de forma tal que para las zonas marítimas y continentales, el perfil de concentración decrece en forma bastante homogénea en los primeros kilómetros de la troposfera (Warneck, 1988).

### 2.3. Distribución de tamaño

El tamaño de las partículas de aerosol atmosférico puede variar en un ámbito de varios órdenes de magnitud. Debido a lo anterior, la concentración por número o masa no es suficiente para caracterizar las partículas. La forma general de resolver este problema es definir la concentración másica (M) como función del diámetro de partícula ( $d_p$ ):

$$\frac{dM}{d(d_p)} = F(d_p) \quad (1)$$

donde  $dM$  es la masa de partículas del aerosol en el intervalo de tamaño de  $d_p$  a  $d_p + d(d_p)$ , mientras que  $F(d_p)$  es la función diferencial de distribución de tamaño.

Estudios basados en las observaciones obtenidas del análisis de espectros de tamaño de las partículas, le permitieron a Whitby (1978) proponer el concepto de una distribución de tamaño multimodal, la cual esta compuesta por tres distribuciones log-normal. Las partículas con diámetro por debajo de  $0,01 \mu\text{m}$  son el resultado de procesos de condensación de vapores emitidos directamente desde las fuentes o formados en la atmósfera por reacciones químicas desde precursores gaseosos. El cambio de fase, llamado nucleación toma lugar en la mayoría de los casos junto con moléculas de agua formando una disolución de gotas diminutas. Esta condensación bimolecular puede ser homogénea o heterogénea dependiendo de la presión de saturación de vapor de las especies consideradas. Posteriormente, las moléculas de vapor se depositan sobre la superficie de las partículas de aerosol existentes (núcleos). Las pequeñas gotas en el modo de nucleación coagulan para crear partículas en el rango de tamaño de  $0,1 - 1,0 \mu\text{m}$  denominado modo de acumulación. La formación de tales partículas es promovida por la condensación directa del vapor. Estos dos modos constituyen la categoría de partículas finas.

La tercera distribución, el modo de partículas gruesas, está integrado por partículas formadas por la desintegración de material superficial tanto continental (polvo o partículas minerales) como oceánico (sal marina).

El diámetro de una partícula se puede determinar geoméricamente, a partir de microscopía óptica o electrónica, por su movilidad eléctrica o por su comportamiento aerodinámico. El diámetro es una propiedad obvia de una partícula esférica, sin embargo muchas veces las partículas atmosféricas pueden ser cúbicas, cilíndricas o amorfas, debido a esto sus diámetros son a menudo descritos como diámetros equivalentes. Dos parámetros que son usados comúnmente como diámetros

equivalentes son el diámetro de Stokes y el aerodinámico. El diámetro de Stokes  $D_p$ , describe el tamaño de la partícula basado en la fuerza de arrastre aerodinámica impartida sobre una partícula cuando su velocidad difiere de la del fluido en donde se encuentra contenida. Para una partícula esférica  $D_p$  es igual al diámetro físico de la partícula mientras que para partículas de forma irregular,  $D_p$  es el diámetro de una esfera equivalente que tendría la misma resistencia aerodinámica que la partícula en cuestión.

El diámetro aerodinámico  $D_a$ , depende de la densidad de la partícula y se define como el diámetro de una partícula esférica que posee una velocidad de sedimentación similar a la partícula en cuestión, pero con una densidad igual a  $1 \text{ g/cm}^3$ . Partículas con el mismo tamaño físico y forma pero con diferentes densidades pueden tener el mismo diámetro de Stokes pero diferente diámetro aerodinámico (USEPA, 1997).

Existen tres criterios principales que se utilizan para clasificar las partículas de acuerdo con su tamaño: modal, basado en la observación de las distribuciones por tamaño en el ambiente y sus mecanismos de formación; dosimétrica, fundamentada en la capacidad de las partículas de penetrar en distintos compartimentos del sistema respiratorio y muestreo selectivo de tamaño. El muestreo selectivo de tamaño implica la recolección de partículas por debajo de un tamaño aerodinámico especificado, usualmente definido por el diámetro al cual un equipo muestreador tiene un 50% de eficiencia de recolección.

Las partículas  $PM_{10}$  son todas aquellas que son recolectadas con un 50% de eficiencia con un muestreador de alto volumen cuyo diámetro o punto de corte es de  $10 \mu\text{m}$ . La concentración de  $PM_{10}$  en el aire es un indicador de los niveles de partículas presentes en el medio, que tienen la capacidad de ingresar a la zona torácica del sistema respiratorio.

#### **2.4. Propiedades Termodinámicas de los aerosoles**

El aerosol atmosférico está constituido por una mezcla de diferentes fases. En este sistema multifásico hay un intercambio continuo de material entre los materiales dispersos y gaseosos. Esto significa que los diferentes materiales en fase gaseosa (vapores) condensan para formar partículas líquidas o las partículas líquidas pueden evaporarse como una función de las condiciones ambientales. Esa condensación o nucleación puede proceder tanto en forma homogénea (cuando solamente vapores forman parte del proceso) como heterogénea sobre la superficie de partículas existentes llamadas núcleos. Estos procesos son influenciados considerablemente por el número y la distribución de tamaño.

La nucleación se presenta cuando en el aire un gas, con baja presión de saturación de vapor, se forma producto de una reacción química o es emitido directamente desde una fuente. Las moléculas de vapor en el sistema se encuentran en continuo movimiento como una función de la temperatura. Durante este movimiento las moléculas colisionan para formar, al menos temporalmente, agregados (gotas) de distintos tamaños. Las fuerzas cinéticas actúan para destrozarse estos agregados, mientras que las fuerzas atractivas tienden a estabilizar el sistema. Cuando los agregados se forman, la energía libre de Gibbs del sistema cambia.

Otra posibilidad es que el aire de alta temperatura se enfríe después de la combustión permitiendo una importante supersaturación de ciertos vapores. El primer tipo de nucleación es el responsable de la formación de importantes cantidades de sulfato particulado, mientras que la combustión facilita la incorporación de metales y material carbonáceo a las partículas.

## **2.5. Reacciones químicas que permiten la formación de partículas:**

Las partículas de aerosol en el rango fino de tamaño están compuestas mayoritariamente de iones sulfato, amonio y nitrato, elementos metálicos y especies carbonáceas. Exceptuando la mayoría de los compuestos metálicos y una pequeña parte del carbón orgánico y elemental, estas especies no son emitidas directamente desde fuentes naturales y antropogénicas, sino que son formadas en la atmósfera por reacciones químicas. Esto significa que algunos gases que son emitidos directamente al aire (precursores) reaccionan con otros constituyentes trazas gaseosos para producir especies intermedias en estado de vapor que pueden condensar bajo las condiciones atmosféricas. Otra posible vía para la formación de aerosoles es la reacción química de gases adsorbidos tanto por partículas existentes sólidas y líquidas como por gotas de agua de nube y niebla. En este último caso, los materiales formados dejan el aire por medio de la precipitación húmeda.

### **2.5.1. Formación de nitrato en partículas**

Importantes cantidades de monóxido de nitrógeno son emitidas a la atmósfera como producto de la actividad microbiológica en diferentes suelos así como los incendios forestales y quema de materiales vegetales ( $\sim 10 \text{ Tg N año}^{-1}$ ). Cerca de una tercera parte de esta cantidad es producida a altas temperaturas a partir del oxígeno y el nitrógeno atmosférico producto de las descargas eléctricas. Varias actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles y biomasa, contribuyen significativamente a incrementar los niveles de NO. Estimaciones realizadas por



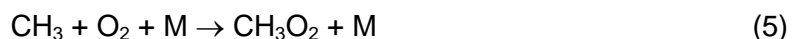
Mézáros (1993) indican que las emisiones de NO producto de actividades antropogénicas equivalen aproximadamente a tres veces las emisiones biológicas.

Las moléculas de NO liberadas son oxidadas en el aire para formar dióxido de nitrógeno y finalmente vapor de ácido nítrico. El principal proceso en esta cadena de oxidación es la conversión de monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno. La formación de esta última especie está relacionada con la presencia de hidrocarburos y radicales hidroxilo (OH). Los hidrocarburos son emitidos tanto por fuentes naturales como antropogénicas, mientras que el radical OH se forman químicamente en el aire a partir de las moléculas de ozono y vapor de agua. Los productos más importantes de esta reacción son los radicales hidroperóxilo ( $\text{HO}_2$ ) y peróxidos orgánicos ( $\text{RO}_2$ ) los cuales pueden transferir fácilmente un átomo de oxígeno a las moléculas de NO. Esto significa que la velocidad de formación de dióxido de nitrógeno es determinada entre otras cosas por la concentración de ozono. Por otra parte, la formación de ozono es controlada por el dióxido de nitrógeno debido al hecho de que esta es la única molécula en la troposfera capaz de producir el oxígeno atómico requerido para la formación del ozono.

El ozono absorbe radiación solar en el rango visible y se disocia en una molécula y un átomo de oxígeno. El átomo de oxígeno formado se encuentra en estado excitado lo que hace que la reacción con el vapor de agua sea posible desde el punto de vista de energético:



Los radicales OH formados por esta vía reaccionan con moléculas de metano de acuerdo al siguiente esquema:



donde M es un tercer cuerpo, generalmente nitrógeno. Los radicales peróxido inician las siguientes reacciones:





Los aspectos más importantes del mecanismo descrito anteriormente son la oxidación del monóxido de nitrógeno, la formación del formaldehído y la regeneración de los radicales hidroxilo para abrir el ciclo nuevamente. En forma adicional, el dióxido de nitrógeno se disocia por fotólisis para producir oxígeno atómico y finalmente ozono (este ciclo se cierra solamente cuando dos radicales peroxilo reaccionan entre sí para formar peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y oxígeno molecular (Heicklen, 1976).

La fotólisis del dióxido de nitrógeno y las moléculas de ozono se lleva a cabo únicamente bajo la influencia de la radiación solar. Durante la noche, estos se combinan para formar radicales nitrato ( $\text{NO}_3$ ) los cuales son agentes oxidantes como el OH:

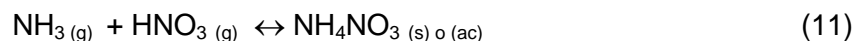


La velocidad de formación del radical nitrato es mayor que la del radical OH, pero el  $\text{NO}_3$  es menos reactivo que el OH y se destruye fácilmente durante el día por acción de la radiación solar. Sin embargo, durante la noche el radical  $\text{NO}_3$  puede jugar un rol importante en la formación de nitrato en fase acuosa.

El  $\text{NO}_2$  también puede reaccionar con los radicales OH:



Una parte de las moléculas de  $\text{HNO}_3$  formadas terminan en la superficie por precipitación seca debido a los movimientos turbulentos del aire cerca de la superficie. En forma adicional, el  $\text{HNO}_3$  puede ser removido del aire por precipitación húmeda o condensar para formar aerosoles de nitrato. La presión de vapor de saturación del  $\text{HNO}_3$  es relativamente alta lo que hace que este condense generalmente sobre las partículas existentes. Por otra parte, este ha sido detectado también, en forma de vapor en el aire en numerosos estudios (Warneck, 1988). Dichos estudios también indican que las partículas de nitrato generalmente están asociadas al ion amonio, al menos en el rango de tamaño fino. Por lo anterior, es razonable esperar que el vapor de ácido nítrico pueda reaccionar con el amoníaco atmosférico para formar partículas, las cuales pueden ser sólidas o líquidas dependiendo de la humedad relativa:



A partir de datos termodinámicos, se puede calcular que el equilibrio del nitrato de amonio en fase gaseosa con el amoníaco y el ácido nítrico es una función de la

temperatura de forma tal que el nitrato de amonio se forma a bajas temperaturas (noches frías) y se descompone a altas temperaturas (durante el día) (Willison et al., 1985). Pero la habilidad del amoníaco y el ácido nítrico para formar aerosoles, también depende de sus concentraciones atmosféricas, más exactamente del producto de sus concentraciones. A partir de esto se podría esperar que la formación de partículas se de cuando este producto sea mayor que el valor necesario para su formación estable. Sin embargo, cuando la humedad relativa es alta se requiere un valor de producto pequeño para el cambio de fase.

### **2.5.2. Formación del sulfato en partículas**

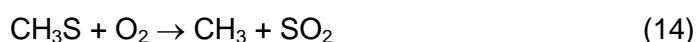
Los gases atmosféricos que contienen azufre son emitidos desde tres categorías de fuentes: antropogénicas, biogénicas y volcánicas (Möller, 1995). Mientras que las actividades humanas y las erupciones volcánicas liberan dióxido de azufre, las emisiones biogénicas generan gases como el dimetilsulfuro ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) y compuestos orgánicos secundarios. Estos gases son convertidos a ácido sulfúrico a partir del cual se generan partículas de sulfato. De acuerdo con estimaciones realizadas por Mészáros (1993) la emisión total de compuestos de azufre asciende a  $110 \text{ Tg S año}^{-1}$ , de la cual aproximadamente  $75 \text{ Tg S año}^{-1}$  provienen de actividades antropogénicas mientras que las erupciones volcánicas son responsables de  $8 \text{ Tg S año}^{-1}$ . En los países desarrollados ubicados en el hemisferio norte del planeta, las emisiones de fuentes biogénicas son prácticamente despreciables debido a la importante concentración de actividades humanas, sin embargo el principal compuesto biogénico emitido a la atmósfera es el  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , liberado mayoritariamente a partir de fuentes oceánicas, ya que es producido por el fitoplancton marino (Liss et al., 1993). Este compuesto es el principal precursor de las partículas de sulfato en ambientes marinos remotos.

El  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  es oxidado en el aire por el oxígeno contenido en los radicales libres presentes en la atmósfera. Como se discutió anteriormente, el radical OH se forma durante el día por medio de procesos fotoquímicos mientras que en la noche, debido a la ausencia de luz solar, el principal agente oxidante es el  $\text{NO}_3$ . La reacción del  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  con el radical OH es más rápida que su conversión por parte del  $\text{NO}_3$ . Consecuentemente el  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  es removido durante el período de luz solar de forma más eficiente que durante la noche, generando entre los productos de oxidación dióxido de azufre y ácido metanosulfónico (Barnes et al., 1998). La oxidación del  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  por parte del radical OH produce algunos radicales sulfuros:





La velocidad de la ecuación (13) es mayor que la correspondiente a la reacción (12). El producto de la reacción (12) es oxidado mediante varias etapas para generar radicales  $\text{CH}_3\text{SO}_3\cdot$  los cuales al final son convertidos en ácido metanosulfónico. Por otra parte, la oxidación de los radicales  $\text{CH}_3\text{S}$  por parte del oxígeno molecular ocurre en dos etapas, las cuales se pueden resumir en la siguiente reacción:



Mientras que el  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  es la principal fuente de partículas de sulfato en ambientes oceánicos, el  $\text{SO}_2$  emitido principalmente en los procesos de combustión, es el precursor más importantes en ambientes continentales. La oxidación de las moléculas de  $\text{SO}_2$  también es controlada por los radicales OH. El producto de esta oxidación es el trióxido de azufre, el cual se combina rápidamente con el vapor de agua del aire para producir ácido sulfúrico en forma de vapor (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986):



El vapor de ácido sulfúrico formado mediante la reacción química homogénea condensa fácilmente en el vapor de agua (condensación bimolecular) para crear pequeñas gotas líquidas. Debido a que las reacciones (16) y (17) ocurren rápidamente, la oxidación del  $\text{SO}_2$  es determinada por el primer proceso. A temperatura normal y presión atmosférica, la constante de velocidad de la reacción (15) es  $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tomando en cuenta una concentración de radical OH de  $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ , la velocidad de desaparición de primer orden del  $\text{SO}_2$  sería de  $1,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , la cual equivale a  $0,64\% \text{ h}^{-1}$ . De acuerdo a compilaciones realizadas por Finlayson-Pitts y Pitts (1986) y Warneck (1988), los valores deducidos a partir de observaciones atmosféricas para este proceso son mayores, lo que indica que la oxidación en el aire del  $\text{SO}_2$  ocurre más rápido que la velocidad de la reacción (15), por lo que se puede concluir que otros procesos toman lugar durante la oxidación.

La presión de vapor de saturación del ácido sulfúrico es bastante pequeña razón por la cual no se detecta en fase gaseosa en la troposfera. El vapor de ácido sulfúrico formado en el aire por reacciones homogéneas condensa inmediatamente en el aire para producir con el agua pequeñas gotas diminutas de disolución de ácido sulfúrico.

Bajo condiciones normales las partículas de ácido sulfúrico son parcial o enteramente neutralizadas por el amoníaco, generado principalmente por la descomposición de materiales orgánicos, originando sulfato de amonio o bisulfato de amonio dependiendo de la concentración de amoníaco disponible. Warneck (1988) propuso que la interacción entre el amoníaco y el ácido sulfúrico ocurre durante la nucleación. Esto implica que el sistema termodinámico está constituido por tres componentes. En otras palabras, el amoníaco reacciona con el ácido sulfúrico hidratado a nivel molecular. Sin embargo, evaluaciones recientes indican que en la conversión de dióxido de azufre en sulfato, la radiolisis de los rayos alfa (producidos en el aire por el decaimiento del radón) juega un papel importante (Okuyama et al., 1996). De acuerdo con esta idea, los rayos  $\alpha$  ionizan las moléculas de  $N_2$  para producir algunos pares de moléculas e iones de nitrógeno. Los iones  $N_2^+$  crecen por formación de cluster iónicos con cluster iónicos de agua  $[H_3O^+(H_2O)]$  y los electrones se encargan de unir las moléculas de dióxido de azufre y agua. Los iones positivos y negativos producidos por esta vía sirven como núcleos para la formación de otros cluster iónicos los cuales favorecen la nucleación bimolecular del  $H_2SO_4$  y el  $H_2O$ .

Debido al hecho de que tanto la oxidación del  $CH_3SCH_3$  como del  $SO_2$  están relacionadas con la presencia del radical OH, el cual se forma a partir del ozono y el vapor de agua, es obvio asumir que la formación del sulfato es una función directa de la actividad fotoquímica de la atmósfera. En forma adicional, existe una muy buena correlación entre las concentraciones de partículas carbonáceas y sulfato. Novakov (1984) propuso que la conversión de  $SO_2 \rightarrow SO_4^{-2}$  toma lugar en la superficie de las partículas carbonáceas. Según el mecanismo propuesto, las partículas carbonáceas generadas en los procesos de combustión contienen oxígeno adsorbido. Dichas partículas al enfriarse son recubiertas por una película delgada de agua, la cual sirve como medio para que el  $SO_2$  se disuelva. El sulfito resultante de la disolución del  $SO_2$  entra en contacto con el oxígeno activo absorbido en las partículas para formar el ion sulfato.

### **2.5.3. Formación de partículas de origen orgánico:**

Además del metano, muchos otros gases orgánicos son emitidos a la atmósfera desde distintas fuentes en la superficie de la Tierra. La mayor parte de estos hidrocarburos volátiles tienen un origen biogénico, emitidos principalmente por la vegetación (isopreno y terpenos). Por otra parte, la masa de hidrocarburos debida a actividades humanas (quema de biomasa, producción de energía, industria química, etc) es cerca del 10% de la producción natural. En este tipo de emisiones los alquenos y alcanos

son las especies predominantes. Estos hidrocarburos reaccionan y/o condensan en el aire para producir partículas finas.

Los detalles químicos de la oxidación del isopreno y los terpenos en la atmósfera no se conocen en detalle. Sin embargo se sabe que la reacción en cadena es iniciada por el radical hidroxilo o las moléculas de ozono, las cuales atacan los dobles enlaces de los compuestos orgánicos. De acuerdo con experimentos de laboratorio realizados por Palen et al. (1992) en el caso de la fotooxidación del isopreno, las partículas formadas, identificadas por microscopía infrarroja, consisten en aldehídos y cetonas. La presencia de óxidos de nitrógeno en el medio de reacción genera la formación de grupos funcionales organonitrados en la fase líquida del aerosol.

La habilidad de los alquenos para producir partículas se aumentan al incrementar el número de átomos de carbono. Los alquenos forman aerosoles principalmente si el dióxido de azufre está presente en el aire, sin embargo las especies cíclicas de estos compuestos son muy reactivas aún en ausencia de SO<sub>2</sub>.

La habilidad para formar aerosoles de los diferentes hidrocarburos se puede estimar mediante el cálculo de la relación entre la concentración del aerosol con respecto a la concentración del gas original. De acuerdo con Grosjean y Seinfeld (1989), el coeficiente fraccional de aerosol (CFA) para los alcanos y alquenos es igual a cero para los compuestos con número de carbono entre 1 y 6 debido a su volatilidad. Sin embargo, los gases orgánicos reactivos que generan productos de baja presión de vapor como los ácidos dicarboxílicos tienen valores importantes de CFA. Así por ejemplo, el  $\alpha$ - y  $\beta$ - pineno presentan valores de CFA de 30%.

Como se mencionó anteriormente la presión de saturación de vapor juega un papel importante en el control de los procesos de condensación. Para el caso de los compuestos orgánicos, la presión de saturación de vapor decrece al aumentar el número de átomos de carbono. La presión de vapor de un set dado de compuestos orgánicos puede ser utilizada para estimar la partición entre gas y partículas. Pankow (1994) formuló una ecuación basada en el concepto de la dependencia de la constante de partición gas-partícula (Kp) de la temperatura:

$$K_p = \frac{F}{M} \quad (18)$$

A

donde F y A son las concentraciones de compuestos orgánicos en forma gaseosa y particulada, respectivamente, mientras que M es la concentración másica total de

partículas. Si la partición es gobernada por la adsorción sobre la superficie de la partícula,  $K_p$  se puede expresar como:

$$\log K_p = -\log p_L^0 + b_{ads} \quad (19)$$

donde  $p_L^0$  es la presión de vapor del compuesto a la temperatura de interés mientras que  $b_{ads}$  es el intercepto de la gráfica de  $\log K_p$  versus  $\log p_L^0$ .

#### **2.5.4. Formación de aerosoles en fase líquida:**

Las gotas de niebla o nubes formadas en el aire sobre los núcleos de condensación de las nubes empiezan a absorber diferentes gases traza presentes en la atmósfera desde su formación. Algunos gases se disuelven en el agua mediante la formación de iones que pueden reaccionar en fase líquida con otras especies absorbidas. Estas reacciones, generalmente de oxidación, pueden provocar transformaciones irreversibles produciendo diferentes ácidos y sales. Debido a que las partículas solubles en agua son higroscópicas, no se puede excluir la posibilidad de que algunos procesos se lleven a cabo en insaturado en las partículas líquidas.

El primer paso de este mecanismo de formación de partículas es la absorción de gases traza. La absorción es gobernada por la ley de Henry, en donde la fracción molar de la sustancia gaseosa disuelta ( $X_s$ ) es proporcional a su presión parcial ( $p$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$p = H X_s \quad (20)$$

El factor de proporcionalidad  $H$  se conoce como constante de Henry. La ecuación (20) implica que la concentración en fase líquida es inversamente proporcional a la constante de Henry. Cantidades de algunos gases, como el dióxido de carbono, dióxido de azufre, amoníaco y ácido nítrico, absorbidos en la niebla y nubes pueden interactuar con el agua para formar especies iónicas que modifican los valores de la constante de Henry.

Desde el punto de vista de la formación de los aerosoles, el proceso químico más importante en el agua de niebla o nube es la oxidación del azufre desde el estado de oxidación +4 a +6. De acuerdo con estudios realizados por Salmon (1994) la oxidación del S (IV) a sulfato procede mediante los siguientes procesos:

- a) Oxidación por oxígeno en presencia de un catalizador
- b) Oxidación por el ozono absorbido

c) Oxidación por  $\text{H}_2\text{O}_2$  disuelto

d) Oxidación iniciada de OH por medio de  $\text{O}_2$

Los experimentos clásicos relativos a la oxidación por el mecanismo a) fueron realizados por Junge (1963). Ellos encontraron que el Mn y Fe son catalizadores bastante efectivos para este proceso. De acuerdo con estudios cinéticos realizados por Penkett et al. (1979) en muestras de lluvia, la concentración de Mn (II) se correlaciona muy bien con la formación del sulfato, mientras que la correlación con Fe (III) no resultó ser tan importante, probablemente debido al hecho de que esta forma del Fe es insoluble en agua. Los resultados de Penkett y sus colaboradores también mostraron que el efecto catalítico del manganeso es enriquecido en presencia de hierro.

En una publicación más reciente Berglund y Elding (1995) proponen que la oxidación catalítica del  $\text{SO}_2$  en fase acuosa ocurre por un mecanismo complejo de radicales libres involucrando a los radicales  $\text{SO}_3^-$  y  $\text{SO}_5^-$  (peroxomonosulfato). De acuerdo a este esquema, en presencia de Mn (II) y Mn (III) los iones hidrosulfito son convertidos en radicales sulfito los cuales son oxidados rápidamente por parte del oxígeno molecular en radicales peroxomonosulfato.

La oxidación por la vía b) fue propuesta por Penkett (1972), estableciendo que este mecanismo es importante sólo a valores de pH más altos que los encontrados normalmente para agua de nube. Bajo estas condiciones los iones sulfito son oxidados por la rápida reacción con el ozono incrementándose drásticamente la velocidad de la misma al incrementarse el pH del medio.

El mecanismo c, que es la oxidación del S (IV) por parte del peróxido de hidrógeno, fue descrito por primera vez por Penkett et al. (1979). El peróxido de hidrógeno se disuelve fácilmente en agua de lluvia oxidando los iones hidrogeno sulfito rápidamente. Algunos autores como Hoffmann y Jacob (1984) han propuesto que en la noche, cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es baja, el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$  es el principal contribuidor a la formación de sulfato en fase líquida si el pH de la disolución es mayor a 4,5.

La oxidación iniciada por radicales libres (mecanismo d) fue propuesta por Chameides y Davies (1982). Estos autores argumentaron que los radicales OH son producidos en fase acuosa, de forma homogénea, por fotólisis de las moléculas de peróxido de hidrógeno. En la actualidad es bien conocido que la presencia de iones metálicos, como el Fe, producen cantidades significativas de radicales OH, al menos en



ambientes continentales. Esto se debe al hecho de que el complejo de Fe (III) en fase líquida absorbe radiación solar con una longitud de onda de 400 nm e inicia una serie de reacciones fotoquímicas que generan radicales hidroxilo (Warneck, 1991):



Los radicales OH oxidan los iones sulfito e hidrogeno sulfito presentes en el agua formando radicales sulfito, los cuales finalmente generan los iones sulfato.

El pH del agua de nube generalmente se encuentra por debajo de cinco, razón por la cual el peróxido de hidrógeno es el principal agente oxidante en los procesos de formación de ion sulfato. De acuerdo con Langner y Roche (1991), la mayor parte del SO<sub>2</sub> (84% del total emitido en el planeta) es oxidado en el agua de nube.

Por otra parte la oxidación del NO<sub>2</sub> en agua de niebla o nube es poco importante si se compara con la oxidación en fase gaseosa por parte del ozono o por los radicales OH. Sin embargo, durante la noche la formación de nitrato puede ser más importante en las nubes y niebla debido a la presencia de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La producción de este compuesto gaseoso es causada por la unión del NO<sub>3</sub> al NO<sub>2</sub>. El N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no puede reaccionar con el agua en fase gas, pero este genera iones NO<sub>3</sub> directamente en fase líquida.

## **2.6. Formación de partículas por desintegración desde la superficie de la Tierra**

### **2.6.1. Partículas de sal marina**

Las partículas que componen el aerosol atmosférico pueden ser producidas por desintegración mecánica desde la superficie de la Tierra. La mayoría de la masa de partículas formada por este mecanismo se encuentra en la fracción gruesa de tamaño. Sin embargo, una pequeña porción de estas partículas se puede ubicar en la fracción fina.

Cerca de dos terceras partes de la superficie del planeta están cubiertas de océanos, de forma tal que bajo condiciones marítimas, las partículas de sal marina constituyen la mayor fracción de partículas gruesas. En el agua del océano se pueden encontrar una gran cantidad de burbujas de aire generadas por la acción del viento sobre la superficie del agua. Estas burbujas tienden a moverse hacia afuera del agua y cuando llegan a la superficie su película de agua se rompe dando origen a la formación de gotas de película. Cuando las burbujas colapsan, su energía libre de superficie se transforma en energía cinética. Debido a lo anterior, las gotas de película salen

impulsadas a una altura promedio de 15 cm sobre la superficie del océano en donde son arrastradas por las corrientes de aire, especialmente las gotas de película más pequeñas (Moore y Mason, 1954). La cantidad de gotas de película formadas depende del tamaño original de la burbuja de aire.

Las especies más abundantes en el agua de mar son el  $\text{Cl}^-$  (19 344 mg/kg) y el  $\text{Na}^+$  (10 773 mg/Kg) con una relación molar mucho mayor que la correspondiente al NaCl. Esto se debe al hecho de que una parte del  $\text{Cl}^-$  está asociada al magnesio. El diámetro de las partículas de sal marina en el aire depende de la humedad relativa debido a que la mayoría de sus componentes son solubles en agua.

Los océanos contienen una insignificante cantidad de nitrato, sin embargo se han detectado concentraciones importantes en las partículas gruesas colectadas en estos ambientes (Junge, 1963; Savoie y Prospero, 1982). Se puede predecir que esa concentración de nitrato proviene de la interacción de las partículas emitidas por el rompimiento de las burbujas de aire con el  $\text{HNO}_3$  atmosférico. Esta reacción química genera la liberación de HCl en forma gaseosa. Como consecuencia de este hecho, la concentración de nitrato en fase acuosa se incrementa generando un importante enriquecimiento.

La otra posibilidad es que el ácido sulfúrico interactúe con las partículas de sal marina. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el ácido sulfúrico puede condensar directamente, mientras que el  $\text{HNO}_3$  que es más volátil se puede disolver en las partículas gruesas de sal marina. Esto significa que la interacción de la sal marina con el  $\text{HNO}_3$  toma lugar a una humedad relativa superior al 75%. En forma adicional, la condensación del ácido sulfúrico previene la condensación simultánea del ácido nítrico en las partículas con tamaño en el rango de nucleación. Lo anterior favorece el hecho de que el sulfato, no debido al aerosol marino, forme partículas mucho más pequeñas en el aire oceánico que los iones nitrato.

Estudios realizados por Buat-Ménard et al. (1974) demostraron que las especies iónicas más abundantes presentes en el aerosol marino son el sodio, cloruro y sulfato, mientras que el magnesio, calcio y potasio han sido detectados en proporciones relacionadas con su concentración en el agua de mar. Como es de esperarse, la concentración de estas especies decrece al aumentar la altitud sobre los océanos (Lodge, 1955).

## **2.6.2. Formación de partículas atmosféricas de polvo**

La formación de partículas de polvo sobre los continentes es causada por la acción del viento sobre la superficie. Este proceso puede ser descrito por dos etapas (Heintzenberg, 1994). La primera etapa consiste en la división del material total en pequeños granos, los cuales son inyectados al aire en la segunda etapa. Dependiendo del estado físico de la superficie (cobertura vegetal, contenido de humedad, etc) se puede definir una velocidad de fricción que determina la velocidad mínima del viento requerida para que inicie la erosión. Este valor generalmente es mayor a  $100 \text{ cms}^{-1}$ .

De igual forma que la composición de las partículas de sal marina reflejan la composición del agua de los océanos, la naturaleza química de las partículas de polvo mineral está relacionada con la composición crustal de la Tierra. Esto puede ser evaluado mediante el cálculo de los factores de enriquecimiento para cada uno de los elementos, utilizando como referencia el aluminio, silicio o titanio. Así por ejemplo, algunos elementos de origen predominantemente crustal como por ejemplo: Fe, Ca y K tienen factores de enriquecimiento entre 1 y 3.

## **2.7 Metales presentes en la atmósfera**

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.

Los metales presentes en el aire son removidos de la atmósfera tanto por precipitación húmeda como seca. Los procesos de precipitación proveen una importante fuente de

ingreso de materiales a los ecosistemas, modificando en algunos casos la química de aguas superficiales y océanos. Estudios recientes muestran que los flujos de elementos metálicos arrastrados por los ríos hacia los océanos son equivalentes a la entrada de estos elementos procedentes de la atmósfera, por precipitación (especialmente en el caso de Fe, Cu, Ni y As) sólo que se hace necesario considerar que:

- a. El material que entra a los océanos mediante el flujo de los ríos esta sujeto a procesos de remoción por parte de los estuarios mientras que el aporte atmosférico no.
- b. Los procesos dinámicos de los océanos tienden a restringir los materiales riverinos a las zonas cercanas a la costa.
- c. Las precipitaciones húmedas de composición variable pueden causar condiciones que se alejan del estado estacionario en las aguas superficiales de los océanos, afectando el crecimiento del fitoplancton.
- d. Los fenómenos de transporte atmosférico permiten que se generen procesos de precipitación en el océano a escala global.

Los metales de origen predominantemente antropogénico tales como el Zn, Cd y Pb se incorporan a los océanos en mayor cantidad por precipitación atmosférica que por otras vías (Duce et al. 1991).



## CAPITULO III: PRECIPITACION TOTAL

### 3.1. Características generales:

Los flujos medidos entre la atmósfera y la biosfera son rigurosamente definidos como aquellos que ocurren desde una capa límite en la atmósfera hasta la superficie (de concepción teórica ambos), la cual se localiza a una altura  $z = d + z_0$ , en la cual ocurre la transferencia de momentum, donde  $d$  es la altura desplazada y  $z_0$  es la distancia de la rugosidad (Monteith y Unsworth, 1973; Dämmgen et al., 1997). Para muchos ecosistemas y especies químicas este intercambio forma un elemento importante en el balance de masa.

Es necesario separar la medición de los flujos de acuerdo con la forma de las especies químicas en consideración: gases, partículas finas ( $0,002 \mu\text{m} < dp < 2,5 \mu\text{m}$ ) y partículas gruesas ( $dp > 2,5\mu\text{m}$ ). Las partículas en este contexto, pueden ser sólidas o líquidas e incluir lluvia y agua de nube (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986; Gallagher et al., 1997). El flujo de gases es gobernado por procesos difusivos y reacciones en la superficie, mientras que el flujo de partículas grandes ( $dp > 100 \mu\text{m}$ ) es controlado por fuerzas gravitacionales. Los flujos de partículas pequeñas ( $dp < 100 \mu\text{m}$ ) son mucho más complejos y en ellos pueden participar fenómenos de difusión, gravitacionales e inerciales (incluyendo interceptación e impactación), dependiendo del tamaño y de la densidad (Slinn, 1982; Grünhage et al., 1998).

La precipitación total 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, por que debido a la depositación turbulenta de los gases y las partículas finas, la depositación sobre superficies vegetales generalmente excede al material colectado en el muestreador.

La precipitación total puede también incluir aquellas partículas sedimentadas que han sido resuspendidas por acción del viento ya sea desde el suelo o la vegetación. Estas partículas resuspendidas no representan una entrada neta en el ecosistema, razón por la cual se debe ser cuidadoso a la hora de diseñar el colector de precipitación total para minimizar flujos internos.

En principio, los flujos verticales de constituyentes presentes en el aire, ya sean gaseosos o particulados, pueden ser evaluados por las siguientes tres aproximaciones (Erisman et al., 1994):

**a. Aproximación de velocidad de flujo:**

La densidad de flujo de masa es determinada como el producto de la concentración del constituyente en aire y el flujo de aire por unidad de área:

$$F_c (A) = (1/a) (dV/dt) (m(A)/V) = (1/a) (dV/dt) \rho (A) \quad (23)$$

donde  $F_c (A)$  es la densidad del flujo de masa de un constituyente A presente en el aire, V es el volumen del aire, t es tiempo, m(A) es la masa de A y a es unidad de área. Esta aproximación se basa en el método micrometeorológico de covarianza de Eddy, la cual es utilizada para el cálculo de flujos de gases traza y aerosoles (Erisman et al., 2004).

**b. Aproximación de Gradiente de Potencial:**

La densidad de flujo másico es determinada desde un gradiente de fuerza conductor y la respectiva conductancia por unidad de área (conductancia columnar) por analogía con las leyes de Ohm, Darcy y Fick:

$$F_c (A) = (d \rho(A)/ dz) (\lambda a) \quad (24)$$

donde  $\rho(A)$  es la densidad parcial (concentración) de A, z es la altura sobre el suelo y  $\lambda a$  es la conductancia columnar de A en ( turbulento, laminar y difusivo) en el aire. Esta aproximación se basa en el método de gradiente aerodinámico micrometeorológico, el cual es aplicado tanto a gases como a partículas y sirve de base para el modelaje inferencial (Dämmgen et al., 1997).

**c. Aproximación de la superficie sustituta:**

La densidad del flujo de masa dentro del sistema receptor bajo consideración es igual a la densidad de flujo de masa en el sistema sustituto. En la práctica, las densidades de flujo acumuladas son expresadas de la siguiente forma:

$$F_{c, receptor} (A) = F_{c, sustituto} (A) = (1/t) (m(A)/a) \quad (25)$$

donde t es el tiempo de exposición de la superficie sustituta, m(A) es la masa de A colectada por el sistema sustituto y a es el área de la superficie sustituto.

La aproximación sustituta presupone que las propiedades de hundimiento de la superficie del sistema sustituto son representativas en el tiempo al sistema receptor. En la práctica, esto se cumple únicamente para partículas en donde la precipitación es totalmente independiente del sistema receptor y sustituto. Esto es solamente cierto para partículas que sedimentan; por ejemplo partículas cuyo movimiento vertical es gobernado solamente por fuerzas gravitacionales. Estas partículas pesadas tienen diámetros aerodinámicos  $dp > 100 \mu\text{m}$  y pueden ser líquidas o sólidas. Existen al menos dos tipos de superficies sustitutas:

-Superficies sustitutas que colectan partículas que sedimentan tanto en estado líquido como sólido, llamadas muestreadores de precipitación total.

-Superficies sustitutas que colectan partículas que sedimentan solamente durante períodos de lluvia, llamadas muestreadores húmedos. Estos pueden incluir la contribución de la deposición proveniente de la lluvia fina y las nubes, también llamada precipitación oculta.

Ambos tipos de superficies sustitutas, sin embargo, también colectan alguna cantidad de material depositado por procesos turbulentos difusivos (gases y pequeñas partículas). Para los gases, los procesos de adsorción y absorción en la superficie sustituta, son gobernados por las propiedades de hundimiento y la consecuente contribución a la difusión turbulenta de la deposición medida. Para los aerosoles, la impactación y la intercepción, así como la precipitación debida a pequeños remolinos originados desde obstáculos fuertes, pueden contribuir a la deposición.

En principio, la determinación experimental completa de los flujos de materia entre la atmósfera y la superficie tiene que considerar todas las vías posibles gas, líquido y sólido. Si el aparato de muestreo es diseñado para minimizar el muestreo de gases y partículas finas, el muestreo total provee información únicamente sobre las partículas sedimentables tanto, líquidas como sólidas. Sin embargo, este tipo de muestreo no requiere de fuentes de energía para su realización, disminuyendo considerablemente los costos de operación del mismo, permitiendo la posibilidad de diseñar redes de monitoreo de mayor tamaño. Por otra parte, el muestreo de solamente precipitación húmeda requiere de una serie de cuidados para minimizar la influencia de la deposición de partículas y gases durante los días secos, aumentando considerablemente sus costos de operación.

Los muestreadores de precipitación total deben tener las siguientes características:



-Los líquidos sedimentables y las partículas sólidas deben ser colectadas comprensivamente.

-La materia colectada debe ser protegida de pérdidas por resuspensión y transformaciones tanto químicas como biológicas.

-Tanto los gases como los aerosoles finos no deben ser depositados en el muestreador en cantidades significativas.

Como regla, se utilizan generalmente dos tipos de muestreadores: la cubeta y el embudo acoplado a una botella construidos con materiales inertes a las especies químicas que van a ser analizadas. Para los muestreadores tipo cubeta, tales como el muestreador Bergerhoff, existe el riesgo que el material pueda perderse si la disolución muestreada se evapora. En forma adicional, la superficie de líquido expuesta puede actuar como un medio de incorporación para gases reactivos y solubles en agua como el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{SO}_2$ . Estas desventajas son minimizadas si la muestra es separada del aire ambiente como en el caso del muestreador de embudo acoplado a una botella. Como una consecuencia de esto, los muestreadores de cubeta deben evitarse siempre que la depositación de gases o la pérdida de material puedan afectar el proceso de cuantificación. Cuando el muestreo se debe realizar por períodos de tiempo muy largos, se pueden presentar reacciones químicas dentro de la disolución (por ejemplo precipitación de hidróxidos) y/o la degradación microbiana (transformación de N reducido a N elemental o sus formas oxidadas, incremento o descenso del pH de la muestra). Debido a lo anterior, se deben ajustar los tiempos de muestreo con el fin de minimizar estas fuentes de error.

### **3.2. Factores que afectan la cantidad de precipitación colectada:**

Kurtyka (1953) estimó los errores potenciales en la determinación de la cantidad de precipitación (cuadro 3). De todas las posibles fuentes de error, la más importante es la distorsión en el flujo. Si durante el muestreo la velocidad horizontal del viento supera los 3 m/s, el muestreador se convierte en un obstáculo que causa la distorsión del flujo cerca de la abertura (Dahlström, 1973; Rasmussen and Halgreen, 1978; Sevruck and Klemm, 1989; Nesper et al., 1994). Las partículas con diámetros pequeños seguirán la distorsión del flujo de aire y no entrarán en forma cuantitativa en la abertura. Debido a lo anterior, en un muestreo típico con velocidades moderadas de vientos, se pueden contabilizar hasta un 10% menos de la precipitación total de partículas (Best, 1950).

Una posible solución al problema de la distorsión de flujo es exponer la abertura del colector a una altura  $t$  donde la velocidad horizontal del viento sea igual a cero. De esta forma, un dispositivo de muestreo montado sobre el nivel del suelo y rodeado por un dispositivo anti-salpicaduras es considerado como un muestreador de referencia (Sevruk and Hamon, 1984).

**Cuadro 3. Estimación de los errores potenciales para la determinación de la precipitación total**

<b>Fuentes de error</b>	<b>Porcentaje de error potencial</b>
Evaporación	-1
Adhesión	-0,5
Color del muestreador	-0,5
Abertura no horizontal	-0,5
Salpicaduras	1
Distorsión de flujos	-5 a -80

Los dispositivos a nivel del suelo no pueden ser utilizados para evaluar el depósito de materiales presentes en el aire, debido a la probabilidad existente de capturar localmente partículas resuspendidas y a la contaminación por parte de los insectos. Tanto en la teoría como en la práctica, el funcionamiento de muestreadores con aberturas cerca de la tierra se traduce en problemas, en lo referente a la depositación de rocío. El rocío es una entrada atmosférica en fase gaseosa cerca del suelo o de la superficie recubierta procedente de la sobresaturación y no de la sedimentación de las partículas (Rodda y Smith, 1986). De esta forma, la altura de exposición de los muestreadores de precipitación total tiene que ser un compromiso entre una captura sistemática menor de las gotas conducidas por el viento (incrementada al elevar la altura sobre la superficie del suelo) y la probabilidad de la contaminación de las muestras por resuspensión de materiales (decrece al aumentar la altura con respecto al nivel del suelo). Experimentos realizados por varios autores, han demostrado que la capa de la atmósfera que transporta la mayoría del material resuspendido se encuentra en una altura entre 0,5 y 1 m por encima de la cubierta de pastizales estándar recomendadas para mediciones meteorológicas (WMO, 1992; Dämmgen et

al., 1994). Un compromiso práctico entre una mínima distorsión de flujo y un menor riesgo de contaminación es una altura de exposición de la abertura entre 1,0 y 1,5 m.

Otra fuente importante de error puede ocurrir como consecuencia de la evaporación de muestra desde la superficie expuesta. Esta fuente de error se hace sumamente importante sobre todo en aquellos casos, en donde el filtro del dispositivo de muestreo esta fabricado con polipropileno de alta densidad, ya que las propiedades de este material hacen que se acumulen algunos mililitros de agua en sus paredes al terminar un evento de lluvia. Al evaporarse parte del material colectado, las concentraciones de las especies químicas presentes en la muestra resultan un poco mayores a los reales. Un estudio realizado por Dämmgen y Küsters (1992), en donde se comparaban los resultados obtenidos al utilizar embudos de borosilicato y polietileno para diferentes muestreadores, determinó que al utilizar embudos de polietileno se observaba un incremento en la entrada al sistema de aerosoles y polen, lo cual puede ser atribuido a las mayores propiedades electroestáticas del polietileno.

El área efectiva de colección del muestreador, o sea su abertura, tiene que ser determinada de la forma más exacta posible. Actualmente se sabe que el espesor y la forma del anillo que compone el embudo pueden contribuir al incremento en la dispersión del flujo debido a la velocidad del viento.

Sevruk et al. (1994) encontraron que el mejor estimado de área efectiva para reducir las posibles distorsiones que se pudieran presentar es de 21 cm.

### **3.3. Factores que pueden causar la contaminación de la muestra colectada:**

Algunos gases pueden reaccionar en los muestreadores, ya sea con la superficie misma del dispositivo o con la película de agua que recubre la superficie (Erisman and Draaijers, 1995). Estudios realizados en donde se comparan muestreadores expuestos al aire ambiente con muestreadores colocados en cámaras con diferentes concentraciones de gases reactivos han brindado información sobre la magnitud de la sensibilidad de las muestras de precipitación total a los errores que resultan de la precipitación de gases. Por ejemplo, en un estudio realizado por Dämmgen et al. (1994), se colocaron colectores con embudos de borosilicato en cámaras abiertas en la parte superior y no se encontró interferencia por parte del  $\text{SO}_2$  y las especies oxidadas del nitrógeno. Experimentos similares con  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  utilizando embudos de polietileno en cámaras abiertas (Cape and Leith, 2003), mostraron que la precipitación de  $\text{NH}_3$  puede ser de alrededor del 5 al 20% de la precipitación húmeda y en situaciones extremas esta puede igualar o exceder la precipitación húmeda local.

La extensión de la precipitación seca en el embudo depende de la frecuencia y duración de la humedad de la superficie y la habilidad de los aniones (como el  $\text{SO}_4^{-2}$ ) para formar sales no volátiles. En condiciones secas, se presenta una pequeña dependencia de la cantidad de  $\text{NH}_4^+$  retenida en la superficie del embudo con respecto a la concentración de  $\text{NH}_3$  presente en el aire ambiente, sobre todo a concentraciones mayores a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Dämmgen et al., 1994).

### **3.4. Procesos que determinan la composición química de las muestras de precipitación total:**

#### **3.4.1. Formación de nubes y lluvia**

En la atmósfera siempre hay una gran cantidad de partículas o núcleos sobre los cuales las moléculas de vapor de agua tienden a reunirse para transformarse en líquido, formando diminutas gotas de agua. De estos núcleos hay que destacar, en primer lugar, a los llamados higroscópicos, los cuales, como su nombre lo indica, tienen gran afinidad por el agua. Entre estos hay que señalar las minúsculas partículas de sal suspendidas en el aire, a causa del oleaje rompiente de las costas. El tamaño de estos núcleos va desde un diámetro de 1 a  $10 \mu\text{m}$ . El tamaño de las gotas que integran una nube oscila entre 5 y  $30 \mu\text{m}$  de diámetro. Estas pequeñas gotas, al principio son casi esféricas, dependiendo del crecimiento y composición del núcleo de condensación (NC), así como de la humedad del aire. Los núcleos que alcanzan tamaños relativamente grandes son los que pueden dar lugar gotas de nube (Takahashi, 1976). El aire húmedo al enfriarse por ascenso adiabático, llega a alcanzar una humedad relativa cercana al 100%; en estas condiciones los núcleos más higroscópicos empiezan a actuar como núcleos de condensación. Si el ascenso continúa, el enfriamiento produce sobre saturación y ésta se agota por condensación sobre los núcleos. En las nubes suelen existir núcleos suficientes para que la sobresaturación (exceso de humedad relativa sobre 100%) no sobrepase el 1% (Takahashi, 1976; Takeda y Kuba, 1982).

Una nube es un agregado de pequeñas gotas, en número aproximado de unas 100 por centímetro cúbico, cuyos radios son del orden de los  $10 \mu\text{m}$ . En general ésta estructura es muy estable y las gotas no tienden a juntarse y aumentar de tamaño. La precipitación se origina cuando el conglomerado se hace inestable y unas gotas crecen a expensas de las otras. Los mecanismos que producen este efecto son dos; la colisión o choque directo de las gotas y la interacción entre las gotas de agua y los cristales de hielo (en nubes cuya temperatura es mayor a  $0^\circ\text{C}$ ). Mediante estos

procesos las gotas o los cristales de hielo alcanzan el tamaño adecuado y pueden empezar a caer, si la velocidad de caída puede compensar las corrientes de aire ascendentes en el interior de la nube, se produce la precipitación.

### **3.4.2. Mecanismos de incorporación de aerosoles a gotas de lluvia**

Referente a su eliminación de la atmósfera, el aire contiene una gran variedad de partículas sólidas, líquidas y gases que no son precisamente gotas de nubes. En general, algunas de las partículas sólidas en suspensión, que tienen composición química muy diversa, sirven como núcleos de condensación de nubes (NCN) y esta forma influyen en la composición química de las gotas. Las partículas con  $0,1 \leq r \leq 1,0$   $\mu\text{m}$  (los núcleos de condensación más pequeños se llaman núcleos de Atiken), se condensan en partículas de mayor tamaño, para posteriormente sufrir una coalescencia en cadenas de agregados, siendo finalmente eliminados por la precipitación pluvial. De hecho, funcionan como NCN, constituyendo un mecanismo muy importante en la formación de nubosidad. Las partículas del modo de acumulación, forman gotas que se eliminan de modo parecido aunque menos eficazmente. Por lo tanto, cada tipo de aerosol debe caracterizarse de acuerdo a su origen:

- La fuente de origen, la cual determina su composición química
- El mecanismo por el cual se produce, que dá lugar a la forma y distribución de tamaño
- El mecanismo de deposición, que indica las causas de su desaparición de la atmósfera
- El tiempo de residencia en la atmósfera, que normalmente viene a indicar cuál es el intervalo de tamaños que deben considerarse, teniendo en cuenta que a mayor tiempo de residencia, más actúan los mecanismos de deposición o sedimentación.

Existen varios procesos a partir de los cuales los aerosoles son removidos de la atmósfera. Estudios realizados por Tworney (1977), demuestran que los principales procesos de remoción húmeda de aerosoles son:

- Remoción por nucleación: remoción de partículas que se activan, y crecen por condensación para formar gotas de nube. Este mecanismo es responsable de la remoción entre el 75 y 90% de la masa total de los aerosoles (Flossmann y Pruppacher, 1988).

-Remoción por impacto: remoción por gotas de precipitación que colectan partículas secas (debajo de la base de la nube) por impactación (inercial, difusión browniana). Este mecanismo se conoce como wash-out.

-Wash-out: Este mecanismo consiste en la remoción de un contaminante por gotas de lluvias que caen debajo de las nubes. Este proceso ocurre principalmente por la coagulación de partículas de aerosol con gotas de nube, que a su vez son colectadas por gotas de lluvia precipitando en un proceso de colisión-coalescencia.

-Rain-out: Los gases son removidos por disolución o absorción en gotas de nube, donde son transformados por reacciones químicas en fase acuosa. Este mecanismo de remoción se conoce como remoción dentro de las nubes. El contaminante absorbido puede reaccionar dentro de la nube para formar productos secundarios que también pueden ser removidos por precipitación (Jaeschke, 1986).

Es importante establecer que en la mayoría de los procesos de remoción de partículas, probablemente se produzca una simultaneidad de los dos procesos atmosféricos conocidos como "rain-out" (remoción dentro de las nubes y posteriormente precipitación por medio de lluvia) y "wash-out" (remoción por debajo de las nubes, fenómeno conocido como lavado atmosférico).

El lavado atmosférico puede entenderse como la capacidad del agua de la nube y de lluvia para captar y arrastrar partículas y aerosoles de la atmósfera, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Lavado atmosférico (scavenging)} = \text{rain-out} + \text{wash-out} \quad (26)$$

## CAPITULO IV: MÉTODO EXPERIMENTAL

### 4.1. Diseño experimental:

#### 4.1.1. Definición de las hipótesis a comprobar:

Para el desarrollo del presente estudio se plantean las siguientes hipótesis de trabajo:

-Existen diferencias en la concentración de iones inorgánicos y metales presentes en las partículas  $PM_{10}$  colectadas en las zonas comerciales de alto flujo vehicular, con respecto a las muestreadas en zonas industriales y de transición entre comerciales y residenciales, en el área metropolitana de Costa Rica.

-Se presentan variaciones temporales y espaciales en la composición química (iones inorgánicos y metales) de las muestras de precipitación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica.

-La composición química de las partículas  $PM_{10}$  está relacionada con la concentración de las principales especies de iones inorgánicos y metales, presentes en las muestras de precipitación total.

#### 4.1.2. Variables Independientes:

Se consideran como variables independientes en el presente estudio la naturaleza y tasas de generación de las emisiones de contaminantes atmosféricos, producidos por las distintas fuentes, y que participan en procesos que determinan, en mayor o menor grado, la composición química de las partículas  $PM_{10}$  y muestras de precipitación total.

#### 4.1.3. Variables Dependientes:

Las variables dependientes medidas en el presente experimento se enumeran a continuación:

Partículas  $PM_{10}$ : Concentraciones promedio de 24 horas de masa de partículas,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , V, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Al y Fe.

Precipitación Total: concentraciones de  $Cl^-$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , V, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Al, Fe y la conductividad eléctrica.

#### **4.1.4. Variables de Bloqueo:**

En el presente estudio se entiende como variables de bloqueo a todos aquellos factores que puedan, además de la variable independiente, influir sobre los valores de las variables dependientes. Bajo este concepto se consideran como variables de bloqueo las condiciones meteorológicas tales como: temperatura, nivel de lluvias, nivel de radiación solar, velocidad y dirección del viento, etc.

Debido a su relevancia y a las posibilidades técnicas disponibles en el presente estudio, se tomó la decisión de transformarlas en variables independientes, ubicando los sitios de monitoreo de partículas  $PM_{10}$  y precipitación total dentro, del área de cobertura de estaciones meteorológicas continuas del Instituto Meteorológico Nacional.



## 4.2. Estrategia de muestreo

### 4.2.1. Partículas $PM_{10}$ :

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, todos pertenecientes al área metropolitana de Costa Rica. Dichos sitios corresponden con los utilizados para el monitoreo de  $PM_{10}$  en la red de calidad del aire que opera en el país. Los sitios determinados se caracterizan por ser categoría B (ver cuadro 4) 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 4 se muestra la distribución espacial de los sitios de muestreo.

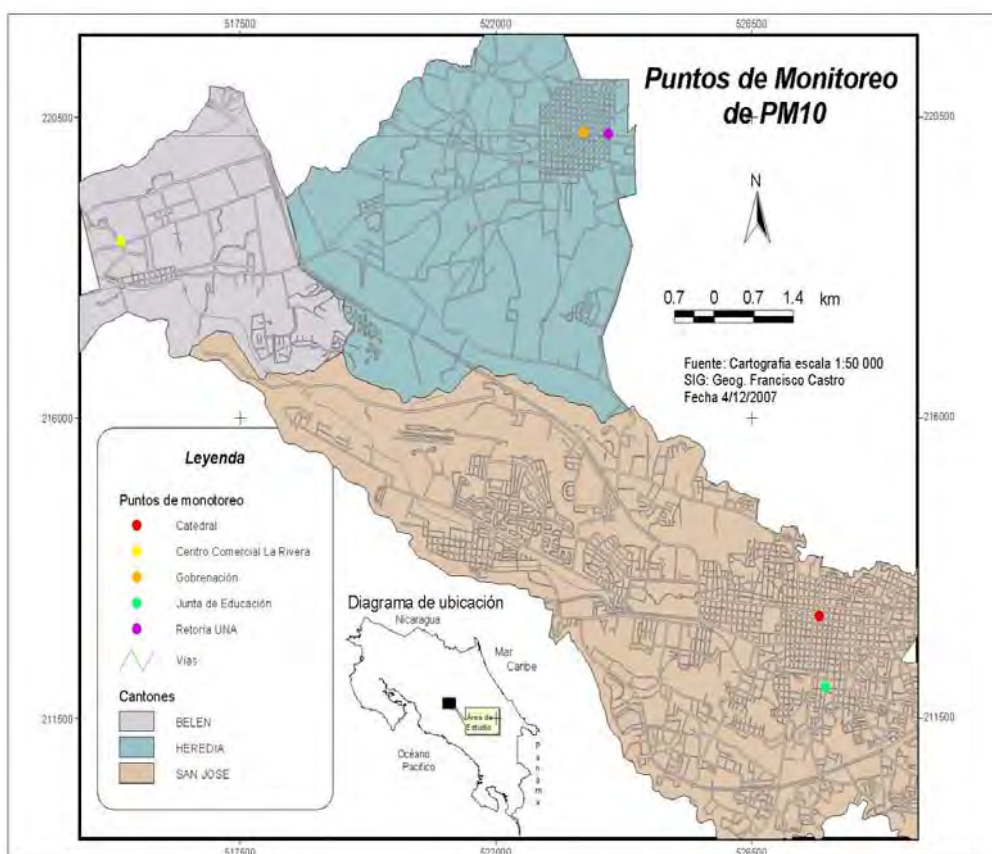


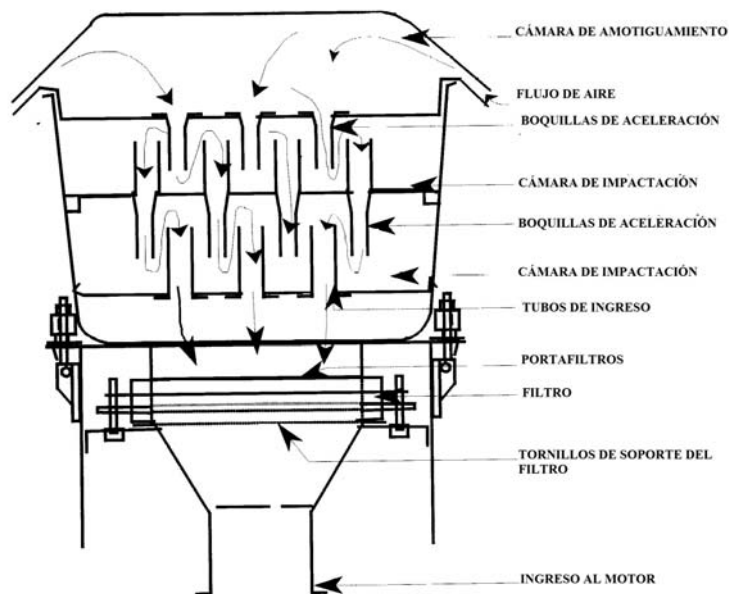
Figura 4. Distribución geográfica de los cinco sitios de muestreo de partículas  $PM_{10}$  en el área metropolitana de Costa Rica

**Cuadro 4. Descripción de los sitios de muestreo para la colección de partículas PM<sub>10</sub> en el área metropolitana de Costa Rica.**

Código de identificación	Provincia	Cantón	Localización	Descripción sitio de muestreo
CAT-SJ	San José	Central	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
JE-SJ	San José	Central	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.
REC-HE	Heredia	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
GOB-HE	Heredia	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
CCLR-BE	Heredia	Belén	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.

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  $24 \pm 1$  horas, a través de la abertura circunferencial ubicada en la parte superior del cabezal (Figura 5). 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 específico, hacia un filtro colector. El equipo cuenta con una bomba de vacío, la cual se encuentra conectada a un sensor de masa, que permite no sólo seleccionar el flujo de aire al cual se realiza el muestreo, sino que también regula la potencia de la bomba para mantenerlo constante a través de todo el período de muestreo. Además, el muestreador tiene incorporado un cronómetro con el fin de contabilizar el tiempo total de muestreo.



**Figura 5. Esquema de un muestreador de aire de alto volumen empleado en la colección de partículas  $\text{PM}_{10}$ .**

Una vez cada tres muestreos, se realizó una curva de calibración del flujo de cada uno de los muestreadores de aire, comparando las lecturas de caída de presión generadas por el flujo al pasar por un orificio crítico calibrado (VARIFLO modelo 454), con respecto a las indicaciones del equipo. Las mediciones de caída de presión se realizaron con dos manómetros de agua calibrados, conectados al orificio y al equipo respectivamente. Para cada uno de los muestreos se tomaron registros de las condiciones de temperatura y presión atmosférica con la ayuda de un anemómetro (marca KESTREL modelo 5000), para posteriormente realizar las correcciones de volumen, a 1 atm de presión y  $25^\circ\text{C}$  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 fue de 528 para el análisis de iones y 186 para metales.

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 cada uno de los muestreos. El calendario de muestreo de las partículas PM<sub>10</sub> se muestra en el cuadro 5.

**Cuadro 5. Frecuencia de colección de muestras de partículas PM<sub>10</sub> en los sitios de muestreo ubicados en el área metropolitana de Costa Rica**

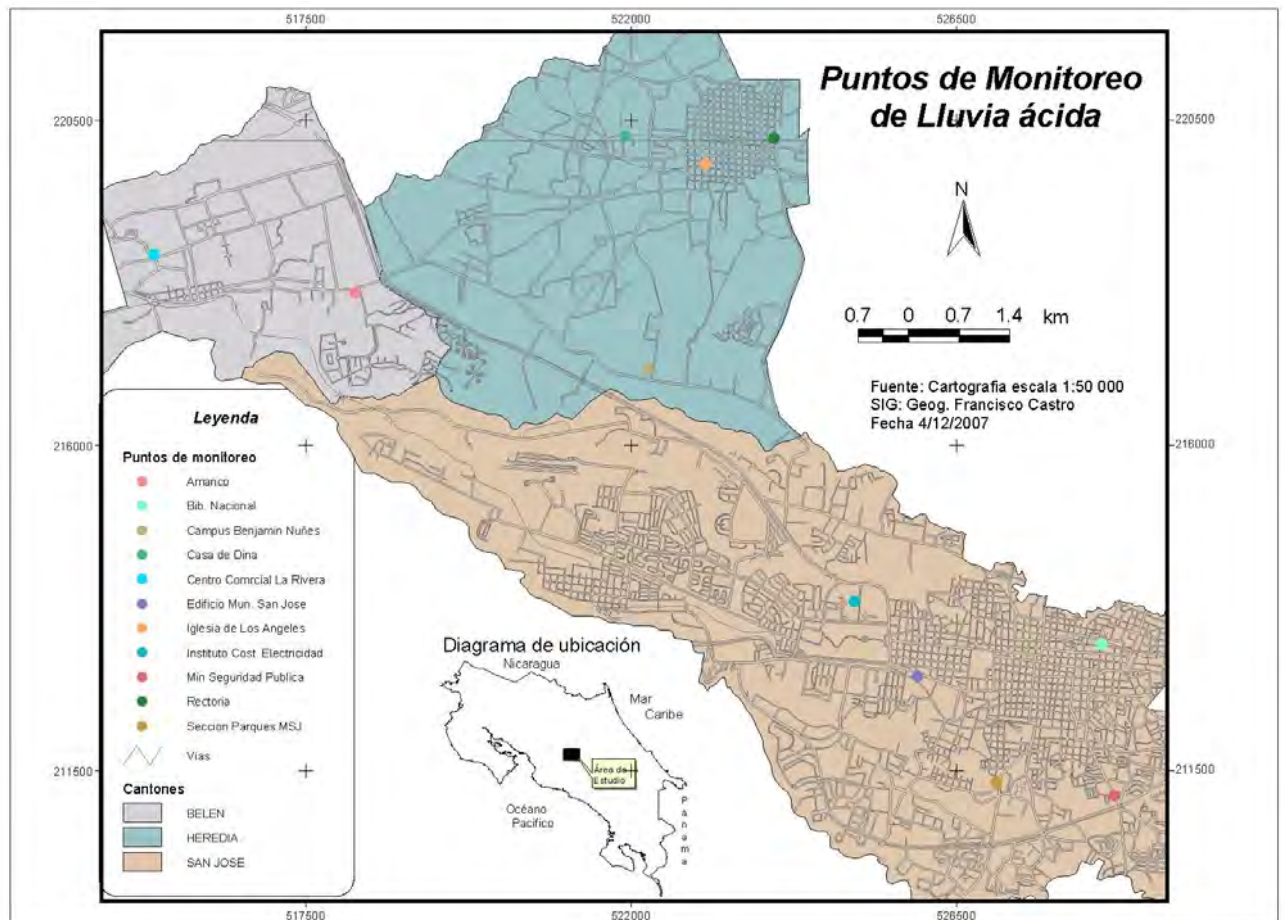
<b>Nombre de la Estación</b>	<b>Período de muestreo</b>	<b>Días de muestreo partículas</b>
CAT-SJ	Mayo 2007- Mayo 2008	Lunes, Miércoles, Jueves
JE-SJ	Mayo 2007- Mayo 2008	Lunes, Miércoles, Jueves
REC-HE	Mayo –Noviembre 2007	Lunes, Miércoles, Jueves
GOB-HE	Mayo- Noviembre 2007	Lunes, Miércoles, Jueves
CCLR-BE	Mayo- Noviembre 2007	Lunes, Miércoles, Jueves

#### 4.2.2. Precipitación Total:

Se seleccionaron un total de 11 sitios de muestreo distribuidos en tres municipios del área Metropolitana (figura 6): San José, Heredia y Belén, los cuales se detallan en el cuadro 6.

**Cuadro 6. Descripción de los sitios de muestreo para la colección de precipitación total en el área metropolitana de Costa Rica.**

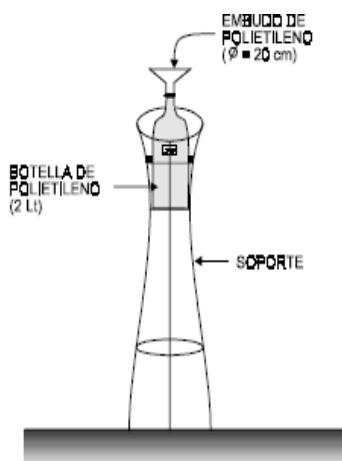
Identificación del sitio de muestreo	Provincia	Cantón	Distrito	Descripción del sitio de muestreo
BN-SJ	San José	Central	Carmen	Biblioteca Nacional
MSP-SJ	San José	Central	Catedral	Ministerio de Seguridad Pública
SP-SJ	San José	Central	Hospital	Sección de Parques Municipalidad de San José
MSJ-SJ	San José	Central	Hospital	Edificio central Municipalidad de San José
ICE-SJ	San José	Central	Mata Redonda	Instituto Costarricense de Electricidad
REC-HE	Heredia	Central	Central	Rectoría, Universidad Nacional
ILA-HE	Heredia	Central	Central	Iglesia de los Ángeles
MEC-HE	Heredia	Central	Mercedes Sur	Parque Recreativo
CBN-HE	Heredia	Central	Aurora	Campus Benjamín Núñez, Universidad Nacional
ZI-BE	Heredia	Belén	Asunción	Zona Industrial
CCLR-BE	Heredia	Belén	La Ribera	Centro Comercial La Ribera



**Figura 6. Mapa de distribución de los sitios de colección de muestras de precipitación total en el área metropolitana de Costa Rica.**

En los sitios seleccionados, el muestreo de la precipitación total se efectuó a través de un embudo de polietileno de 20 cm de diámetro, acoplado a una botella de polietileno de alta densidad de un litro mediante un orificio en la tapa, rellenando el espacio libre, entre el embudo y la tapa, con silicona caliente, para evitar la contaminación de la muestra (figura 7). El sistema de muestreo se encuentra sostenido por una base de metal de 1,25 m de altura, para prevenir la contaminación del sistema por salpicaduras. El colector utilizado cumple con las especificaciones recomendadas por Galloway et al. (1982) y permite captar la precipitación húmeda más algunos componentes introducidos al colector en forma seca.

En cada sitio de muestreo se colocaron dos dispositivos para captura de precipitación, uno para iones y otro para metales pesados. Tanto el embudo como la botella de colección para la precipitación total, utilizada en el análisis de iones, se lavaron con agua



**Figura 7. Diagrama del colector de precipitación total**

desionizada, entre muestreos, mientras que en el caso de los metales, luego de lavarlos con agua destilada se colocaron por al menos 24 horas en un baño de ácido nítrico al 10% y posteriormente se enjuagaron con agua desionizada de acuerdo con lo indicado en Galloway et al., 1982. La colección de las muestras durante la campaña de muestreo se efectuó en períodos de 24 horas, durante los meses de agosto a noviembre del 2007. Los volúmenes colectados variaron desde 20 hasta 95 ml. El número total de muestras colectadas fue de 402.

En el cuadro 7 se muestra la relación existente entre la cantidad de agua colectada durante la campaña de muestreo con respecto a los datos de precipitación acumulada registrados por el Instituto Meteorológico de Costa Rica para las estaciones ubicadas cerca de los sitios de monitoreo de precipitación total.

#### **4.3. Manipulación y cadena de custodia de las muestras:**

##### **4.3.1.1. Partículas $PM_{10}$**

Toda la información correspondiente a cada uno de los filtros utilizados para el muestreo de partículas  $PM_{10}$  se registró en el formulario mostrado en el anexo I del presente documento. El transporte de los filtros al campo, se realizó en bolsas de plástico con cierre hermético, rotuladas con una etiqueta con el código asignado en el laboratorio, una vez acondicionado antes del muestreo. Los filtros fueron manipulados con guantes de nalgono, tanto durante el muestreo como en su análisis en el laboratorio.

**Cuadro 7. Volumen total de precipitación colectada en los distintos sitios de muestreo ubicados en el área Metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre 2007.**

<b>Identificación del sitio de muestreo</b>	<b>Volumen de Precipitación total colectada / mm</b>	<b>Precipitación acumulada según datos del IMN /mm para 2007</b>
BN-SJ	521,4	2258,6
MSP-SJ	676,6	2258,6
SP-SJ	715,7	2348,1
MSJ-SJ	532,5	2348,1
ICE-SJ	432,6	2407,6
REC-HE	751,9	3074,3
ILA-HE	716,9	3074,3
MEC-HE	733,7	3074,3
CBN-HE	262,2	2407,6
ZI-BE	642,3	2756,5
CCLR-BE	573,8	2756,5

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



#### 4.3.1.2. Precipitación Total:

Toda la información correspondiente a cada una de las muestras de precipitación total colectadas, se registró en el respectivo registro de datos mostrado en el anexo II del presente documento. Cada uno de los recipientes colectados, se rotuló con el código asignado en el laboratorio, indicando la naturaleza de la muestra (iones o metales).

Una vez colectadas las muestras fueron trasladadas al laboratorio, en donde, a la muestra para el análisis de iones, se le determinó el volumen de agua colectado, con una probeta, previamente enjuagada con ácido nítrico al 10%, y se procedió a medir el pH y la conductividad de la misma, empleando un equipo marca OAKTON modelo pH/CON 510, el cual permite la medición simultánea de ambos parámetros. La medición de estos parámetros en las muestras de precipitación total, se realizó como máximo tres horas después de la colección. Posteriormente, se filtró una alícuota de la muestra a través de un filtro de membrana Millipore de 0,22  $\mu\text{m}$ , la cual se utilizó en el análisis de los principales iones inorgánicos presentes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ). Las muestras se conservaron a  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ , adicionando una gota de cloroformo y la cuantificación de los iones se realizó antes de 48 horas. En el caso de la muestra para el análisis de metales (V, Ni, Cr, Cu, Pb, Mn, Al, Fe), se le adicionó  $\text{HNO}_3$  concentrado hasta llevarla a un  $\text{pH} < 2$ , como mecanismo de conservación manteniéndola en refrigeración a  $4 \pm 2^\circ\text{C}$  hasta el análisis.

Cada día de colección de muestras, se trasladó al campo, una botella de polietileno de alta densidad llena con agua desionizada, la cual fue abierta, el tiempo promedio que dura el muestreador en enjuagar tres veces el recipiente que va a contener la muestra colectada y llenarlo con la misma, y posteriormente fue trasladado de nuevo al laboratorio para su análisis. Lo anterior con el fin de evaluar posibles fuentes de contaminación de la muestra por su manipulación durante el muestreo y así realizar las correcciones necesarias si fuese pertinente.

#### 4.4. Análisis Químico de las muestras:

##### 4.4.1. Partículas PM<sub>10</sub>:

##### 4.4.1.1. Iones Inorgánicos:

De cada uno de los filtros de fibra de vidrio y cuarzo, se cortó una tira de 2,54 cm de ancho y 23,0 cm de largo, la cual se colocó en un vaso de precipitados 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 matraz aforado de 100 ml y se llevó a la marca de aforo con agua desionizada. A partir del contenido del matraz 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 recomendadas por el fabricante del equipo, indicadas en el cuadro 8.

**Cuadro 8. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de especies iónicas presentes en las partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total.**

	<b>Aniones</b>	<b>Cationes</b>
<b>Detector</b>	Conductividad Eléctrica acoplado al supresor	Conductividad Eléctrica acoplado al supresor
<b>Columna</b>	Dionex IonPac AS9-HC Tamaño de partícula: 9 µm (2 x 250 mm)	Dionex IonPac CS12A Tamaño de partícula: 9 µm (2 x 250 mm)
<b>Supresor Electrolítico</b>	Dionex ASRS ULTRA II	Dionex CSRS ULTRA II
<b>Fase móvil</b>	Disolución de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9 mmol <sup>-1</sup> a un pH = 10,88	Disolución de ácido metanosulfónico 20 mmol <sup>-1</sup>
<b>Volumen de Inyección</b>	10 µl	10 µl
<b>Flujo de fase móvil</b>	0,25 mlmin <sup>-1</sup>	0,25 mlmin <sup>-1</sup>
<b>Temperatura de columna</b>	30°C	30°C

Las especies iónicas fueron identificadas y cuantificadas por interpolación con una curva de calibración de siete disoluciones estándar preparadas en un rango de trabajo de 0,25 a 10 mg l<sup>-1</sup> para aniones y de 0,10 a 8 mg l<sup>-1</sup> para cationes, a partir de

las siguientes disoluciones comerciales certificadas de 1000 mg l<sup>-1</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (marca Lab Chem Inc, Lote 4181-15), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (marca Lab Chem Inc, Lote 4223-11), Cl<sup>-</sup> (marca Lab Chem Inc, Lote 4118-01), PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (marca Certipur MERCK, Lote OC473842), Ca<sup>2+</sup> (marca Certipur MERCK, Lote OC486889), Mg<sup>2+</sup> (marca Certipur MERCK, Lote OC495698), K<sup>+</sup> (marca Certipur MERCK, Lote OC403176), Na<sup>+</sup> (marca Certipur MERCK, Lote OC482644) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (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.

#### **4.4.1.2. 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 vaso de precipitados 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 matraz 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 matraces 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 un 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 9.

**Cuadro 9. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de metales pesados presentes en las muestras de PM<sub>10</sub> y precipitación total**

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

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

Las especies metálicas fueron identificadas y cuantificadas por interpolación con una curva de calibración de cinco disoluciones estándar preparadas en un rango de trabajo de 5 a 50 µg l<sup>-1</sup> para V, Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Al y de 5 a 30 µg l<sup>-1</sup> 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<sub>3</sub> 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.

#### **4.4.2. Precipitación Total:**

##### **4.4.2.1. Iones Inorgánicos:**

El análisis de las especies iónicas se realizó mediante cromatografía de intercambio iónico microbore con supresión empleando un equipo marca DIONEX ICS-3000, de acuerdo con las condiciones instrumentales descritas en el cuadro 8.

##### **4.4.2.2. Metales pesados:**

Se tomó una alícuota de 25,00 ml de la muestra y se colocó en un vaso de precipitados de 150 ml, al cual se le adicionaron 2,50 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Las muestras se llevaron hasta casi sequedad en una plantilla de calentamiento y el remanente se trasvasó cuantitativamente a un matraz aforado de 25,00 mL. El proceso de extracción se repitió una vez más. Una vez concluido este proceso, los matraces 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 un automuestreador bajo las condiciones de análisis descritas en el cuadro 9.

#### **4.5 Datos meteorológicos:**

Los datos de precipitación acumulada, velocidad y dirección del viento fueron registrados cada dos minutos en las estaciones automáticas del Instituto Meteorológico Nacional de Costa Rica ubicadas cerca de los sitios de muestreo. La dirección dominante del viento, durante los eventos secos y húmedos asociados a cada muestreo de precipitación total y partículas PM<sub>10</sub>, fue determinada como un promedio vectorial de las mediciones realizadas cada 2 minutos. Los períodos secos y lluviosos fueron clasificados en cuatro sectores de origen prevaeciente de los vientos, cada sector con un ámbito de 90°. En forma adicional, cada sector fue dividido en dos

categorías de acuerdo con la velocidad promedio del viento (mayor y menor a 1,5 m/s) durante el período correspondiente.

#### **4.6. Aseguramiento de la Calidad de los Resultados analíticos:**

##### **4.6.1. Validación de los métodos de análisis empleados:**

##### **4.6.1.1. Metodología empleada para la determinación de la concentración de partículas PM<sub>10</sub>:**

El método de análisis empleado en la determinación de la concentración de partículas PM<sub>10</sub>, corresponde al método oficial de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 2000). Antes de aplicar este método se realizó un estudio de la precisión del mismo, para lo cual se colocaron cuatro equipos de muestreo de forma tal, que dichos dispositivos recolectarán la muestra en condiciones semejantes (se ubicaron en línea recta, en un mismo espacio abierto y a una distancia, uno del otro, de 3 metros con el fin de evitar interferencias) en tres días diferentes. En el cuadro 10 se muestran los resultados obtenidos:

**Cuadro 10. Resultados obtenidos en el estudio de precisión del método empleado para el muestreo de partículas PM<sub>10</sub>.**

<b>Concentración de partículas PM<sub>10</sub> / Día (± 5 ug<sup>m</sup>-<sup>3</sup>)</b>	<b>Equipo 1</b>	<b>Equipo 2</b>	<b>Equipo 3</b>	<b>Equipo 4</b>	<b>Coefficiente de variación</b>
1	32	35	38	35	7 %
2	25	25	22	28	10 %
3	27	31	33	35	10 %

Los conceptos clásicos de repetitividad y reproducibilidad no se pueden aplicar para este método, debido al hecho de que el aire es una matriz que constantemente se encuentra variando, por lo que se utilizará el coeficiente de variación promedio de las determinaciones realizadas durante los tres días. De esta forma el método presenta un coeficiente de variación promedio de 9%. La inexistencia de materiales certificados o patrones imposibilita la evaluación de la exactitud de este método de análisis.

Para el cálculo del límite de detección, se utilizó el dato de la resolución de la balanza analítica, en donde se mide la masa de los filtros (antes y después del muestreo) y se calcula de acuerdo con la ecuación (27):

$$LD = \frac{0,0002 \times 10^6}{1627 \text{ m}^3} = 0,1 \text{ ugm}^{-3} \quad (27)$$

El valor de 1627 m<sup>3</sup> corresponde al volumen de aire recolectado en 24 h a un promedio de 1,13 m<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, a condiciones de temperatura y presión estándar, por parte el equipo muestreador.

#### **4.6.2. Validación de la metodología empleada para la determinación de especies iónicas en muestras de partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total:**

##### **4.6.2.1. Límites de Detección:**

Con el propósito de realizar la optimización del método, se determinó el nivel de concentración a la cual la detección resulta problemática para los iones seleccionados de acuerdo con el método de análisis descrito en la sección 4.4.1.1. Los límites de detección se calcularon según IUPAC (1995), para lo cual se analizaron 10 muestras de blancos independientes medidos cada uno una vez. Estas muestras de blancos se elaboraron extrayendo una tira de 2,54 cm de ancho por 23,0 cm de largo, de diez filtros de fibra de vidrio en blanco, con el mismo procedimiento de análisis usado para las muestras recolectadas en los sitios de monitoreo. Los resultados obtenidos se muestran en el cuadro 11.

De acuerdo con la IUPAC (1995), los límites de detección se calculan como la concentración correspondiente a la señal promedio de los blancos más tres veces la desviación estándar de dichas mediciones. Este enfoque asume que una señal más 3 s sobre el valor del blanco podría surgir del blanco menos de 1% de las veces, y por lo tanto es probable que haya surgido de algo más, como del mensurando.

**Cuadro 11. Concentraciones de iones inorgánicos (mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>) obtenidas para los blancos de filtros de fibra de vidrio empleados en la determinación de la composición de las partículas PM<sub>10</sub>**

Muestra	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
B-01	0,102	0,034	0,145	0,324	0,015	1,17	0,152	0,095	0,056	0,018
B-02	0,123	0,047	0,172	0,375	0,023	1,29	0,203	0,088	0,062	0,014
B-03	0,116	0,021	0,186	0,289	0,017	1,05	0,183	0,103	0,077	0,027
B-04	0,110	0,045	0,135	0,306	0,029	0,93	0,144	0,090	0,038	0,032
B-05	0,125	0,026	0,162	0,356	0,026	1,14	0,163	0,086	0,054	0,010
B-06	0,114	0,058	0,154	0,401	0,013	1,02	0,179	0,105	0,065	0,026
B-07	0,109	0,038	0,139	0,245	0,017	1,21	0,165	0,097	0,047	0,021
B-08	0,130	0,017	0,154	0,367	0,024	1,32	0,180	0,082	0,056	0,013
B-09	0,105	0,029	0,171	0,290	0,020	0,88	0,200	0,090	0,060	0,021
B-10	0,115	0,044	0,156	0,346	0,018	1,27	0,180	0,088	0,048	0,032
<b>Promedio</b>	<b>0,115</b>	<b>0,036</b>	<b>0,157</b>	<b>0,33</b>	<b>0,020</b>	<b>1,13</b>	<b>0,17</b>	<b>0,092</b>	<b>0,056</b>	<b>0,021</b>
<b>Concentración del</b>										
<b>Desviación Estándar</b>	<b>0,009</b>	<b>0,012</b>	<b>0,016</b>	<b>0,05</b>	<b>0,005</b>	<b>0,15</b>	<b>0,019</b>	<b>0,007</b>	<b>0,010</b>	<b>0,008</b>
<b>del Blanco</b>										

De esta forma el límite de detección es dependiente de la matriz, que en el caso del presente análisis se ve influenciada por el filtro sobre el cual se colectan las partículas. Los límites de detección para los iones analizados, cuando se utilizan filtros de fibra de vidrio como medio de recolección son los mostrados en el siguiente cuadro:

**Cuadro 12. Límites de detección (mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>) obtenidos para el análisis de la concentración de los iones inorgánicos por cromatografía de intercambio iónico, utilizando filtros de fibra de vidrio como medio de recolección.**

SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0,14	0,07	0,20	0,47	0,04	1,59	0,23	0,11	0,09	0,04

El blanco compuesto por la tira del filtro de fibra de vidrio, no presentó señal para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, por lo que en estos casos se utilizó como parámetro de cálculo de los límites de detección, la concentración correspondiente a la desviación estándar de diez blancos independientes fortificados a la concentración más baja aceptable. La concentración más



baja aceptable se considera que es la mínima concentración para la cual se puede alcanzar un grado aceptable de incertidumbre.

En forma adicional, se determinó el límite de cuantificación, para cada uno de los iones, que estrictamente es la concentración más baja que puede ser determinada con un nivel aceptable de veracidad y esta determinada por convección como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco más 10 veces la desviación estándar de la media del blanco. Los límites de cuantificación obtenidos se muestran en el siguiente cuadro:

**Cuadro 13. Límites de cuantificación (mg l<sup>-1</sup>) obtenidos para el análisis de la concentración de los iones inorgánicos por cromatografía de intercambio iónico, utilizando filtros de fibra de vidrio como medio de recolección.**

SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0,20	0,16	0,32	0,81	0,07	2,66	0,37	0,17	0,16	0,10

Si se supone que se ejecuta un muestreo promedio de partículas PM<sub>10</sub> de 24 h a un flujo de 1,13 m<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, considerando una temperatura de 298 K y 101,5 kPa de presión atmosférica, se puede realizar una estimación de los límites anteriormente calculados en el aire ambiente, obteniendo los siguientes resultados:

**Cuadro 14. Límites de detección (µgm<sup>-3</sup>) para el análisis de la concentración de especies iónicas por cromatografía de intercambio iónico en partículas PM<sub>10</sub> utilizando como medio de recolección filtros de fibra de vidrio.**

SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0,08	0,04	0,11	0,26	0,02	0,87	0,13	0,06	0,05	0,02

Se realizó nuevamente el ejercicio anterior, sólo que utilizando como base 10 tiras de filtros de cuarzo, con el fin de estimar los límites de detección existentes cuando se utiliza este tipo de filtro como medio de recolección, los resultados se muestran en el cuadro 15:

**Cuadro 15. Límites de detección (µgm<sup>-3</sup>) para el análisis de la concentración de especies iónicas por cromatografía de intercambio iónico en partículas PM<sub>10</sub> utilizando como medio de recolección filtros de cuarzo.**

SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0,05	0,02	0,07	0,09	0,01	0,13	0,07	0,02	0,01	0,01

Para el caso de las determinaciones de iones en las muestras de precipitación total, se utilizó como mecanismo de determinación el enriquecimiento de agua desionizada a la concentración más baja aceptable, obteniendo los valores consignados en el siguiente cuadro:

**Cuadro 16. Límites de detección ( $\text{mg l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de los iones inorgánicos por cromatografía de intercambio iónico para las muestras de precipitación total.**

$\text{SO}_4^{-2}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{PO}_4^{-3}$	$\text{F}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{NH}_4^+$
0,09	0,03	0,08	0,08	0,03	0,05	0,03	0,05	0,07	0,03

#### 4.6.2.2. Homocedasticidad o Heterocedasticidad

Al utilizar una recta de regresión de “y” sobre “x” para realizar la cuantificación de un analito es importante conocer si la desviación estándar de los valores de y aumenta con la concentración del analito (comportamiento heterocedástico), en vez de tener el mismo valor para todas las concentraciones (comportamiento homocedástico) con el fin de determinar el tipo de regresión que se va a utilizar: ponderada o no ponderada.

Para estimar el comportamiento de las desviaciones estándar de las señales de “y”, se midieron cinco réplicas independientes de patrones a 3 niveles de concentración. Los resultados se muestran en los siguientes cuadros:

**Cuadro 17. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{NO}_3^-$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,30	0,169	0,168	0,174	0,176	0,176	<b>0,173</b>	<b>0,004</b>
0,70	0,449	0,445	0,433	0,447	0,443	<b>0,443</b>	<b>0,006</b>
2,0	1,324	1,303	1,310	1,301	1,318	<b>1,311</b>	<b>0,010</b>

**Cuadro 18. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
1,50	0,375	0,377	0,361	0,388	0,361	<b>0,372</b>	<b>0,012</b>
7,0	1,636	1,597	1,628	1,628	1,612	<b>1,620</b>	<b>0,016</b>
10,0	2,256	2,248	2,243	2,261	2,246	<b>2,251</b>	<b>0,007</b>

**Cuadro 19. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{Cl}^-$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,30	0,044	0,042	0,042	0,046	0,044	<b>0,044</b>	<b>0,002</b>
2,0	0,657	0,663	0,674	0,664	0,658	<b>0,663</b>	<b>0,007</b>
5,0	1,440	1,438	1,446	1,439	1,434	<b>1,439</b>	<b>0,004</b>

**Cuadro 20. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{F}^-$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,30	0,095	0,069	0,072	0,075	0,075	<b>0,077</b>	<b>0,010</b>
0,7	0,267	0,245	0,249	0,249	0,262	<b>0,254</b>	<b>0,010</b>
1,0	0,364	0,363	0,365	0,375	0,367	<b>0,367</b>	<b>0,005</b>

**Cuadro 21. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{PO}_4^{-3}$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
1,5	0,045	0,053	0,046	0,047	0,049	<b>0,048</b>	<b>0,003</b>
2,0	0,112	0,129	0,124	0,121	0,116	<b>0,120</b>	<b>0,007</b>
2,5	0,184	0,188	0,183	0,196	0,208	<b>0,192</b>	<b>0,010</b>

**Cuadro 22. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) y para tres niveles de concentración de  $\text{Na}^+$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,50	0,306	0,305	0,304	0,305	0,297	<b>0,303</b>	<b>0,004</b>
1,0	0,963	0,961	0,990	0,988	0,979	<b>0,976</b>	<b>0,014</b>
8,0	3,713	3,712	3,357	3,733	3,698	<b>3,643</b>	<b>0,160</b>

**Cuadro 23. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) y para tres niveles de concentración de  $\text{NH}_4^+$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,50	0,267	0,272	0,267	0,268	0,262	<b>0,267</b>	<b>0,004</b>
1,0	0,429	0,430	0,440	0,440	0,447	<b>0,437</b>	<b>0,008</b>
5,0	1,444	1,443	1,361	1,522	1,439	<b>1,442</b>	<b>0,057</b>

**Cuadro 24. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) y para tres niveles de concentración de  $\text{K}^+$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,50	0,233	0,231	0,232	0,232	0,220	<b>0,230</b>	<b>0,005</b>
1,0	0,285	0,367	0,370	0,377	0,379	<b>0,356</b>	<b>0,040</b>
5,0	1,625	1,624	1,500	1,789	1,618	<b>1,631</b>	<b>0,103</b>

**Cuadro 25. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{Mg}^{+2}$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,50	0,577	0,574	0,573	0,575	0,559	<b>0,572</b>	<b>0,007</b>
1,0	0,946	0,916	0,909	0,938	0,934	<b>0,929</b>	<b>0,016</b>
5,0	4,556	4,553	3,927	4,525	4,540	<b>4,420</b>	<b>0,276</b>

**Cuadro 26. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales ( $\mu\text{S min}$ ) para tres niveles de concentración de  $\text{Ca}^{+2}$ .**

Concentración ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Promedio	Desviación estándar
0,50	0,392	0,397	0,391	0,394	0,380	<b>0,391</b>	<b>0,006</b>
1,0	0,659	0,647	0,639	0,668	0,661	<b>0,655</b>	<b>0,012</b>
5,0	2,942	2,975	2,555	2,910	2,933	<b>2,863</b>	<b>0,174</b>

Al aplicarle una prueba F a las desviaciones estándar obtenidas para cada uno de los cationes a los distintos niveles de concentración se encuentra que las desviaciones estándar de las señales no permanecen invariantes al aumentar la concentración por lo que es necesario utilizar regresión ponderada para la cuantificación de las muestras. De esta forma se puede detectar una ligera tendencia al aumento de la desviación estándar con la concentración, lo que indica que la dispersión de los datos depende de

la concentración del analito. En el caso de los aniones el comportamiento es homocedástico.

#### 4.6.2.3. Exactitud:

Los métodos analíticos no siempre miden todo el analito de interés presente en la muestra. Debido a que no es usual conocer cuanto de un analito está presente en la muestra, es difícil estar seguros de que tan exitoso ha sido el método al extraer el analito de la matriz. Una forma de determinar la eficiencia de la extracción es realizar estudios de recuperación, para lo cual se analizaron blancos de matriz fortificadas a un nivel de concentración dentro del intervalo lineal de trabajo (5 réplicas).

**Cuadro 27. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de aniones en partículas PM<sub>10</sub>. (Enriquecimientos a bajo nivel de concentración)**

Réplica	Masa obtenida de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg)	Masa obtenida de Cl <sup>-</sup> (mg)	Masa obtenida de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg)	Masa obtenida de F <sup>-</sup> (mg)	Masa obtenida de PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg)
1	0,203	0,192	0,089	0,0205	0,187
2	0,196	0,205	0,102	0,0280	0,182
3	0,193	0,187	0,095	0,0234	0,195
4	0,201	0,195	0,097	0,0245	0,184
5	0,195	0,184	0,099	0,0261	0,197
Promedio	0,198	0,193	0,096	0,025	0,189
Desviación estándar	0,004	0,008	0,005	0,003	0,007
Valor aceptado como verdadero	0,200	0,200	0,100	0,0250	0,200
Porcentaje de Recuperación	<i>98,8</i>	<i>96,3</i>	<i>96,4</i>	<i>98</i>	<i>94,5</i>

**Cuadro 28. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de cationes en partículas PM<sub>10</sub>. (Enriquecimientos a bajo nivel de concentración)**

Réplica	Masa obtenida de Na <sup>+</sup> (mg)	Masa obtenida de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg)	Masa obtenida de K <sup>+</sup> (mg)	Masa obtenida de Mg <sup>+2</sup> (mg)	Masa obtenida de Ca <sup>+2</sup> (mg)
1	0,210	0,043	0,045	0,098	0,096
2	0,205	0,047	0,047	0,087	0,087
3	0,195	0,045	0,046	0,092	0,095
4	0,212	0,042	0,046	0,095	0,099
5	0,207	0,044	0,041	0,093	0,086
Promedio	0,206	0,042	0,045	0,093	0,093
Desviación Estándar	0,007	0,003	0,002	0,004	0,006
Valor aceptado como verdadero	0,200	0,050	0,050	0,100	0,100
Porcentaje de Recuperación.	<i>102,9</i>	<i>88,4</i>	<i>90</i>	<i>93</i>	<i>92,6</i>

Para cada uno de los casos de estudio se estimó el factor de recuperación y se realizó una prueba de significancia de acuerdo con lo establecido por la EURACHEM (1998) para determinar si el factor de recuperación era significativamente diferente de la unidad con un 95% de confianza, resultando que para todos los analitos evaluados, el factor de recuperación no es significativamente diferente a la unidad al nivel de concentración seleccionado. A partir de los datos anteriores puede concluirse que el nivel del sesgo en estos métodos es adecuado considerando que se trata de la recuperación de concentraciones en el intervalo de trabajo de cada ión.

#### **4.6.3. Validación de la metodología empleada para la determinación de metales en muestras de partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total:**

##### **4.6.3.1. Límites de Detección:**

Se determinó el límite de detección por el método IUPAC (1995) para los metales seleccionados utilizando como matriz del filtro de cuarzo, en el caso de las partículas PM<sub>10</sub>. Los resultados de las concentraciones obtenidas para los blancos de filtros se muestran en el siguiente cuadro:

**Cuadro 29. Concentraciones de metales ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidas para los blancos de filtros de cuarzo empleados en la determinación de la composición de las partículas  $\text{PM}_{10}$**

Muestra	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
B-01	0,002	0,007	0,015	0,067	0,019	0,010	0,022	0,015
B-02	0,003	0,007	0,014	0,081	0,015	0,011	0,025	0,018
B-03	0,003	0,008	0,014	0,082	0,012	0,009	0,021	0,013
B-04	0,004	0,005	0,014	0,068	0,011	0,011	0,024	0,014
B-05	0,003	0,007	0,013	0,072	0,010	0,011	0,025	0,016
B-06	0,004	0,008	0,013	0,075	0,011	0,010	0,020	0,015
B-07	0,003	0,008	0,014	0,081	0,011	0,011	0,019	0,017
B-08	0,003	0,007	0,013	0,072	0,011	0,011	0,021	0,016
B-09	0,004	0,007	0,013	0,072	0,011	0,012	0,020	0,014
B-10	0,004	0,008	0,013	0,081	0,011	0,013	0,023	0,015
<b>Promedio Concentración del Blanco</b>	<b>0,0033</b>	<b>0,007</b>	<b>0,014</b>	<b>0,075</b>	<b>0,012</b>	<b>0,0109</b>	<b>0,022</b>	<b>0,0153</b>
<b>Desviación Estándar del Blanco</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0009</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,006</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0011</b>	<b>0,002</b>	<b>0,0014</b>

De acuerdo con la IUPAC, los límites de detección se calculan como la concentración correspondiente a la señal promedio de los blancos más tres veces la desviación estándar de dichas mediciones. Los límites de detección para los metales analizados son los mostrados en el siguiente cuadro:

**Cuadro 30. Límites de detección ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica con horno de grafito, utilizando filtros de fibra de cuarzo como medio de colección.**

V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
0,90	2,2	6,1	4,9	3,2	2,7	5,5	3,4



En forma adicional, se determinó el límite de cuantificación, para cada uno de los metales, los resultados obtenidos se muestran en el siguiente cuadro:

**Cuadro 31. Límites de cuantificación ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica por horno de grafito, utilizando filtros de cuarzo como medio de colección.**

V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
1,5	2,7	7,1	7,4	5,2	2,7	8,5	6,2

Si se supone que se ejecuta un muestreo promedio de material particulado de 24 h a un flujo de  $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ , considerando una temperatura de 298 K y 101,5 kPa de presión atmosférica, se puede realizar una estimación de los límites anteriormente calculados en el aire ambiente, obteniendo los siguientes resultados:

**Cuadro 32. Límites de detección ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica con horno de grafito en partículas  $\text{PM}_{10}$  utilizando como medio de colección filtros de cuarzo.**

V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
0,14	0,35	0,97	0,78	0,51	0,43	0,88	0,54

Para el caso de las determinaciones de metales en las muestras de precipitación total, se utilizó como mecanismo de determinación el enriquecimiento de agua desionizada a la concentración más baja aceptable, obteniendo los valores consignados en el siguiente cuadro:

**Cuadro 33. Límites de detección ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) obtenidos para el análisis de la concentración de metales en las muestras de precipitación total.**

V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
0,85	1,3	2,0	2,3	1,1	2,4	2,8	3,5

#### 4.6.3.2. Homocedasticidad o Heterocedasticidad

Para estimar el comportamiento de las desviaciones estándar de las señales de y, se midieron cinco réplicas independientes de patrones a 3 niveles de concentración. Los resultados se muestran en los siguientes cuadros:

**Cuadro 34. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de V.**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
10	0,089	0,089	0,088	0,087	0,087	<b>0,0009</b>
30	0,259	0,255	0,251	0,257	0,253	<b>0,0032</b>
50	0,442	0,437	0,444	0,445	0,439	<b>0,0034</b>

**Cuadro 35. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Pb.**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
10	0,077	0,077	0,077	0,078	0,078	<b>0,0005</b>
30	0,201	0,207	0,205	0,204	0,207	<b>0,0025</b>
50	0,342	0,338	0,340	0,345	0,346	<b>0,0033</b>

**Cuadro 36. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Ni**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
5	0,037	0,038	0,038	0,036	0,037	<b>0,0008</b>
30	0,201	0,203	0,202	0,200	0,210	<b>0,0040</b>
50	0,337	0,328	0,335	0,338	0,341	<b>0,0049</b>

**Cuadro 37. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Cr**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
5	0,014	0,015	0,015	0,016	0,014	<b>0,0008</b>
30	0,086	0,085	0,087	0,089	0,088	<b>0,0016</b>
50	0,143	0,147	0,144	0,146	0,147	<b>0,0018</b>

**Cuadro 38. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Cu**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
5	0,074	0,073	0,073	0,073	0,072	<b>0,0007</b>
30	0,449	0,451	0,450	0,446	0,454	<b>0,0029</b>
50	0,607	0,609	0,609	0,609	0,610	<b>0,0011</b>

**Cuadro 39. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Mn**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
5	0,104	0,105	0,105	0,105	0,104	<b>0,0005</b>
15	0,298	0,301	0,296	0,295	0,298	<b>0,0023</b>
25	0,526	0,530	0,528	0,533	0,531	<b>0,0027</b>

**Cuadro 40. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Al**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
10	0,167	0,168	0,167	0,168	0,168	<b>0,0004</b>
30	0,473	0,469	0,470	0,475	0,468	<b>0,0029</b>
50	0,734	0,738	0,740	0,732	0,736	<b>0,0033</b>

**Cuadro 41. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para tres niveles de concentración de Fe**

Concentración (ugl <sup>-1</sup> )	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
10	0,201	0,201	0,202	0,202	0,202	<b>0,0005</b>
30	0,585	0,588	0,590	0,584	0,589	<b>0,0026</b>
50	0,987	0,993	0,995	0,984	0,990	<b>0,0054</b>

Al aplicarle una prueba F a las desviaciones estándar obtenidas para cada uno de los metales a los distintos niveles de concentración se encuentra que las desviaciones estándar de las señales no permanecen invariantes al aumentar la concentración por lo que es necesario utilizar regresión ponderada para la cuantificación de las muestras.

#### 4.6.3.3. Exactitud:

Se analizaron blancos de matriz fortificadas a dos niveles de concentración dentro del intervalo lineal de trabajo (5 réplicas).

**Cuadro 42. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en partículas PM<sub>10</sub>. (Enriquecimientos a bajo nivel de concentración)**

Réplica	Masa obtenida de V (ug)	Masa obtenida de Cu (ug)	Masa obtenida de Cr (ug)	Masa obtenida de Pb (ug)	Masa obtenida de Ni (ug)	Masa obtenida de Mn (ug)	Masa obtenida de Fe (ug)	Masa obtenida de Al (ug)
1	0,243	0,249	0,230	0,235	0,257	0,227	0,255	0,247
2	0,240	0,251	0,228	0,240	0,252	0,225	0,260	0,250
3	0,237	0,247	0,231	0,234	0,255	0,230	0,264	0,245
4	0,238	0,248	0,229	0,245	0,255	0,225	0,259	0,244
5	0,238	0,252	0,227	0,241	0,249	0,223	0,261	0,248
Promedio	0,239	0,249	0,228	0,239	0,254	0,226	0,260	0,247
Desviación Estándar	0,003	0,002	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002
Valor aceptado verdadero	0,250	0,270	0,250	0,265	0,250	0,250	0,250	0,250
Porcentaje de Recuperación	95,6	92,2	91,0	90,2	101,6	90,4	104,0	98,8

**Cuadro 43. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en partículas PM<sub>10</sub>. (Enriquecimientos a nivel de concentración alto)**

Réplica	Masa obtenida de V (ug)	Masa obtenida de Cu (ug)	Masa obtenida de Cr (ug)	Masa obtenida de Pb (ug)	Masa obtenida de Ni (ug)	Masa obtenida de Mn (ug)	Masa obtenida de Fe (ug)	Masa obtenida de Al (ug)
1	0,978	0,941	0,930	0,935	0,967	0,927	1,045	1,047
2	0,983	0,935	0,938	0,941	0,972	0,920	1,020	1,050
3	0,986	0,947	0,935	0,931	0,975	0,930	1,038	1,046
4	0,980	0,948	0,929	0,935	0,961	0,922	1,029	1,044
5	0,977	0,952	0,937	0,940	0,974	0,928	1,031	1,048
Promedio	0,981	0,945	0,934	0,936	0,969	0,925	1,033	1,047
Desviación Estándar	0,004	0,007	0,004	0,004	0,006	0,004	0,009	0,002

Valor aceptado como verdadero	1,00	1,05	1,00	1,03	1,00	1,00	1,00	1,00
Porcentaje de Recuperación	98,1	90,2	93,4	90,9	96,9	92,5	103,3	104,7

Para cada uno de los casos de estudio se estimó el factor de recuperación y se realizó una prueba de significancia de acuerdo con lo establecido por la EURACHEM (1998) para determinar si el factor de recuperación era significativamente diferente de la unidad con un 95% de confianza, resultando que para todos los analitos evaluados, el factor de recuperación no es significativamente diferente a la unidad al nivel de concentración seleccionado. A partir de los datos anteriores puede concluirse que el nivel del sesgo en estos métodos es adecuado considerando que se trata de la recuperación de concentraciones en el intervalo de trabajo de cada metal.

#### 4.6.4. Mecanismos de Control de Calidad y Trazabilidad de las mediciones:

Las disoluciones estándar de la curva de calibración empleadas tanto en el análisis de iones como de metales, en muestras de partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total, se corrieron 1 vez cada 20 muestras analizadas, junto con una disolución de control de calidad, de 5 mg l<sup>-1</sup> (marca DIONEX) y 20 ug l<sup>-1</sup> (marca PERKIN ELMER), para iones y metales respectivamente, lo anterior con el fin de monitorear la reproducibilidad de la respuesta del equipo. Como criterio de aceptación, se estableció que la diferencia entre la concentración obtenida para la disolución de control y el valor verdadero considerado como verdadero para la misma no fué mayor al 5%.

Para las muestras de precipitación total, se realizó en forma adicional una evaluación de la calidad analítica de las mediciones a partir de la comparación de los valores de pH y conductividad. De acuerdo con Harding y Miller (1982), la conductividad K es un indicador de la concentración total de iones presentes en la muestra y puede ser expresada como:

$$K = \sum u_i m_i Z_i \quad (28)$$

Donde:

K = conductividad,  $\mu\text{S}/\text{cm}$

u = movilidad del ion,  $\text{cm}^2/\text{ohm}/\text{equivalente}$

m = concentración del ion,  $\text{equivalente}/\text{cm}^3$

Z= carga del ion

Si todos los iones presentes en la muestra de precipitación total son medidos con exactitud, la conductividad calculada debe ser muy parecida a los valores medidos. La movilidad del ion  $H^+$  ( $350 \text{ cm}^2/\text{ohm}/\text{equivalente}$ ) es mucho mayor que la de los otros iones presentes en las muestras de precipitación total. Considerando solamente el ion  $H^+$ , la conductividad puede ser expresada como:

$$\log K = 5,54 - \text{pH} \quad (29)$$

De esta forma sería de esperarse que la conductividad de una muestra fuera mayor que el valor dado por la ecuación 29.

Si se grafican los valores logarítmicos de la conductividad de las muestras contra los respectivos valores de pH, todos los puntos del gráfico deberían estar por encima del mínimo teórico, el cual representa las conductividades calculadas basadas en la movilidad del ion  $H^+$  solamente.

Los coeficientes de correlación (r) para la relación entre el logaritmo de la conductividad y el pH obtenidos en los distintos sitios de muestreo de precipitación total se encuentran en el rango comprendido entre -0,853 y -0,902.

La trazabilidad de las mediciones, realizadas en el presente estudio, al Sistema Internacional de Unidades se logró tanto a través de las disoluciones patrón empleados en la preparación de las curvas para realizar la cuantificación del analito de interés como a través de la calibración de los equipos. En el cuadro 44 se muestra el esquema de trazabilidad utilizado en el presente estudio.

**Cuadro 44. Esquema de Trazabilidad de las mediciones de iones y metales en muestras de partículas  $PM_{10}$  y precipitación total, utilizado en el presente estudio.**

Nombre del Equipo	Función	Programa de calibraciones	Trazabilidad
Balanza Analítica	-Pesaje de filtros antes y después del muestreo.	Calibración externa anual  Comprobación interna con pesas cada día	Tipo: Juego 1mg-200g, Marca Kern, Serie G035504, Clase E2,  Trazabilidad: Lacomat 10130307
Manómetro Dwyer	-Lecturas de caída de presión para determinación del flujo	Calibración externa anual	Módulo de presión Marca Fluke, número de serie 84604402,

	de muestreo en equipos de Alto Volumen		Trazabilidad: Lacomet 03170707
Orificio Crítico Variflo modelo 454	-Comprobaciones Internas de los muestreadores de alto volumen	Calibración externa Anual	Medidor de Raíz marca GASTECH serie 2345 Trazabilidad: NIST
Anemómetro KESTREL modelo 5000	-Mediciones de presión atmosférica y temperatura	Calibración Externa anual	Patrón utilizado termómetro de resistencia de platino marca ISOTECH modelo 909 serie/identificación 883 Trazabilidad: Lacomet 05820208 Manómetro de presión absoluta marca RUSKA modelo 6222-150-150 serie/identificación 48647/706342 Trazabilidad CENAM CNM-CC-720-312/2004 México
Balones Aforados	-Preparación de disoluciones y muestras	Calibración externa anual	Juego de pesas patrón clase F1 OIML, marca Sartorius, número de serie 13828034, Trazabilidad: Lacomet 33320306 Termómetro de líquido en vidrio, marca ERTCO, número de serie 9064 Trazabilidad: SCM metrología S.A 20070606-1D
<b>Nombre del Equipo</b>	<b>Función</b>	<b>Programa de calibraciones</b>	<b>Trazabilidad</b>
Pipetas	-Toma de alícuotas y preparación de diluciones	Calibración externa anual	Juego de pesas patrón clase F1 OIML, marca Sartorius, número de serie 13828034, Trazabilidad: Lacomet 33320306 Termómetro de líquido en vidrio, marca ERTCO, número de serie 8983. Trazabilidad: SCM metrología S.A 20070606-3D



Disoluciones Patrón	Preparación de curvas de calibración	No aplica	<p>V (Cn= 1000 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 1326V, Trazabilidad: NIST SRM 3165)</p> <p>Ni (Cn= 1001 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 1316NI, Trazabilidad: NIST SRM 3136)</p> <p>Cu (Cn= 1004 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 13145CU, Trazabilidad: NIST SRM 3114)</p> <p>Cr (Cn= 1005 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 1379CR, Trazabilidad: NIST SRM 3112a)</p> <p>Pb (Cn= 1003 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 13114PB, Trazabilidad: NIST SRM 3128)</p> <p>Fe (Cn= 1000 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 1342FE, Trazabilidad: NIST SRM 3126a)</p> <p>Mn (Cn= 999 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 1337 MN, Trazabilidad: NIST SRM 3132)</p> <p>Al (Cn= 1000 ± 3 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, Lote 1345AL, Trazabilidad: NIST SRM 3139)</p> <p>Coctel de aniones (Cn=1000 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, lote 2942, Trazabilidad: NIST SRM 1329)</p> <p>Coctel de cationes (Cn=1000 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>, lote 2981, Trazabilidad: NIST SRM 1331)</p>
---------------------	--------------------------------------	-----------	--

#### 4.6.5. Estimación de la Incertidumbre de los datos:

La incertidumbre se puede definir como el parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mensurando y no debe ser confundida con el error desconocido remanente (EURACHEM, 1998). Cuando se reporta el valor de un objeto mensurable, se deben dar tanto el mejor estimado de su valor así como la mejor evaluación de la incertidumbre de ese estimado, ya que si la incertidumbre ha de errar, no sería posible decidir en cuál dirección errará en forma más segura. El subestimar una incertidumbre podría causar que se tenga exceso de confianza en los valores reportados, con posibles consecuencias desastrosas mientras que una

sobreestimación deliberada de la incertidumbre podría también tener repercusiones no deseadas.

Entre las principales fuentes de incertidumbres para métodos de análisis químico se pueden citar:

- Definición incompleta del mensurando
- Realización imperfecta de la definición del mensurando.
- Muestreos no representativos (la muestra medida puede no representar el mensurando definido).
- Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones o mediciones imperfectas de dichas condiciones ambientales.
- Resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito.
- Valores inexactos de patrones y materiales de referencia.
- Aproximaciones y suposiciones incorporadas en los métodos y procedimientos de medición.
- Variabilidad de los resultados de las mediciones bajo condiciones de repetibilidad o reproducibilidad.

Dada la variabilidad tanto de los procedimientos analíticos empleados en el presente estudio como del tipo de matriz y protocolos de muestreo, éstas fuentes de incertidumbre son quizás las más importantes de todas, razón por la cual se tomarán como base para el cálculo de la incertidumbre de los datos. Estos componentes pueden ser estimados sobre la base de la distribución estadística de los resultados de una serie de mediciones y pueden estar caracterizados por las desviaciones típicas.

Con el fin de evaluar la incertidumbre de los datos, se realizó un estudio de reproducibilidad del método de muestreo y análisis, tanto para partículas como para precipitación total. Para realizar este estudio se siguieron las disposiciones de la norma ISO 5725-2: 1999 "EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISION) DE LOS METODOS Y RESULTADOS DE MEDICION. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproductibilidad de un método de medición". En ambos casos, se colocaron cinco equipos de muestreo de forma tal que dichos dispositivos coleccionarán la muestra en condiciones semejantes (se ubicaron en línea recta, en un mismo espacio abierto y a una distancia, uno del otro, de 3 metros con el fin de

evitar interferencias) en tres días diferentes. Una vez obtenidos los resultados de los análisis para cada una de las muestras se procedió de la siguiente forma:

1. Se analizaron los valores de las réplicas de las muestras tomadas cada día y se aplicó la dócima de Grubbs, para descartar valores sospechosos si los hubiera. Para aplicar la dócima de Grubbs, se ordenaron en orden creciente el conjunto de datos objeto de análisis, para determinar si la observación más alejada es incompatible con el resto. Posteriormente, se calcularon la media muestral y la desviación típica muestral, con el fin de estimar los estadísticos para la observación más grande y la más pequeña, empleando las siguientes ecuaciones:

$$G_{m\acute{a}x} = \frac{(x_{m\acute{a}x} - \bar{x})}{S} \qquad G_{m\acute{i}n} = \frac{(\bar{x} - x_{m\acute{i}n})}{S} \quad (30)$$

Los resultados obtenidos de los estadísticos se compararon con sus valores críticos (valores límite) para el tamaño de muestra (n). Si el valor estadístico (G) es menor o igual al de su valor crítico para un  $\alpha$  del 5% se acepta como correcto. Si el valor estadístico es mayor al de su valor crítico para un  $\alpha$  del 5% y menor o igual al de su valor crítico para un  $\alpha$  del 1% se considera dudoso y se trata de localizar la causa asignable. Si esta es determinada se rechaza, en el caso contrario se acepta. Por último, cuando el valor estadístico es mayor al de su valor crítico para un  $\alpha$  del 1%, se considera estadísticamente incompatible y se rechaza. Este criterio de aceptación se aplicó para  $G_{m\acute{a}x}$  y  $G_{m\acute{i}n}$ .

2. Se utilizó la Dócima de Cochran para las varianzas de las réplicas de las muestras diarias para los niveles de significación del 1 % y del 5 % respectivamente, con el fin de determinar si en algún día en especial, se presentó una varianza atípica. Dado un conjunto de desviaciones típicas, todas obtenidas a partir del mismo número (n) de réplicas en la obtención de los resultados, el estadístico (C) de la dócima de Cochran es:

$$C = \frac{s_{m\acute{a}x}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (31)$$

donde:

$s_{m\acute{a}x}$  es la desviación típica de mayor valor dentro del conjunto.

El resultado obtenido del estadístico se comparó con su valor crítico (valor límite) para el número de muestra que intervienen en el experimento (p) y el número de

réplicas (n) dados. Los criterios de aceptación para la dócima de Cochran son los mismos que para la dócima de Grubbs pero en este caso las comparaciones se hacen con respecto al valor del estadístico C.

3. Se aplicó la Dócima de Grubbs para un solo valor a las medias de las réplicas de las muestras de los tres días para los niveles de significación del 1 % y del 5 % respectivamente.
4. Se calculó la varianza de la reproducibilidad de los datos estimados, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2 \quad (32)$$

$$s_L^2 = s_d^2 - \frac{s_r^2}{n} \quad (33)$$

$$s_d^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{p-1} \quad (34)$$

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p s_i^2}{p} \quad (35)$$

donde:

$s_R^2$  = varianza de la reproducibilidad

$s_d^2$  = varianza de las medias de los tres días de muestreo

$s_L^2$  = varianza entre las cinco réplicas de un mismo día

$s_r^2$  = varianza de la repetibilidad

n= número de réplicas realizado diariamente

p= número de días que abarco el estudio

5. A partir de la varianza de la reproducibilidad, se obtuvo la desviación típica de la misma, la cual se utilizó en el cálculo de la incertidumbre de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$U = Zs_R(n') = Z \sqrt{\left( s_L^2 + \frac{s_r^2}{n'} \right)} \quad (36)$$

Donde

Z= Estadístico de la distribución normal (se emplea generalmente su valor 2, correspondiente al intervalo de confianza del 95 %).

$S_R(n')$  = Desviación típica de la reproducibilidad interna del laboratorio para n número de réplicas por muestra, establecido por el método de ensayo

$n'$  = Número de réplicas por muestras, establecido por el método de ensayo

#### **4.7. Herramientas estadísticas empleadas en el análisis de los datos:**

A continuación se detallan cada una de las pruebas estadísticas utilizadas en el análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo:

##### **4.7.1. Prueba de Kolmogorov- Smirnov para una muestra:**

La prueba de Kolmogorov-Smirnov (K-S) para una muestra es una prueba de bondad de ajuste que sirve para contrastar la hipótesis nula de que la distribución de una variable se ajusta a una determinada distribución teórica de probabilidad. Pero a diferencia de las pruebas de chi-cuadrado para una muestra y la binominal, que han sido diseñadas para evaluar el ajuste de variables categóricas, la prueba de K-S para una muestra se adapta mejor a situaciones en las que interesa evaluar el ajuste de variables cuantitativas (Vega et al., 1998).

Para contrastar la hipótesis nula de bondad de ajuste, la prueba K-S se basa en la comparación de dos funciones de distribución (o funciones de probabilidad acumulada): una función de distribución empírica  $F(X_i)$  y una función de distribución teórica  $F_o(X_i)$ . Para obtener la función de distribución empírica  $F(X_i)$  se comienza ordenando los valores de  $X_i$  en forma ascendente, es decir, desde el valor más pequeño  $X_i$  hasta el más grande  $X_n$ . Después de esto, la función de distribución empírica para cada valor  $X_i$  se obtiene de la siguiente manera:  $F(X_i) = i / n$  (donde  $i$  se refiere al rango correspondiente a cada observación). La forma de obtener la función de distribución teórica depende de la distribución concreta propuesta en la hipótesis. Si la distribución propuesta es, por ejemplo la uniforme, la función de distribución teórica para cada valor de  $X_i$  se obtiene así:  $F_o(X_i) = (X_i - X_{[i]}) / (X_n - X_{[1]})$ . Una vez obtenidas las distribuciones empírica y teórica, el estadístico K-S se calcula a partir de la diferencia  $D_i$  más grande existente entre  $F(X_i)$  y  $F_o(X_i)$ :

$$Z_{K-S} = \max |D_i| \sqrt{n} \quad (37)$$

Si la diferencia más grande es mayor a 0,5 o si el valor crítico de Z es muy pequeño (menor a 0,05) se rechaza la hipótesis nula (Helena et al., 2000).

#### 4.7.2. Prueba H de Kruskal- Wallis:

La prueba de Kruskal-Wallis es una extensión del análisis de Mann-Whitney para más de dos muestras independientes. La situación experimental que permite resolver esta prueba es similar a la estudiada del ANOVA de un factor completamente aleatorizado: J muestras son aleatorias e independientemente extraídas de J poblaciones para averiguar si las J poblaciones son idénticas o alguna de ellas presenta promedios mayores que otra.

Las ventajas de esta prueba frente al análisis estadístico F del ANOVA de un factor completamente aleatorizado son dos: 1) no necesita establecer supuestos sobre las poblaciones originales tan exigentes como los del estadístico F (normalidad, homocedasticidad); y 2) permite trabajar con datos ordinales. Si se toma en cuenta que en muchas situaciones reales resulta demasiado arriesgado suponer normalidad y homocedasticidad (especialmente si las muestras son pequeñas y/o los tamaños de muestras desiguales) y considerando además que en otras situaciones el nivel de medida de los datos puede no ir más allá del ordinal, la prueba de Kruskal-Wallis representa una excelente alternativa al ANOVA de un factor completamente aleatorizado (Voncina et al., 2002). En la prueba de Kruskal-Wallis, se consideran J muestras aleatorias e independientes de tamaños  $n_1, n_2, \dots, n_j$  extraídas de la misma población o de J poblaciones idénticas. Si se denominan al conjunto total de observaciones  $n = n_1 + n_2 + \dots + n_j$  y se asignan rangos desde 1 hasta n a ese conjunto de n observaciones como si se trataran de una sola muestra, se designará como  $R_{ij}$  a los rangos asignados a las observaciones i de la muestra j y  $R_f$  a la suma de los rangos asignados a las  $n_j$  observaciones de la muestra j, obteniendo:

$$R_f = \sum R_{ij} \quad (38)$$

Obviamente, si la hipótesis nula de que las J poblaciones son idénticas es verdadera los  $R_f$  de las distintas muestras serán parecidos. Siguiendo una lógica similar a la del estadístico U de Mann-Whitney, es posible, obtener tomando como punto de partida la suma de los rangos de cada muestra, un

estadístico con distribución muestral conocida y capaz de proporcionar información sobre el parecido existente entre las J poblaciones:

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum R_i^2 - 3(n+1) \quad (39)$$

Bajo la hipótesis nula de que los J promedios poblacionales son iguales, el estadístico H se distribuye según el modelo de probabilidad chi-cuadrado, con J-1 grados de libertad. Si el nivel crítico obtenido para el estadístico H es menor a 0,05 se puede rechazar la hipótesis nula (Voncina et al., 2002).

#### 4.7.3. Coeficiente de Divergencia:

Se define de la siguiente forma (Park and Kim, 2004):

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left( \frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}, \quad (40)$$

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.

#### 4.7.4. Coeficientes de correlación:

El concepto de correlación se refiere al grado de variación conjunta existente entre dos o más variables. Una relación lineal positiva entre dos variables  $X_i$  y  $Y_i$  indica que los valores de las dos variables varían de forma parecida: los sujetos que puntúan alto en  $X_i$  tienden a puntuar alto en  $Y_i$  y los que puntúan bajo en  $X_i$  tienden a puntuar bajo en  $Y_i$ . Una relación lineal negativa significa que los valores de las dos variables varían justamente al revés. El grado de correlación se mide a través de índices numéricos que suelen denominarse coeficientes de correlación y poseen la importante propiedad de permitir cuantificar el grado de relación lineal existente entre dos variables cuantitativas. Por supuesto, al mismo tiempo que permiten cuantificar el grado de relación lineal existente entre dos variables, también sirven para valorar el grado de ajuste de los datos a una línea recta.

El coeficiente de correlación de Pearson (1896) es, quizá, el mejor coeficiente y el más utilizado para estudiar el grado de relación lineal existente entre dos variables cuantitativas. Se suele representar por  $r$  y se obtiene tipificando el promedio de los productos de las puntuaciones diferenciales de cada caso (desviaciones de la media) en las dos variables correlacionadas:

$$r_{xy} = \frac{\sum X_i Y_i}{n S_x S_y} \quad (41)$$

El coeficiente de correlación de Pearson toma valores entre -1 y 1; un valor de 1 indica relación lineal perfecta positiva; un valor de -1 indica relación lineal perfecta negativa. El coeficiente  $r$  es una medida simétrica: la correlación entre  $X_i$  y  $Y_i$  es la misma que entre  $Y_i$  y  $X_i$ . Es importante señalar que un coeficiente de correlación alto no implica causalidad. Dos variables pueden estar linealmente relacionadas (incluso muy relacionadas) sin que una sea causa de la otra (Einax et al., 1998). El coeficiente de correlación rho de Spearman (1904) es el coeficiente de correlación de Pearson, pero aplicado después de transformar las puntuaciones originales en rangos. Toma valores entre -1 y 1, y se interpreta exactamente igual que el coeficiente de correlación de Pearson.

El coeficiente de Spearman puede utilizarse como una alternativa al de Pearson cuando las variables estudiadas son ordinales y/o se incumple el supuesto de normalidad.

#### **4.7.5. Análisis de Componentes Principales:**

El Análisis de Componentes Principales es un método estadístico que fue propuesto por Pearson (1901), y de forma independiente también por Hotelling (1933), y que consiste en describir la variación producida por la observación de  $p$  variables aleatorias  $X_i$ , en términos de un conjunto de nuevas variables incorrelacionadas entre sí (denominadas Componentes Principales), cada una de las cuales sea combinación lineal de las variables originales.

Y precuantificación de la significancia de las variables que explican los patrones en las propiedades inherentes de objetos individuales. Sobre la base de un set de datos, se calculan nuevas variables ortogonales como resultado de la combinación lineal de los parámetros originales. De esta forma, toda la información sobre los parámetros que se encuentra en el conjunto de datos originales se transforma a un espacio reducido y se puede explicar a partir de un set de factores calculados llamados componentes principales. Los



componentes principales identificados contabilizan la varianza máxima explicable de los datos originales en orden descendiente (Marengo et al., 1995). Es decir, si se representa por  $CP1$ ,  $CP2$ , ..., a las componentes principales a determinar a partir de las  $p$  variables originales, se puede llegar a determinar hasta  $p$  componentes principales, de manera que sea

- a)  $\text{Var}(CP1) > \text{Var}(CP2) > \dots > \text{Var}(CPp)$
- b)  $\text{Correlación}(CPi, CPj) = 0$  para todo par de componentes.
- c)  $V(CP1) + V(CP2) + \dots + V(CPp) = V(X1) + V(X2) + \dots + V(Xp)$

#### 4.7.6. Análisis de correlación cruzada:

Los modelos que suelen aplicarse al estudio de series temporales bivariantes, reciben el nombre genérico de funciones de transferencia. En virtud de estas funciones, se puede comprobar hasta qué punto una serie puede predecir o causar la otra, de acuerdo con el conocimiento que obtiene de la relación existente entre ambas (funciones de covarianza cruzada y correlación cruzada).

Cuando se tiene en cuenta el grado de simultaneidad de los datos de las dos series, el estudio de las series temporales bivariantes requiere la clara diferenciación entre dos situaciones diferentes. Por un lado, se distinguen las series temporales bivariantes sincrónicas y las series temporales sincrónicas/diacrónicas. Esta diferenciación depende del grado de correspondencia temporal existente entre los dos sistemas de variación (Marengo et al., 1995).

Cabe destacar, que las series temporales sincrónicas presentan una concomitancia entre los puntos o valores respectivos, de simultaneidad temporal. Es decir, son series propias de aquellas situaciones donde los valores de ambas variables se han generado en los mismos intervalos de tiempo. Desde el punto de vista analítico, el estudio de las concomitancias sincrónicas se resuelve mediante el análisis de la correlación. La estimación del coeficiente de correlación entre dos sistemas o series de datos simultáneos se obtiene de:

$$r_{xy} = \frac{(X_i - X_{prom})(Y_i - Y_{prom})}{\sqrt{(X_i - X_{prom})^2 (Y_i - Y_{prom})^2}} \quad (42)$$

que como se sabe constituye un indicador del grado de asociación entre dos sistemas de datos. La correlación entre dos series temporales suele denominarse correlación cruzada para distinguirla de la correlación de la serie consigo misma conocida como autocorrelación.

En términos generales, la función de correlación cruzada es una medida útil del grado y fuerza asociativa entre dos series temporales así como de la dirección de esta asociación, proporcionando la base y claves para la identificación de los modelos de transferencia. Por otra parte, la función de correlación cruzada representa la correlación entre la serie de datos de entrada en el tiempo  $t$ ,  $X_t$ , y la serie de salida en el tiempo  $t + k$ ,  $Y_{t+k}$ . Es decir, entre los valores actuales de  $X$  y retardados de  $Y$ . Así, cuando  $k$  es mayor a cero, la función de correlación cruzada representa la correlación entre valores  $X$  y los valores futuros de  $Y$ . En cambio, cuando  $k$  es menor a cero, la correlación se establece en los valores de  $X$  y los valores pasados de  $Y$ . La función de correlación cruzada no es simétrica entorno al valor 0 (Einax et al., 1998).

#### **4.8. Herramientas utilizadas para determinación de posibles fuentes que determinan la composición química de partículas $PM_{10}$ y precipitación total:**

##### **4.8.1. Factores de enriquecimiento:**

Las relaciones elementales en muestras de aerosoles y precipitación total pueden proporcionar información importante para entender su posible origen. De esta forma, los factores de enriquecimiento de los elementos presentes en ambas matrices, 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  $PM_{10}$  (Duce et al., 1975; Zoller et al., 1974). Si el valor del factor de enriquecimiento es cercano a la unidad, el elemento presenta un origen predominantemente crustal. Sin embargo, debido a las diferencias existentes entre la composición crustal en las distintas regiones del planeta, los valores de factor de enriquecimiento comprendidos entre 1-10, se consideran de origen natural.

Elementos como el Al, Si, Ti, Fe se usan comúnmente como elemento de referencia para el cálculo de los factores, debido a que son muy abundantes en el material crustal y no son significativamente afectados por la contaminación. En el

presente estudio, para estimar dichos factores se utilizó como referencia el Fe y la concentración crustal continental superior se tomó de Taylor y McLennan (1985).

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

$$FE = (E/R) \text{ Aire} / (E/R) \text{ suelo} \quad (43)$$

donde R es el elemento de referencia.

## CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1. Partículas PM<sub>10</sub>:

El promedio y desviación estándar, tanto de la concentración de PM<sub>10</sub> como de sus principales constituyentes (iones inorgánicos y metales) analizados, para cada uno de los sitios de muestreo, se presentan en el cuadro 45.

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 PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup>), en el decreto 30221-S “Límites de Inmision de Contaminantes Atmosféricos en Costa Rica”. Los promedios de concentración de partículas PM<sub>10</sub>, para los meses de muestreo, resultaron ser mayores para los sitios ubicados en zonas de alto flujo vehicular e industrial (41-58 ug/m<sup>3</sup>), que para aquellos sitios de transición entre zonas comerciales y residenciales (30 -33 ug/m<sup>3</sup>).

Para todos los sitios de muestreo, los iones predominantes resultaron ser el SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y el Na<sup>+</sup>, seguidos del Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 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<sub>4</sub><sup>-3</sup>, resultó ser mayor a la de Cl<sup>-</sup>. Los constituyentes iónicos representan el 22,0, 20,0, 14,6, 20,8 y 15,7% del total de la masa de PM<sub>10</sub>, coletada en los sitios de muestreo de Catedral Metropolitana (San José), Junta de Educación (San José), Rectoria 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<sub>10</sub>, 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.

Al comparar el promedio de los valores de concentración de PM<sub>10</sub> y su composición, para los cinco sitios de monitoreo del área metropolitana de Costa Rica (cuadro 46), con los reportados para otras ciudades, se puede observar que los niveles de iones y algunos metales resultan menores con excepción del Mn, Cu y V, si se comparan con ciudades de tamaño semejante.

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

**Cuadro 45. Concentración promedio de  $PM_{10}$  y sus principales constituyentes (iones inorgánicos y metales) obtenidos en los sitios de muestreo ubicados en el área metropolitana de Costa Rica, mayo-noviembre 2007.**

Concentración ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	SAN JOSE			HEREDIA		Promedio
	CAT-SJ	JE-SJ	REC-HE	GOB-HE	CCLR-BE	
$PM_{10}$	46 ± 13	31 ± 6	58 ± 14	33 ± 10	41 ± 8	<b>42</b>
F <sup>-</sup>	0,14 ± 0,07	0,09 ± 0,05	0,07 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,08	<b>0,10</b>
Cl <sup>-</sup>	0,99 ± 0,64	0,59 ± 0,43	0,63 ± 0,36	0,45 ± 0,29	0,49 ± 0,30	<b>0,63</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,29 ± 0,15	0,15 ± 0,08	0,19 ± 0,09	0,22 ± 0,10	0,17 ± 0,07	<b>0,20</b>
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	0,83 ± 0,57	0,64 ± 0,47	0,51 ± 0,38	1,12 ± 0,55	0,37 ± 0,22	<b>0,69</b>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	4,9 ± 2,3	2,8 ± 1,2	3,4 ± 1,2	2,6 ± 0,8	3,3 ± 0,9	<b>3,4</b>
Na <sup>+</sup>	1,2 ± 0,6	0,77 ± 0,45	2,4 ± 2,4	1,6 ± 1,5	1,1 ± 0,5	<b>1,4</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,55 ± 0,57	0,36 ± 0,41	0,59 ± 0,31	0,31 ± 0,25	0,32 ± 0,28	<b>0,43</b>
K <sup>+</sup>	0,47 ± 0,53	0,28 ± 0,29	0,26 ± 0,13	0,16 ± 0,09	0,25 ± 0,11	<b>0,28</b>
Mg <sup>+2</sup>	0,10 ± 0,06	0,06 ± 0,03	0,10 ± 0,04	0,08 ± 0,04	0,09 ± 0,05	<b>0,09</b>
Ca <sup>+2</sup>	0,68 ± 0,51	0,35 ± 0,17	0,39 ± 0,26	0,24 ± 0,13	0,24 ± 0,25	<b>0,38</b>
<b>Metales (ngm<sup>-3</sup>)</b>						
V	5,6 ± 5,2	5,4 ± 5,8	2,9 ± 1,3	3,3 ± 1,1	22,9 ± 9,9	<b>8,0</b>
Pb	12 ± 15	14 ± 12	4,1 ± 1,2	3,8 ± 1,8	5,6 ± 2,2	<b>7,8</b>
Cr	0,86 ± 0,80	0,72 ± 0,50	5,8 ± 2,8	5,9 ± 3,1	3,9 ± 2,2	<b>3,4</b>
Cu	17,2 ± 5,2	15,1 ± 6,1	51 ± 22	66 ± 63	364 ± 105	<b>103</b>
Ni	2,22 ± 0,83	2,22 ± 0,89	1,40 ± 0,86	1,72 ± 0,55	6,9 ± 2,3	<b>2,9</b>
Mn	32 ± 19	27 ± 16	54 ± 30	45 ± 17	48 ± 24	<b>41</b>
Al	543 ± 390	232 ± 159	453 ± 233	339 ± 148	567 ± 146	<b>427</b>
Fe	471 ± 184	326 ± 68	535 ± 189	418 ± 194	621 ± 143	<b>474</b>

El valor reportado con el signo  $\pm$  corresponde a la desviación estándar de los datos

**Cuadro 46. Datos de concentración de PM<sub>10</sub> y sus principales constituyentes (iones inorgánicos y metales) reportados para varias ciudades de los distintos continentes.**

Concentración ( $\mu\text{gm}^{-3}$ )	Costa Rica	Hong Kong	Suiza	México	Turquía	Zaragoza, España
PM <sub>10</sub>	42	73	40	48	81	43
Cl <sup>-</sup>	0,63	1,36	0,77	1,05	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,20	5,29	3,5	5,8	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3,4	15,9	3,3	6,2	-	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,43	3,3	1,4	2,1	-	-
<b>Metales (<math>\text{ngm}^{-3}</math>)</b>						
V	8,0	5,2	1,4	20,2	14,2	6,6
Pb	7,8	98,7	49	58,5	149,4	18,7
Cr	3,4	6,8	-	42,7	26,2	7,7
Cu	103	35,4	74	-	47,3	22,8
Ni	2,9	8,6	3,0	4,9	16,3	0,8
Mn	41	23,1	25	48	28,3	24,7
<b>Referencia</b>	Presente estudio	Ho et al., 2003	Hueglin et al., 2005	Baéz et al., 2007	Yatkin y Bayram, 2007	López et al., 2005

A modo de ejemplo, el cuadro 47 muestra los resultados obtenidos para el sitio de muestreo BE-HE. Los datos obtenidos siguen una distribución log-normal.

Con el propósito de determinar el grado de diferencia o similitud, tanto de las concentraciones de partículas PM<sub>10</sub> como de sus principales constituyentes, entre los distintos sitios de muestreo, se determinó el coeficiente de divergencia. Los valores de CD obtenidos, a partir del uso de la concentración de partículas PM<sub>10</sub> y 16 especies químicas diferentes (iones y metales) para los sitios de muestreo se presentan en el cuadro 48. A partir de los resultados obtenidos se puede observar que las divergencias

más grandes se presentan entre el sitio CCLR-BE con respecto a aquellos localizados en centros urbanos, especialmente con bajo flujo vehicular como es el caso de JE-SJ.

**Cuadro 47. Resultados obtenidos al aplicar la prueba estadística de Kolmogorov-Smirnov a los datos de partículas  $PM_{10}$ , iones inorgánicos y metales registrados para el sitio de muestreo CCLR-BE.**

Parámetro	Número de muestras	Diferencia Máxima
$PM_{10}$	53	1,000
$SO_4^{-2}$	53	0,918
$NO_3^-$	53	0,524
$Cl^-$	53	0,542
$Ca^{+2}$	53	0,503
$Mg^{+2}$	53	0,521
$Na^+$	53	0,595
$K^+$	53	0,525
$NH_4^+$	53	0,595
V	25	1,000
Cu	25	0,895
Mn	25	0,963
Pb	25	0,992
Ni	25	0,885
Fe	25	0,937
Al	25	0,950

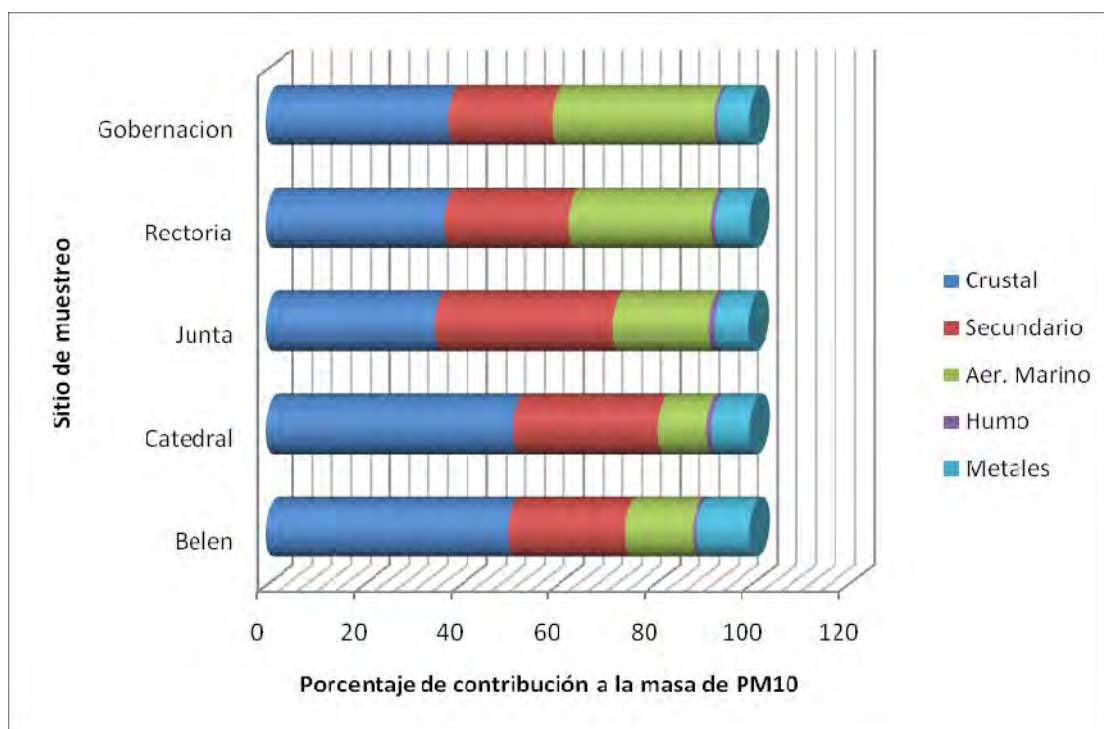
Sin embargo las diferencias entre los coeficientes son muy pequeñas, con lo que se puede inferir que los fenómenos de transporte a gran escala en el área metropolitana tienen mayor importancia que el aporte de fuentes locales de emisión.

**Cuadro 48. Valores del coeficiente de divergencia obtenido para los sitios de muestreo de partículas PM<sub>10</sub> a partir de la evaluación de las concentraciones de 17 especies químicas**

	CCLR-BE	CAT-SJ	JE-SJ	REC-HE
CAT-SJ	0,385			
JE-SJ	0,412	0,169		
REC-HE	0,338	0,266	0,298	
GOB-HE	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  $(\text{Na} - 0,3 \text{ Al})$  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) =  $K - 0,25 \text{ Al}$  (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<sub>10</sub> se presenta en la figura 8, 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 (REC-HE y GOB-HE), 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 (CCLR-BE) donde existe una importante concentración de actividades industriales.





**Figura 8. Variación de la composición de las partículas  $PM_{10}$  en los cinco sitios de muestreo del Área Metropolitana de Costa Rica, mayo-noviembre 2007.**

### 5.1.1. 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 pueden inferir a partir del cálculo de correlaciones de Spearman (cuadro 48). En este se puede ver como el  $NH_4^+$  está fuertemente correlacionado con el  $SO_4^{2-}$  y el  $NO_3^-$ .

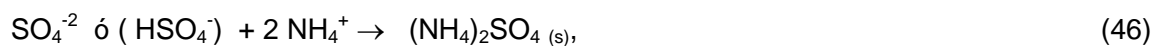
El ajuste lineal de los datos puede ser descrito mediante la siguiente ecuación:  $NH_4^+ = 0,002 + 0,265 SO_4^{2-}$  ( $\mu\text{equiv}$  vs  $\mu\text{equiv}$ ). El valor de la pendiente del ajuste permite inferir que el  $SO_4^{2-}$  es neutralizado solo parcialmente por el  $NH_4^+$ . De acuerdo con los resultados presentes en el cuadro 49, se sugiere que las especies que pudieran estar presentes en las partículas  $PM_{10}$  son: NaCl,  $KNO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $NH_4SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  y  $CaSO_4$ .

**Cuadro 49. Correlaciones de Spearman entre las especies iónicas mayoritarias presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo-noviembre 2007.**

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,000							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,107	1,000						
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-0,071	<b>0,821</b>	1,000					
Na <sup>+</sup>	<b>0,836</b>	<b>0,821</b>	0,536	1,000				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,001	<b>0,679</b>	<b>0,714</b>	0,393	1,000			
K <sup>+</sup>	0,179	<b>0,821</b>	0,643	<b>0,786</b>	0,714	1,000		
Mg <sup>+2</sup>	-0,179	0,429	<b>0,786</b>	0,036	0,643	0,143	1,000	
Ca <sup>+2</sup>	-0,107	0,714	<b>0,964</b>	0,393	0,607	0,464	<b>0,857</b>	1,000

Los valores en negrilla representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ , N = 54

Una porción importante del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente en las partículas PM<sub>10</sub> puede ser razonablemente atribuido a la existencia de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Los principales mecanismos de formación del SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> secundario incluyen el amonio (Seinfeld and Pandis, 1998):

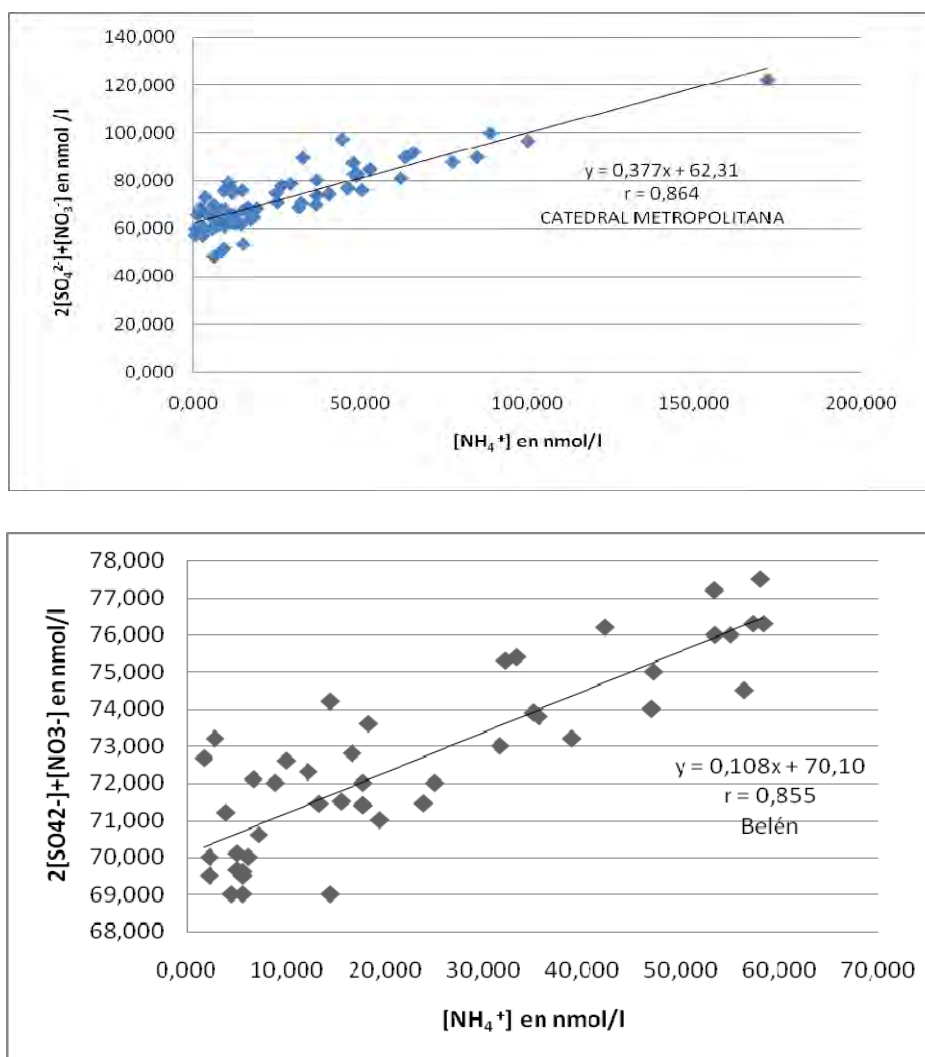


Las ecuaciones 44 a 47 indican que cada mol de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> puede remover 2 moles de NH<sub>3</sub> en fase gaseosa y que si existe amoníaco en exceso, este puede reaccionar con el HNO<sub>3</sub> (g) para producir NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Las concentraciones molares de 2[SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] + [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] obtenidas para los cinco sitios de monitoreo, se correlacionan fuertemente con las concentraciones molares de [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] dando soporte a la hipótesis de que el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y el (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son unas de las formas predominantes del SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en las partículas PM<sub>10</sub> (figura 9).

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<sub>10</sub>, 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:

$$J = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]} \times 100 \quad (48)$$

Si  $J > 100\%$ , el ambiente es rico en amoníaco. En la figura 6, 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.



**Figura 9. Correlación entre las concentraciones molares de  $[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$  y  $[\text{NH}_4^+]$  para dos sitios CAT-SJ y CCLR-BE**

En forma adicional la relación de masa entre  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  ha sido utilizada como un indicador de la importancia relativa de fuentes móviles versus fuentes estacionarias en el origen tanto del N como del S presente en la atmósfera (Arimoto et al., 1996; Yao et al., 2002; Xiao and Liu, 2004).

En Costa Rica, la gasolina y el diesel contienen 0,15 y 0,35% de azufre respectivamente (RECOPE, 2007). Arimoto et al. (1996) describen que un valor de la relación  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  mayor a uno, evidencia la predominancia de las fuentes móviles sobre las estacionarias. Dichos autores, estiman que la relación de las emisiones de  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  para motores de diesel es de 8:1, 13:1 para motores de gasolina y 1:3 para sistemas de combustión que operan con búnker. Si se considera que el contenido de azufre en el búnker, que se expende en Costa Rica (combustible utilizado en las calderas industriales), es de 1,7% es razonable utilizar el  $\text{SO}_4^{2-}$  como un indicador de emisiones de fuentes fijas y el  $\text{NO}_3^-$  para fuentes móviles, tomando en cuenta que las plumas de las emisiones naturales de  $\text{SO}_2$  de los volcanes existentes en las cordilleras que rodean el Área Metropolitana de Costa Rica presentan direcciones contrarias a la zona de estudio. Para los sitios de muestreo se presentaron relaciones de  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ , presente en las partículas colectadas, comprendidas entre 0,05 -0,08 las cuales son menores a 0,22, valor reportado por Herrera y Rodríguez (2007) como promedio para el período 2004-2006 en la ciudad de San José. Lo anterior se puede deber a la disminución de las emisiones de  $\text{NO}_x$  como producto del programa de revisión técnica vehicular del país así como al programa de mejoramiento de la calidad de los combustibles ejecutado por la Refinadora Costarricense de Petróleo.

#### **5.1.2. Fracción de componentes iónicos en las partículas $\text{PM}_{10}$ 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 am, 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.

Tal como se observó en la figura 8, el aerosol marino tiene una contribución importante en la composición de las partículas  $PM_{10}$ . Con el fin de estimar este aporte, es necesario calcular la fracción de los distintos componentes inorgánicos influenciados por el aerosol marino. Iones como  $SO_4^{-2}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$  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):

$$[X]_{nam} = Mx - [X/Na]_{am} M_{Na} \quad (49)$$

donde la expresión  $[X/Na]_{am}$  denota la relación de masa del ion X con respecto al  $Na^+$  en el agua de mar,  $Mx$  y  $M_{Na}$  la concentración del ion X y del  $Na^+$  en las partículas  $PM_{10}$ . De acuerdo con Berg y Winchester (1978), la relación de masa de los iones  $SO_4^{-2}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$  y  $Ca^{+2}$  con respecto al  $Na^+$  en agua de mar es de 0,25, 0,037, 0,12 y 0,038 respectivamente. 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 10 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  $SO_4^{-2}$ , se puede apreciar que aproximadamente del 84 al 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  $SO_4^{-2}$  que no proviene del aerosol marino constituye un trazador de actividades antropogénicas y de quema de combustibles fósiles, el  $K_{nam}$  se origina mayoritariamente por quema de biomasa mientras que el  $Ca_{nam}$  tiene un origen predominantemente crustal.

### 5.1.3. Variación espacial de la acidez de los aerosoles:

Con el fin de estimar la acidez de las partículas colectadas en cada uno de los sitios de monitoreo, se obtuvo la recta de mejor ajuste, generada al graficar la suma de la concentración equivalente ( $\mu eq/m^3$ ) de cationes presentes en las partículas en el eje "y" versus la correspondiente suma de los aniones en el eje "x". Las características de la regresión lineal de la suma de los cationes y aniones, para los cinco sitios de monitoreo, se muestran en el cuadro 50.

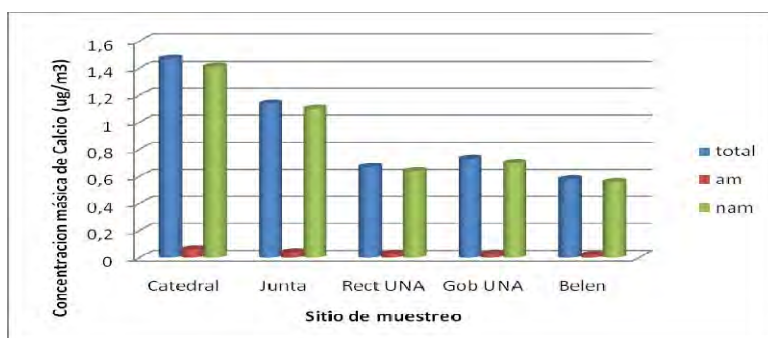
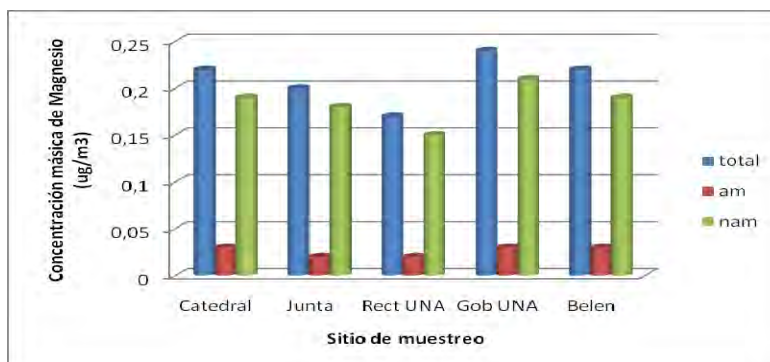
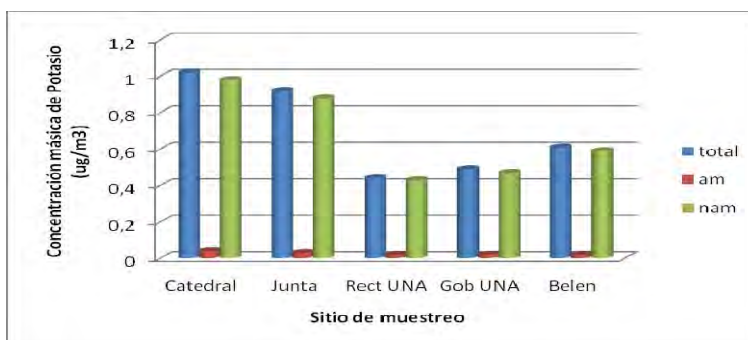
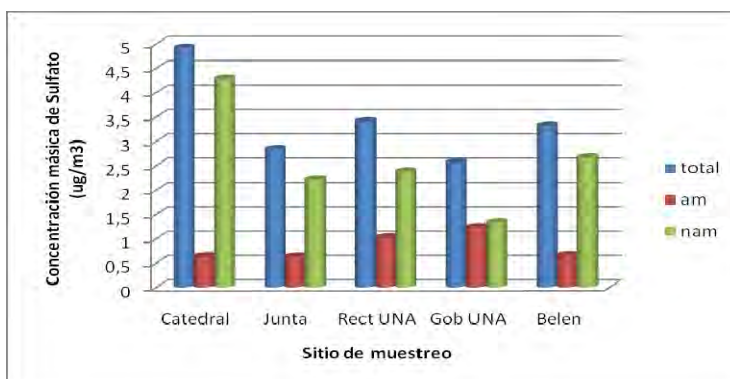


Figura 10. Variación de la concentración total de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y la fracción atribuible al aerosol marino en los sitios de muestreo, mayo- noviembre 2007

**Cuadro 50. 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.**

Sitio de muestreo	Regresión Lineal	Coefficiente de correlación	Número de muestras
CAT-SJ	$\Sigma^+ = \mathbf{0,826}\Sigma^- - 1,351$	0,983	54
JE-SJ	$\Sigma^+ = \mathbf{0,875}\Sigma^- - 1,638$	0,906	55
REC-HE	$\Sigma^+ = \mathbf{0,983}\Sigma^- - 1,032$	0,913	37
GOB-HE	$\Sigma^+ = \mathbf{0,905}\Sigma^- - 1,120$	0,959	44
CCLR-BE	$\Sigma^+ = \mathbf{0,810}\Sigma^- - 1,151$	0,948	44

Sería de esperarse que la pendiente obtenida para estas rectas de mejor ajuste fuese muy cercana a uno, debido al balance iónico. Si se toma en cuenta que no se cuantificó e incluyó en el balance, el ión hidronio, el grado de cercanía de la pendiente al valor esperado de uno, brinda una idea de la magnitud del aporte del ión hidronio a la composición de las partículas.

Tal y como se indica en la pendiente de las curvas de regresión lineal (resaltadas en negrita), la acidez de las partículas es menor en los sitios ubicados en la ciudad de Heredia (REC-HE y GOB-HE) mientras que el mayor nivel se presenta en la zona industrial de Belén (CCLR-BE). 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, tal como se determinó anteriormente en las figuras 8 y 10.

#### **5.1.4. Factores de enriquecimiento:**

Los valores de factores de enriquecimiento 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 51 y siguen la siguiente secuencia:  $Pb > Cu > V > Mn > Ni > Fe > Al > Cr$  para los dos sitios ubicados en la ciudad

de San José (CAT-SJ y JE-SJ), mientras que para los restantes sitios el Cu resulta ser el metal con mayor factor de enriquecimiento seguido del Pb.

**Cuadro 51. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en los sitios de muestreo de partículas PM<sub>10</sub> ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, mayo-noviembre 2007.**

Sitio de muestreo	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al
CAT-SJ	5,4	84,6	0,5	40,5	2,9	3,4	0,7
JE-SJ	7,6	139,9	0,6	51,4	4,2	4,2	0,4
REC-HE	2,4	25,6	2,7	105,7	1,6	5,1	0,5
GOB-HE	3,6	30,0	3,5	174,2	2,6	5,4	0,5
CCLR-BE	16,8	29,9	1,6	650,3	7,0	3,9	0,6

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 crustal tales como: combustión de hidrocarburos fósiles, tráfico vehicular, emisiones de industrias metalmeccánicas, etc. Para el resto de los metales, los FE resultaron ser pequeños, situación que pudiera deberse a que la composición media de los suelos en Costa Rica fuese diferente a la media universal utilizada para el cálculo de los factores, por lo que no se puede descartar la contribución antropogénica.

**5.1.5. Análisis estadístico de los datos:**

Se construyó la matriz de correlación de Spearman para cada uno de los cinco sitios de muestreo de partículas PM<sub>10</sub> (cuadros 52 al 56) para los datos de concentración de iones inorgánicos y metales presentes en las partículas PM<sub>10</sub>, a partir de las cuales se pueden evidenciar varios patrones:

-Los sitios de muestreo ubicados en zonas de alto flujo vehicular (REC-HE y CAT-SJ) presentan un patrón de correlación bien definido entre PM<sub>10</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, el cual puede ser asociado a emisiones, principalmente de fuentes móviles, indicando que estas especies pudieran tener un origen antropogénico común.



**Cuadro 52. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo – noviembre 2007.**

	PM <sub>10</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
PM <sub>10</sub>	1,000																
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>0,964</b>	1,000															
Cl <sup>-</sup>	-0,107	-0,071	1,000														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,893</b>	<b>0,821</b>	0,107	1,000													
Na <sup>+</sup>	<b>0,836</b>	0,536	0,571	<b>0,821</b>	1,000												
K <sup>+</sup>	0,607	0,643	0,179	<b>0,821</b>	<b>0,786</b>	1,000											
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,929</b>	<b>0,964</b>	-0,107	0,714	0,393	0,464	1,000										
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,827</b>	0,714	0,001	0,679	0,393	0,714	0,607	1,000									
Mg <sup>+2</sup>	0,710	<b>0,786</b>	-0,179	0,429	0,036	0,143	<b>0,857</b>	0,643	1,000								
V	0,429	0,357	0,071	0,643	<b>0,750</b>	0,607	0,214	0,001	-0,250	1,000							
Pb	0,214	0,071	-0,643	0,357	0,036	0,321	0,001	0,143	-0,179	0,429	1,000						
Cr	0,714	0,571	-0,071	<b>0,750</b>	0,536	-0,429	0,464	0,643	0,500	0,286	0,214	1,000					
Cu	0,321	0,357	0,357	0,143	0,179	0,036	0,321	0,357	0,571	-0,214	-0,643	0,536	1,000				
Ni	-0,357	-0,286	-0,179	-0,464	-0,357	-0,286	-0,393	-0,143	-0,143	-0,179	-0,250	-0,071	0,429	1,000			
Mn	-0,429	-0,393	0,643	-0,143	0,214	0,179	-0,536	0,179	-0,393	-0,179	-0,321	0,071	0,250	0,286	1,000		
Al	0,429	0,357	0,357	0,679	0,607	0,643	0,321	0,571	0,143	-0,214	0,286	0,429	-0,179	<b>-0,786</b>	0,214	1,000	
Fe	0,679	0,536	0,001	0,679	0,357	0,286	0,607	0,464	0,536	-0,107	0,321	0,607	0,001	<b>-0,786</b>	-0,321	<b>0,750</b>	1,000

Los números en negrilla representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 54$

**Cuadro 53. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en JE-SJ, mayo – noviembre 2007.**

	PM <sub>10</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
PM <sub>10</sub>	1,000																
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,036	1,000															
Cl <sup>-</sup>	-0,214	-0,557	1,000														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,143	<b>0,750</b>	<b>-0,821</b>	1,000													
Na <sup>+</sup>	<b>0,750</b>	0,214	-0,071	-0,036	1,000												
K <sup>+</sup>	0,464	-0,036	0,179	0,001	<b>0,857</b>	1,000											
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,750</b>	-0,071	0,214	0,107	-0,429	-0,071	1,000										
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,179	-0,143	0,107	-0,250	-0,429	-0,464	0,071	1,000									
Mg <sup>+2</sup>	<b>0,964</b>	-0,143	0,357	-0,036	-0,679	-0,393	<b>0,821</b>	0,107	1,000								
V	<b>0,786</b>	0,429	-0,321	-0,071	<b>0,786</b>	0,357	<b>-0,714</b>	-0,214	<b>-0,750</b>	1,000							
Pb	0,643	0,286	-0,429	0,107	0,500	0,321	-0,071	0,036	-0,571	0,464	1,000						
Cr	-0,321	-0,464	0,679	-0,179	0,143	0,571	0,357	-0,214	0,357	-0,393	-0,464	1,000					
Cu	<b>-0,857</b>	-0,250	0,179	0,143	<b>-0,857</b>	-0,500	<b>0,786</b>	0,286	<b>0,821</b>	<b>-0,964</b>	-0,393	0,214	1,000				
Ni	0,214	-0,321	0,036	-0,179	-0,286	-0,357	-0,500	0,679	-0,357	-0,071	-0,107	-0,214	0,000	1,000			
Mn	0,071	<b>-0,893</b>	<b>0,786</b>	<b>-0,893</b>	-0,214	-0,143	-0,071	0,464	0,036	-0,214	-0,143	0,179	0,107	0,500	1,000		
Al	-0,214	-0,429	0,607	-0,571	-0,143	-0,179	-0,214	-0,214	0,286	0,001	<b>-0,750</b>	0,286	-0,071	-0,036	0,393	1,000	
Fe	-0,393	-0,464	0,607	-0,321	-0,143	0,071	0,214	-0,571	0,500	-0,321	-0,679	0,571	0,214	-0,429	0,179	<b>0,786</b>	1,000

Los números en negrilla representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 55$

**Cuadro 54. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en REC-HE, mayo – noviembre 2007.**

	PM <sub>10</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
PM <sub>10</sub>	1,000																
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>0,886</b>	1,000															
Cl <sup>-</sup>	0,203	0,464	1,000														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,824</b>	<b>0,871</b>	-0,254	1,000													
Na <sup>+</sup>	0,371	<b>0,943</b>	0,551	0,383	1,000												
K <sup>+</sup>	0,543	<b>0,829</b>	0,638	0,088	<b>0,943</b>	1,000											
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,920</b>	-0,395	-0,585	0,469	-0,577	-0,759	1,000										
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,816</b>	<b>0,900</b>	<b>0,899</b>	<b>0,829</b>	-0,771	<b>-0,892</b>	0,698	1,000									
Mg <sup>+2</sup>	<b>0,883</b>	-0,088	-0,343	-0,015	-0,206	-0,118	<b>0,875</b>	0,441	1,000								
V	0,371	-0,086	-0,696	0,353	-0,029	-0,143	0,030	0,371	-0,265	1,000							
Pb	0,371	<b>0,929</b>	0,580	0,353	0,186	0,771	-0,577	<b>0,891</b>	-0,618	0,086	1,000						
Cr	-0,371	-0,600	0,029	-0,706	-0,714	-0,600	0,152	0,371	0,029	-0,429	-0,543	1,000					
Cu	0,371	0,257	-0,203	-0,265	0,200	0,257	-0,516	0,143	-0,029	0,429	0,200	0,029	1,000				
Ni	-0,086	0,029	-0,029	-0,500	-0,143	-0,086	-0,273	0,257	-0,029	-0,029	-0,029	0,600	<b>0,871</b>	1,000			
Mn	-0,714	0,314	0,522	0,235	0,143	0,029	0,334	-0,257	0,088	<b>0,871</b>	0,143	0,200	-0,543	-0,086	1,000		
Al	-0,200	0,543	0,754	-0,088	0,429	0,371	-0,334	-0,543	-0,412	-0,543	0,600	0,257	0,086	0,429	0,657	1,000	
Fe	-0,257	0,714	0,580	0,118	0,543	0,429	-0,273	-0,429	-0,294	-0,371	0,657	0,086	0,257	0,486	0,600	<b>0,943</b>	1,000

Los números en negrilla representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 37$

**Cuadro 55. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en la Gobernación, Heredia, mayo – noviembre 2007.**

	PM <sub>10</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
PM <sub>10</sub>	1,000																
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,200	1,000															
Cl <sup>-</sup>	-0,543	-0,086	1,000														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,058	<b>0,928</b>	-0,058	1,000													
Na <sup>+</sup>	<b>0,886</b>	-0,200	-0,657	-0,319	1,000												
K <sup>+</sup>	0,600	0,143	-0,143	0,029	<b>0,800</b>	1,000											
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,857</b>	-0,029	-0,429	0,058	0,714	<b>0,871</b>	1,000										
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,029	<b>0,891</b>	-0,314	<b>0,854</b>	-0,314	-0,429	-0,371	1,000									
Mg <sup>+2</sup>	<b>0,891</b>	0,030	0,395	0,277	-0,091	0,091	<b>0,895</b>	-0,213	1,000								
V	-0,257	<b>0,886</b>	0,143	<b>0,928</b>	-0,600	-0,143	-0,257	0,771	0,091	1,000							
Pb	<b>0,886</b>	0,200	-0,429	-0,058	0,129	0,771	0,543	-0,143	-0,213	-0,257	1,000						
Cr	-0,257	-0,486	-0,543	-0,464	0,086	-0,486	-0,257	0,086	-0,638	-0,371	-0,257	1,000					
Cu	0,771	0,029	-0,200	-0,203	0,771	<b>0,886</b>	0,600	-0,429	-0,091	-0,371	<b>0,943</b>	-0,371	1,000				
Ni	0,257	-0,429	0,429	-0,609	0,257	-0,086	-0,143	-0,453	0,091	-0,600	0,314	-0,257	0,429	1,000			
Mn	-0,371	-0,371	0,257	-0,464	-0,314	-0,771	<b>-0,829</b>	0,086	-0,334	-0,257	-0,371	0,429	-0,429	0,486	1,000		
Al	0,657	-0,314	-0,543	-0,377	0,186	0,771	<b>0,829</b>	-0,543	-0,091	-0,600	0,714	0,086	0,771	0,086	-0,543	1,000	
Fe	0,600	-0,086	-0,486	-0,203	0,771	<b>0,886</b>	0,771	-0,429	-0,213	-0,371	0,771	-0,029	<b>0,829</b>	-0,029	-0,657	<b>0,943</b>	1,000

Los números en negrilla representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 44$ .

**Cuadro 56. Matriz de correlación de Spearman para las especies químicas determinadas en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CCLR-BE, mayo – noviembre 2007.**

	PM <sub>10</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
PM <sub>10</sub>	1,000																
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-0,086	1,000															
Cl <sup>-</sup>	0,371	-0,257	1,000														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,530	<b>0,880</b>	0,471	1,000													
Na <sup>+</sup>	0,600	-0,543	<b>0,877</b>	0,147	1,000												
K <sup>+</sup>	0,600	0,657	0,086	-0,441	0,143	1,000											
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,928</b>	0,203	0,116	-0,687	0,377	<b>0,912</b>	1,000										
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,257	<b>0,929</b>	-0,257	<b>0,859</b>	-0,371	0,392	0,551	1,000									
Mg <sup>+2</sup>	0,530	0,441	0,353	-0,318	0,353	<b>0,883</b>	0,672	0,706	1,000								
V	0,143	<b>0,871</b>	-0,486	-0,618	-0,429	0,771	0,493	<b>0,943</b>	0,618	1,000							
Pb	-0,493	<b>0,894</b>	-0,609	0,000	<b>-0,928</b>	0,058	-0,265	0,464	-0,224	0,464	1,000						
Cr	-0,371	0,429	-0,657	-0,500	-0,771	0,086	-0,116	0,600	0,088	0,657	0,580	1,000					
Cu	-0,543	0,929	-0,371	0,147	<b>-0,898</b>	0,143	-0,319	0,543	0,000	0,486	<b>0,928</b>	0,600	1,000				
Ni	-0,371	<b>0,884</b>	-0,771	-0,324	-0,714	0,371	0,000	0,657	0,177	<b>0,899</b>	0,696	0,714	0,657	1,000			
Mn	0,086	<b>0,899</b>	-0,200	-0,265	-0,600	0,486	0,261	<b>0,871</b>	0,265	0,600	<b>0,883</b>	0,486	0,771	0,429	1,000		
Al	-0,486	0,429	<b>-0,886</b>	-0,412	<b>-0,943</b>	-0,086	-0,232	0,429	-0,265	0,543	0,754	<b>0,886</b>	0,657	0,771	0,486	1,000	
Fe	-0,200	-0,257	-0,486	-0,029	-0,429	-0,600	-0,290	-0,429	<b>-0,883</b>	-0,371	0,348	-0,029	0,029	-0,086	0,029	0,371	1,000

Los números en negrilla representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 44$

-Para el sitio CCLR-BE, se obtienen correlaciones importantes entre especies metálicas tales como Cr-Al, Pb-Mn, V-Ni y Pb-Cu evidenciando la influencia tanto de emisiones provenientes de fuentes fijas (industria metalmeccánica, procesos de combustión, etc) como de emisiones vehiculares.

-Es importante resaltar que para REC-HE y GOB-HE se presenta un patrón de correlación importante entre: Na-Cl, PM<sub>10</sub>-Ca, Ca-Mg y PM<sub>10</sub>-Mg que evidencia la importancia del aporte crustal y el aerosol marino para la composición de las partículas en dichos sitios.

En forma adicional, se aplicó el análisis de componentes principales a los datos de partículas, iones y metales en cada uno de los sitios de muestreo. Este método es utilizado como una ayuda para sugerir e interpretar relaciones casuales y complejas entre variables de un mismo set de datos. Los resultados obtenidos se muestran en los cuadros 57 al 61.

Para el caso del sitio de muestreo ubicado en CCLR-BE se encontraron cuatro factores. El primer factor, el cual explica un 44,3% de la varianza total, incluye a SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Mn y Al, lo que indica el importante aporte de fuentes de emisión provenientes de procesos de combustión de hidrocarburos e industria metalmeccánica ubicada en el cantón. El segundo factor, con un 26,8%, incluye una mezcla de la influencia del tráfico vehicular al contener a PM<sub>10</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y la contribución del origen crustal representada por Ca, Mg, K. Por último el cuarto factor, con un 11,5%, incluye al Na y Cl, dejando de manifiesto, la influencia del aerosol marino en la composición de las partículas PM<sub>10</sub>.

El análisis de componentes principales aplicado a los datos generados de las muestras recoletadas en zonas de transición entre áreas comerciales y residenciales, tanto de la ciudad de Heredia como San José mostró, que el principal factor que explica la varianza total de los datos, 30,3 y 20,0% para GOB-HE y JE-SJ, respectivamente, incluye PM<sub>10</sub>, Na, K, Cl, Mg, Ca dejando de manifiesto la importancia del aerosol marino y la contribución crustal en la composición química de las partículas. En forma adicional, se obtuvo un segundo factor, asociado a emisiones generadas por el tráfico vehicular (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, V, Mn) explicando el 23,9 y 19,7% de la varianza.

**Cuadro 57. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo-noviembre 2007.**

	PC1	PC2	PC3	PC4
PM <sub>10</sub>	<b>0,838</b>	0,362	0,120	0,315
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>0,928</b>	0,129	0,178	0,244
Cl <sup>-</sup>	0,185	<b>0,833</b>	0,335	0,128
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,803</b>	0,245	0,379	0,381
Na <sup>+</sup>	<b>0,632</b>	<b>0,526</b>	0,176	0,308
K <sup>+</sup>	0,286	0,318	<b>0,829</b>	0,237
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,876</b>	0,340	-0,297	0,072
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,792</b>	-0,102	0,402	0,001
Mg <sup>+2</sup>	<b>0,924</b>	-0,212	-0,258	0,183
V	0,149	<b>0,914</b>	0,171	0,061
Pb	0,007	<b>0,773</b>	-0,387	0,133
Cr	<b>0,860</b>	-0,003	0,323	0,236
Cu	<b>0,710</b>	-0,491	0,361	-0,149
Ni	-0,318	-0,125	0,009	<b>-0,927</b>
Mn	-0,149	-0,315	0,830	-0,313
Al	0,128	0,102	<b>0,677</b>	<b>0,679</b>
Fe	<b>0,748</b>	0,102	0,052	<b>0,635</b>
% Var. Exp	40,8	14,4	22,2	14,3

**Cuadro 58. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM<sub>10</sub> colectadas en JE-SJ, mayo-noviembre 2007.**

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
PM <sub>10</sub>	<b>0,758</b>	0,075	-0,411	0,343	-0,285
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,312	<b>-0,713</b>	0,075	0,481	-0,391
Cl <sup>-</sup>	0,194	<b>0,945</b>	0,169	0,070	0,177
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,032	<b>0,978</b>	0,011	0,161	0,118
Na <sup>+</sup>	<b>-0,558</b>	0,123	0,490	0,307	<b>-0,764</b>
K <sup>+</sup>	<b>-0,788</b>	0,105	0,424	0,108	-0,250
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,664</b>	0,336	<b>0,505</b>	0,191	0,389
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,339	<b>0,590</b>	<b>0,720</b>	0,070	0,222
Mg <sup>+2</sup>	<b>0,907</b>	-0,085	0,189	0,050	0,310
V	-0,298	-0,174	-0,210	0,021	<b>-0,902</b>
Pb	-0,260	-0,108	-0,084	<b>0,894</b>	-0,298
Cr	0,132	0,181	<b>0,792</b>	-0,315	0,150
Cu	0,486	0,200	0,038	0,048	<b>0,848</b>
Ni	-0,350	0,023	<b>-0,914</b>	-0,116	0,138
Mn	-0,269	<b>0,754</b>	-0,259	<b>-0,509</b>	0,159
Al	-0,076	0,275	0,334	<b>-0,856</b>	-0,171
Fe	0,103	0,002	<b>0,813</b>	-0,373	0,421
% Var. Exp	20,0	19,7	22,3	15,2	18,3



**Cuadro 59. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM<sub>10</sub> colectadas en REC-HE, mayo-noviembre 2007.**

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
PM <sub>10</sub>	<b>0,730</b>	-0,284	-0,148	-0,304	0,293
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>0,841</b>	0,444	0,162	0,233	0,121
Cl <sup>-</sup>	0,238	<b>0,536</b>	-0,361	-0,257	0,331
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,627</b>	0,081	0,017	0,396	0,015
Na <sup>+</sup>	0,205	<b>0,879</b>	0,211	0,289	0,239
K <sup>+</sup>	<b>0,995</b>	0,030	0,091	0,005	0,037
Ca <sup>+2</sup>	<b>-0,637</b>	-0,012	-0,301	0,459	<b>-0,542</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>-0,743</b>	-0,018	<b>0,541</b>	0,22	-0,325
Mg <sup>+2</sup>	<b>-0,821</b>	-0,105	0,024	0,029	<b>-0,969</b>
V	-0,412	<b>-0,656</b>	0,410	0,076	0,475
Pb	<b>0,624</b>	0,165	-0,050	0,499	<b>0,576</b>
Cr	<b>-0,634</b>	0,350	0,125	<b>-0,673</b>	0,083
Cu	0,416	-0,204	<b>0,880</b>	0,078	-0,061
Ni	-0,127	0,310	<b>0,761</b>	-0,508	0,224
Mn	0,068	<b>0,970</b>	-0,219	0,064	-0,057
Al	0,232	<b>0,920</b>	0,033	-0,163	0,268
Fe	0,259	<b>0,862</b>	0,244	-0,077	0,353
% Var. Exp	31,4	25,9	13,3	15,1	14,3

**Cuadro 60. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM<sub>10</sub> colectadas en GOB-HE, mayo-noviembre 2007.**

	PC1	PC2	PC3	PC4
PM <sub>10</sub>	<b>0,715</b>	-0,350	0,144	<b>0,573</b>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,065	<b>-0,905</b>	0,231	0,238
Cl <sup>-</sup>	<b>-0,575</b>	<b>0,707</b>	0,249	0,080
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,012	<b>-0,976</b>	0,217	0,011
Na <sup>+</sup>	<b>0,842</b>	0,042	-0,378	0,365
K <sup>+</sup>	<b>0,616</b>	0,120	<b>0,484</b>	<b>0,580</b>
Ca <sup>+2</sup>	<b>0,749</b>	-0,044	<b>0,655</b>	0,024
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,349	<b>-0,801</b>	-0,434	-0,206
Mg <sup>+2</sup>	-0,291	-0,068	<b>0,846</b>	-0,069
V	-0,487	<b>-0,770</b>	0,348	-0,076
Pb	0,426	-0,041	-0,092	<b>0,895</b>
Cr	0,157	0,285	-0,491	<b>-0,806</b>
Cu	0,482	0,109	-0,017	<b>0,868</b>
Ni	-0,187	0,448	<b>-0,581</b>	<b>0,651</b>
Mn	-0,252	0,146	<b>-0,934</b>	-0,198
Al	<b>0,940</b>	0,243	0,050	0,021
Fe	<b>0,892</b>	0,193	0,084	0,278
% Var. Exp	30,3	23,9	20,5	21,2

**Cuadro 61. Resultados obtenidos del análisis de componentes principales normalizado varimax aplicado a algunas especies químicas presentes en las muestras de partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CCLR-BE, mayo-noviembre 2007.**

	PC1	PC2	PC3	PC4
PM <sub>10</sub>	-0,401	<b>0,878</b>	-0,157	0,193
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>0,627</b>	<b>0,680</b>	0,189	-0,209
Cl <sup>-</sup>	0,129	0,280	0,229	<b>0,684</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,152	<b>0,674</b>	-0,075	<b>-0,910</b>
Na <sup>+</sup>	0,463	0,481	-0,013	<b>0,752</b>
K <sup>+</sup>	0,314	<b>0,896</b>	0,297	0,101
Ca <sup>+2</sup>	0,130	<b>0,966</b>	-0,043	0,109
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,608</b>	0,461	0,268	0,273
Mg <sup>+2</sup>	-0,004	<b>0,766</b>	<b>0,639</b>	0,037
V	<b>0,658</b>	0,494	0,382	0,415
Pb	<b>0,984</b>	0,090	-0,087	0,118
Cr	<b>0,745</b>	0,015	<b>0,629</b>	0,183
Cu	<b>0,922</b>	-0,120	0,328	-0,142
Ni	<b>0,862</b>	0,065	0,330	0,328
Mn	<b>0,949</b>	0,231	-0,091	0,087
Al	<b>0,929</b>	-0,120	-0,153	0,298
Fe	0,097	-0,042	<b>-0,990</b>	0,093
% Var. Exp	44,3	26,8	16,0	11,5

Para ambos sitios, se presentaron tres factores adicionales de menor importancia que incluyen especies metálicas las cuales provienen de actividades industriales.

Por último, los resultados para CAT-SJ y REC-HE, muestran dos factores, que en conjunto explican aproximadamente el 55% de la varianza de los datos, el primero asociado al tráfico vehicular y al origen crustal ( $PM_{10}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , Ca, Mg, Cr y Cu) y el segundo factor (Na, Cl) de menor importancia debido al aerosol marino.

## **5.2. Precipitación Total:**

En el cuadro 62 se presentan los valores medios y desviación estándar, ambos ponderados por volumen de la conductividad, iones inorgánicos y metales pesados evaluados en las muestras de precipitación total colectadas en los 11 sitios de muestreo. Para analizar el tipo de distribución que siguen los datos de las concentraciones de iones inorgánicos y metales presentes en las muestras de precipitación total, obtenidas para los sitios de muestreo, se empleó la prueba de “Kolmogorov Smirnov”. Para todos los sitios de muestreo, el valor crítico de Z resultó ser muy pequeño (menor a 0,05) por lo que la distribución de las muestras no es normal para todos los parámetros evaluados. De igual forma, a la hora de aplicar la prueba estadística de Kruskal Wallis se encontró que no hay diferencia significativa en las concentraciones de iones y metales obtenidas en los sitios de muestreo, a un nivel de significancia del 5%.

Las concentraciones de las especies iónicas más importantes presentes en las muestras de precipitación total obedecen el siguiente orden:  $SO_4^{-2} > NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+$  representando el 41,4, 12,0, 10,9 y 9,1% respectivamente. El Al, Fe y Mn resultaron ser las especies metálicas más abundantes.

Los valores promedio ponderados por volumen de pH más ácidos, se registran en los sitios de la REC-HE (4,67), ICE-SJ (4,65) y MSP-SJ (4,68) en San José, los cuales se caracterizan por estar ubicados en zonas comerciales de alto flujo vehicular. Para estos tres sitios aproximadamente entre el 6 – 9,5% de los eventos presentan pH mayores a 5,6, que es el pH del agua de nube en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico (Charlson and Rodhe, 1982). Los sitios de muestreo localizados en zonas con menores tasas de flujo vehicular: BN-SJ (5,01), ILA-HE (5,00) y MEC-HE (5,06) en Heredia presente medias ponderadas de pH menos ácidas, en las cuales un 25-26% de los eventos mostraron valores mayores a 5,60 según se muestra en la figura 11.

**Cuadro 62. Promedios ponderados por volumen para la concentración de iones inorgánicos ( $\mu\text{eq/l}$ ), metales ( $\mu\text{g/l}$ ) y conductividad encontrados en las muestras de precipitación total colectadas en once sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre, 2007.**

Concentración ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	SITIOS DE MUESTREO										
	SAN JOSE					HEREDIA				BELEN	
	BN-SJ	MSP-SJ	SP-MSJ	MSJ-SJ	ICE-SJ	REC-HE	ILA-HE	MEC-HE	CBN-HE	ZI-BE	CCLR-BE
$\text{Cl}^-$	9 ± 8	8 ± 6	6 ± 3	13 ± 11	5 ± 8	5 ± 4	14 ± 11	6 ± 5	5 ± 1	6 ± 4	6 ± 8
$\text{NO}_3^-$	3 ± 1	4 ± 5	3 ± 2	4 ± 3	3 ± 2	3 ± 3	3 ± 2	3 ± 1	3 ± 0,9	2 ± 1	2 ± 1
$\text{SO}_4^{2-}$	61 ± 28	56 ± 27	48 ± 25	56 ± 22	43 ± 41	72 ± 49	55 ± 26	59 ± 24	40 ± 11	42 ± 25	43 ± 20
$\text{Na}^+$	15 ± 0,4	10 ± 5	13 ± 14	12 ± 5	11 ± 6	14 ± 8	10 ± 7	22 ± 7	15 ± 5	10 ± 8	12 ± 5
$\text{NH}_4^+$	20 ± 15	12 ± 3	8 ± 16	20 ± 23	14 ± 19	15 ± 12	22 ± 8	26 ± 11	12 ± 19	8 ± 8	8 ± 11
$\text{K}^+$	8 ± 4	6 ± 3	10 ± 6	8 ± 7	nd	4 ± 2	7 ± 3	nd	nd	4 ± 1	10 ± 14
$\text{Ca}^{2+}$	16 ± 31	8 ± 31	7 ± 12	16 ± 9	nd	21 ± 38	21 ± 10	nd	nd	7 ± 3	7 ± 5
$\text{H}^+$	15 ± 13	37 ± 27	25 ± 22	23 ± 20	28 ± 26	26 ± 18	14 ± 15	15 ± 13	26 ± 22	25 ± 26	19 ± 18
Metales ( $\text{ng l}^{-1}$ )											
V	4,0 ± 0,6	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,8	1,0 ± 0,5	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,8	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,5	4 ± 1	3,0 ± 0,7
Pb	5 ± 1	3 ± 2	4 ± 2	3 ± 2	1,0 ± 0,7	3 ± 2	3 ± 2	2,0 ± 0,4	3 ± 1	5 ± 1	6 ± 2
Cr	4,0 ± 0,8	2 ± 1	3 ± 1	1,0 ± 0,6	2,0 ± 0,5	2 ± 2	3 ± 1	2,0 ± 0,6	3,0 ± 0,9	3,0 ± 0,8	4,0 ± 0,7
Cu	4 ± 2	4 ± 3	5 ± 1	4 ± 2	2,0 ± 0,8	7 ± 5	5 ± 2	3,0 ± 0,7	7 ± 2	16 ± 4	12 ± 3
Ni	3,0 ± 0,4	2 ± 1	2,0 ± 0,4	1,0 ± 0,4	0,7 ± 0,4	2,0 ± 0,6	0,9 ± 0,5	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,6	4,0 ± 0,8
Mn	16 ± 6	20 ± 8	20 ± 6	14 ± 7	4 ± 2	21 ± 6	22 ± 9	6 ± 3	16 ± 4	19 ± 6	24 ± 6
Al	354 ± 116	324 ± 72	322 ± 56	309 ± 79	228 ± 72	577 ± 63	468 ± 76	334 ± 46	302 ± 37	413 ± 83	531 ± 72
Fe	58 ± 14	54 ± 14	52 ± 11	60 ± 16	30 ± 8	127 ± 14	77 ± 15	38 ± 12	37 ± 8	88 ± 9	113 ± 19
Conductividad eléctrica ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	15 ± 14	18 ± 8	13 ± 6	17 ± 9	14 ± 12	14 ± 6	14 ± 9	12 ± 6	12 ± 4	16 ± 8	14 ± 7

El valor indicado como ± representa la desviación estándar de los datos. (nd = no detectable)

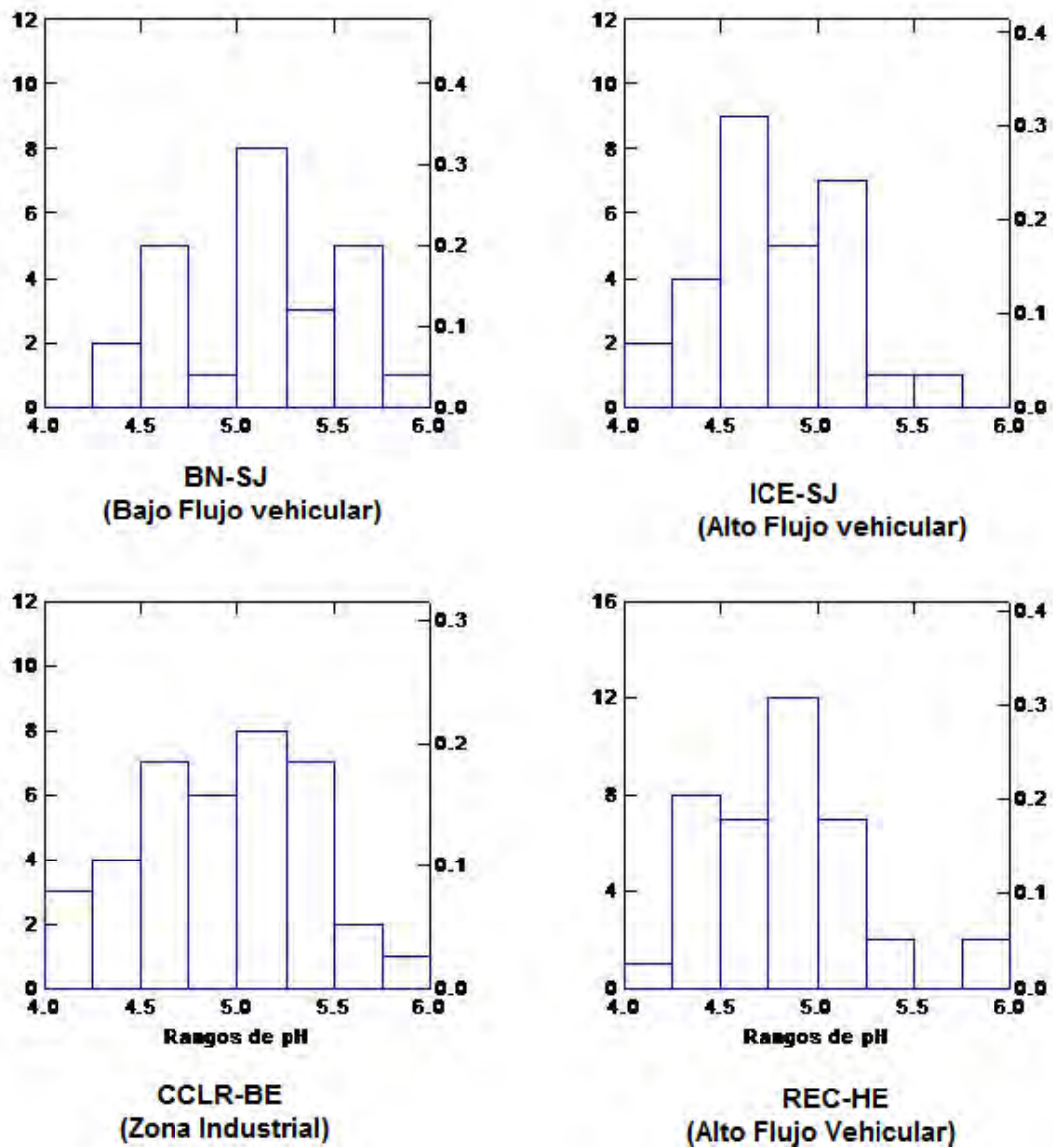


Figura 11. Distribución de los porcentajes de frecuencias del pH de la precipitación total colectada en cuatro sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2007.

### 5.2.1. Contribución marina:

Con el fin de estimar tanto la contribución marina como la procedente de otras fuentes a la composición química de la precipitación total, se calcularon varios cocientes como las fracciones de sal marina y los factores de enriquecimiento. Para poder calcular estas

relaciones, se tomó el Na como elemento de referencia asumiendo que su origen es predominantemente marino (Kulshrestha et al., 1996).

El cuadro 63 muestra los cocientes de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  con respecto al  $\text{Na}^+$  tanto para el agua de mar como la obtenida en las muestras de precipitación total, a partir del promedio de las muestras de todos los sitios de monitoreo. Solamente las relaciones con  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  resultaron ser mayores que los cocientes reportados en la literatura, para el agua de mar. Estos valores mayores a lo esperado, pueden ser atribuidos a la contribución de fuentes antropogénicas y crustales. En forma similar, los valores elevados de los cocientes de estos componentes con respecto al  $\text{Na}^+$  sugieren un origen diferente al marino. Adicionalmente, se calcularon tanto la fracción de sal marina como la que no corresponde a ella, encontrando que solamente el  $\text{K}^+$  y el  $\text{Cl}^-$  no presentan aportes de fuentes que no corresponden al aerosol marino. Se determinaron los factores de enriquecimiento de las diferentes especies con respecto al Na utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{FE} = \frac{\text{X} / \text{Na}^+ \text{ lluvia}}{\text{X} / \text{Na}^+ \text{ agua de mar}} \quad (50)$$

donde X es el ion de interés.

**Cuadro 63. Comparación de los cocientes de agua de mar con los componentes de la precipitación total.**

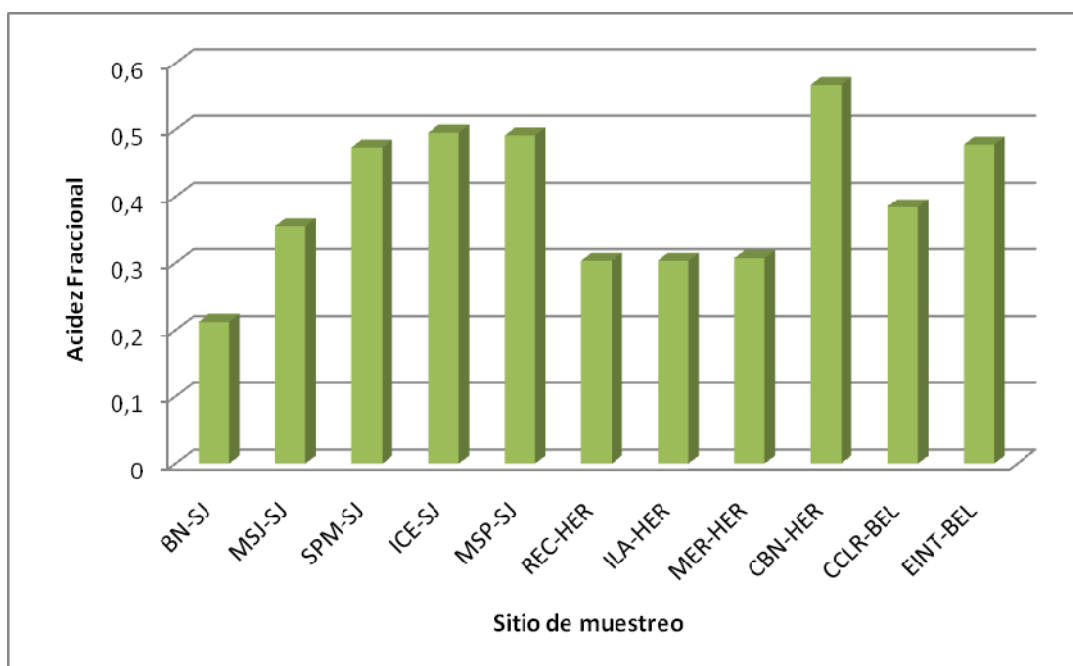
	$\text{Cl}^- / \text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$	$\text{K}^+ / \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$
Cocientes en agua de mar	1,16	0,125	0,227	0,0218
Cocientes en precipitación total	0,034	0,242	0,033	0,169
Fracción proveniente de sal marina	100	51,6	100	12,9
Fracción proveniente de fuentes diferentes a la sal marina		48,4		87,1
Factor de enriquecimiento	0,03	1,94	0,15	7,74

### 5.2.2. Factores de Neutralización:

La acidez de la precipitación total es controlada principalmente por los ácidos fuertes, como por ejemplo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . Considerando que los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$  son los principales componentes de acidificación de la precipitación, se puede estimar la Acidez Fraccional (AF) calculada como (Balasubramanian et al., 2001):

$$\text{AF} = \frac{[\text{H}^+]}{([\text{nsm SO}_4^{-2}] + [\text{NO}_3^-])} \quad (51)$$

Si esta relación es uno, se considera que la acidez generada por los ácidos fuertes no es neutralizada totalmente. La figura 12 muestra la variación de la acidez fraccional obtenida en las muestras de precipitación de cada uno de los sitios de muestreo. Es importante hacer notar que para aquellos ubicados en la ciudad de Heredia, la acidez fraccional obtenida es menor que la registrada en otros sitios, de forma tal que aproximadamente solo el 70-76 % de la acidez es neutralizada por constituyentes alcalinos, una tasa mucho más alta que la registrada en San José y Belén.



**Figura 12.** Variación de la acidez fraccional en las muestras de precipitación total colectada en los sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2007.



Este resultado es consecuente con lo analizado anteriormente en donde se demostró que las partículas  $PM_{10}$  presentes en la Ciudad de Heredia tienen un mayor componente crustal y marino, haciendo que estas posean un carácter alcalino, contribuyendo mayoritariamente a la neutralización de especies ácidas.

La contribución relativa del  $NO_3^-$  a la acidificación puede ser determinada a través de la relación  $[NO_3^-]/([NO_3^-] + [SO_4^{2-}])$  obteniendo un valor entre 0,045 a 0,055, mostrando que aproximadamente del 4,5 al 5,5% de la acidez de la precipitación total se debe al  $NO_3^-$  mientras que el 95 -96,5% se puede atribuir al  $SO_4^{2-}$ .

De acuerdo con Galloway et al. (1987), la concentración medida de ion hidronio refleja la acidez de la precipitación después de la neutralización por parte de bases atmosféricas, especialmente  $NH_4^+$  y  $Ca^{2+}$ . Sin embargo, la acidez original puede ser estimada a partir de la siguiente suma:  $[H^+] + [NH_4^+] + [Ca^{2+}]$  con el fin de realizar la comparación con la acidez medida.

En el cuadro 64 se muestra la variación espacial de la relación entre la acidez medida y la acidez original calculada para la precipitación total colectada en el Área Metropolitana. Momin (1990) ha reportado que la acidez original calculada es cerca de dos órdenes de magnitud mayor que la medida. Este autor sugiere que las reacciones de neutralización son más rápidas y extensas durante las primeras etapas de los eventos de precipitación cuando las partículas de polvo son más abundantes y el pH de la precipitación es más bajo, que durante las últimas etapas cuando el pH es mayor y la cantidad de polvo muy reducida.

Kulshrestha et al. (1995) sugieren que los factores de neutralización (FN) permiten describir la interacción que se da entre cationes y aniones. El papel del  $NH_4^+$  y el  $Ca^{2+}$  fue validado mediante el cálculo de los factores de neutralización de acuerdo con las ecuaciones propuestas por Parashar et al. (1996):

$$FN \text{ } NH_4^+ = \frac{[NH_4^+]}{([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])} \quad (52)$$

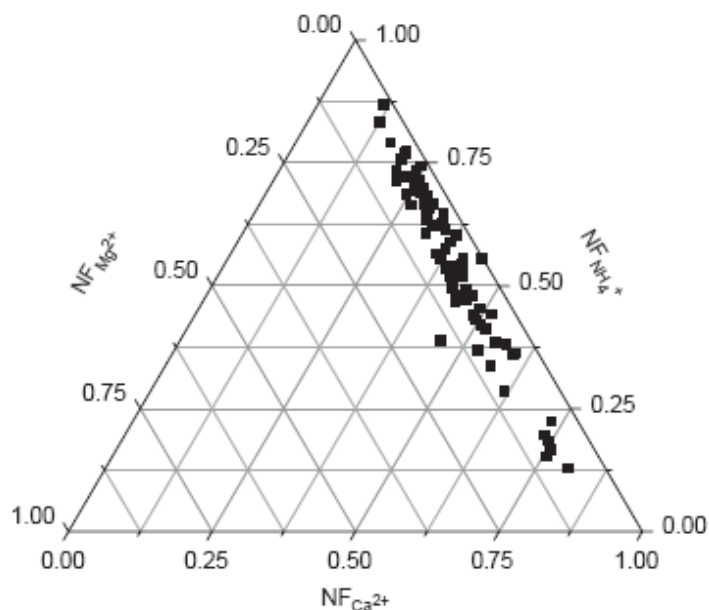
$$FN \text{ } Ca^{2+} = \frac{[Ca^{2+}]}{([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])} \quad (53)$$

**Cuadro 64. Variación de la acidez fraccional, la acidez original y la relación entre la neutralización potencial con respecto a la acidez potencial de la precipitación total colectada en los sitios de muestreo localizados en el Área Metropolitana de Costa Rica, 2007.**

Sitio de muestreo	Acidez Fraccional	Acidez Original ( $\mu\text{eq/l}$ )	PN/PA
BN-SJ	0,212	62,6	0,86
MSJ-SJ	0,356	66,5	0,78
SPM-SJ	0,474	92,7	1,35
ICE-SJ	0,496	85,2	1,08
MSP-SJ	0,492	80,0	0,97
REC-HER	0,303	95,1	1,01
ILA-HER	0,303	71,4	1,07
MER-HER	0,307	37,1	1,31
CBN-HER	0,567	39,5	0,82
CCLR-BE	0,384	57,7	0,82
ZI-BE	0,478	67,8	0,85

Para el cálculo de dichos factores, se utilizaron las concentraciones equivalentes de los iones en las muestras colectadas para todos los sitios de muestreo. Los valores de factores de neutralización promedio para los sitios de muestreo resultaron ser 0,33 y 0,53 respectivamente para  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{NH}_4^+$ , lo que indica que ambas especies juegan un rol muy importante en los procesos de neutralización en las muestras de precipitación total.

Para verificar cuál catión ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ) es neutralizado más frecuentemente, por especies ácidas, en las muestras de precipitación total colectadas, se construyó un diagrama triangular (figura 13) en donde se muestran las proporciones relativas de estos.

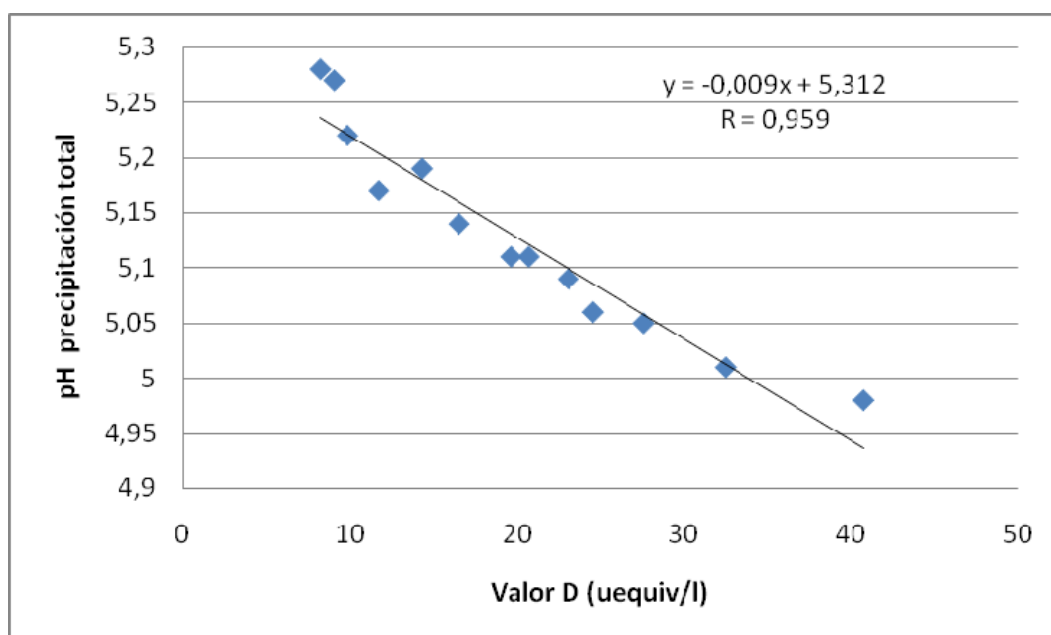


**Figura 13. Diagrama Triangular de los factores de neutralización predominantes de los iones alcalinos presentes en las muestras de precipitación total.**

La concentración de  $\text{NH}_4^+$  en las muestras de precipitación total está relacionada con las emisiones de  $\text{NH}_3$  provenientes de las plantas, el uso de fertilizantes, crianza de animales y procesos industriales.

Con el fin de analizar el balance entre acidez y alcalinidad, se estimó el cociente entre el potencial de neutralización y el potencial de acidificación,  $\text{PN/PA} = ([\text{Ca}^{+2}] + [\text{NH}_4^+]) / ([\text{SO}_4^{-2}] + [\text{NO}_3^-])$ . El cuadro 64 presenta los valores obtenidos para este cociente. El valor promedio de 0,92 del cociente PN/PA, calculado para todos los sitios de muestreo, indica que hay una predominancia de especies ácidas sobre las alcalinas en las muestras de precipitación total, excepto para los sitios ubicados en la ciudad de Heredia.

Con el fin de entender mejor el efecto que tienen las especies ácidas y básicas sobre el pH de la depositación total, se procedió a calcular el valor D que corresponde a la diferencia entre  $\sum$  ácidas ( $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$ ) y  $\sum$  básicas ( $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{NH}_4^+$ ) (Kitamura et al., 1991).



**Figura 14. Relación entre el pH de la precipitación total y la diferencia de la suma equivalente de especies ácidas y básicas**

En la figura 14 se muestra la buena correlación ( $r = 0,959$ ) existente entre el valor de pH del depósito total (promedio para todos los sitios de muestreo) y la diferencia entre la sumatoria equivalente de especies ácidas y básicas, lo que corrobora el hecho de que el pH de la precipitación está determinando entre otras cosas por la concentración de especies ácidas y básicas presentes en las muestras.

### 5.2.3. Relación $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$

El cociente  $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$  puede ser utilizado para indicar el aporte de fuentes antropogénicas a la precipitación atmosférica en áreas urbanas (Migliavacca et al., 2005). Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en el cuadro 65 en donde se comparan con los reportados en otras ciudades, tales como: Guaiba, Figueira, Singapur, España e Italia.

Tal como se puede observar en el cuadro 65, el valor del cociente  $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$  registrado en el Área Metropolitana de Costa Rica resulta ser mayor al reportado para otros centros urbanos. Lo anterior, pudiera ser explicado por el efecto de las emisiones de dióxido de azufre generadas debido al uso de combustibles con alto contenido de azufre (3500 a 4000 ppm en el caso del diesel) en Costa Rica. Inclusive el valor registrado para esta

relación en el año 2007, resulta ser muy superior al reportado por Herrera y Rodríguez (2007) para San José, en el año 2005 de 9,2.

**Cuadro 65. Comparación de los valores del cociente  $\text{SO}_4^{-2} / \text{NO}_3^-$  obtenidos para el área metropolitana de Costa Rica con otras ciudades.**

Sitios	$\text{SO}_4^{-2} / \text{NO}_3^-$	Referencia
Guaiba	8,70	Migliavacca et al. (2005)
Figueira	5,30	Flues et al. (2002)
Singapore	3,50	Balasubramanian et al. (2001)
Galilee	5,37	Herut et al. (2000)
España	2,22	Avila and Alarcon (1999)
Italia	3,10	Le Bolloch and Guerzoni (1995)
Costa Rica	18,6	Presente estudio

#### 5.2.4. Análisis Estadístico:

Con el fin de sugerir las posibles fuentes que determinan la composición química de las muestras de precipitación total, se aplicaron técnicas de estadísticas tales como el análisis de componentes principales y las correlaciones de Spearman. El cuadro 66 muestra la matriz de coeficientes de correlación de Spearman, entre las principales especies iónicas y metales, presentes en las muestras de precipitación total colectadas en todos los sitios de monitoreo.

Tres especies iónicas ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ ) presentan coeficientes de correlación significativos debido a su origen predominantemente marino. La relación entre los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  es insignificante, lo cual indica que sólo una pequeña parte de la acidez libre puede ser razonablemente atribuida al  $\text{Cl}^-$ .

Las correlaciones entre las especies iónicas de carácter ácido ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) sugieren una neutralización parcial de la acidez. La correlación entre el  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$  era predecible debido a la co-emisión de sus precursores  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  y la similitud de su comportamiento

en la precipitación total. El  $\text{NH}_4^+$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$  presentaron una correlación más fuerte que la existente entre este catión y el  $\text{NO}_3^-$ . Lo anterior concuerda con lo observado para el sistema  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ , en donde el  $\text{NH}_3$  libre reacciona primero con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  y el  $\text{NH}_3$  remanente puede luego formar  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por interacción química con el  $\text{HNO}_3$  (Seinfeld y Pandis, 1998).

Al analizar los resultados presentados en el cuadro 66, se podría decir que las combinaciones predominantes entre las especies químicas presentes en las muestras de depositación total son:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ . Estas especies pueden ser formadas en las gotas de agua atmosféricas por contacto con aerosoles y la subsecuente reacción de especies gaseosas (Miller y DePena, 1972). No existen diferencias importantes entre los patrones de correlación encontrados para los sitios de muestreo de precipitación total.

En forma adicional, se pueden observar correlaciones buenas y positivas entre las especies metálicas tal es el caso Al-Mn, Ni-Mn, Ni-Al, Cu-Ni, Pb-Cu, Pb-Ni y Pb-Mn. Es importante hacer notar, que las correlaciones presentes entre algunas especies metálicas con el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{NO}_3^-$  pudieran indicar su posible origen antropogénico, como es el caso del V, Pb, Cu y Mn de acuerdo con lo señalado por varios autores (Kim et al., 2000; Kaya and Tuncel, 1997).

Como se mencionó anteriormente, el método de análisis de componentes principales es una herramienta estadística que se puede utilizar para deducir las fuentes de los componentes químicos mayoritarios presentes en la precipitación total (Seto et al., 2000; Balasubramanian et al., 2001; Ozeki et al., 2004). A partir de la ejecución del análisis, se extrajeron los componentes principales con valores Eigen  $> 1$  y se considero como significativos los factores  $> 0,5$ . En el cuadro 67 se muestran los resultados obtenidos.

Se obtuvieron cuatro componentes principales que explican el 79,7% de la varianza total de los datos. F1 contiene como factores significativos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  evidenciando el aporte del aerosol marino a la composición de la precipitación total. El alto porcentaje de varianza explicado por este factor sugiere que la precipitación total en el Gran Área Metropolitana de Costa Rica es considerablemente influenciada por fuentes naturales como el aerosol marino.

**Cuadro 66. Coeficientes de correlación de Spearman para los iones inorgánicos y metales presentes en las muestras de precipitación total, colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre 2007.**

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
Cl <sup>-</sup>	1,000														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,071	1,000													
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,160	<b>0,654</b>	1,000												
Na <sup>+</sup>	<b>0,757</b>	0,082	0,341	1,000											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,318	<b>0,573</b>	<b>0,707</b>	0,470	1,000										
K <sup>+</sup>	<b>0,693</b>	-0,062	-0,073	<b>0,506</b>	0,287	1,000									
H <sup>+</sup>	0,112	<b>0,521</b>	<b>0,589</b>	-0,063	0,111	-0,239	1,000								
V	0,019	-0,034	<b>0,483</b>	0,285	<b>0,488</b>	-0,163	0,288	1,000							
Pb	-0,140	-0,068	<b>0,540</b>	0,152	-0,126	0,208	-0,315	<b>0,583</b>	1,000						
Cr	0,315	0,101	-0,100	0,195	0,120	0,007	-0,033	0,104	0,044	1,000					
Cu	0,015	0,106	<b>0,485</b>	-0,318	-0,147	-0,156	0,132	0,029	<b>0,493</b>	-0,217	1,000				
Ni	-0,143	0,111	0,152	0,137	0,080	0,156	-0,096	0,150	<b>0,611</b>	0,173	<b>0,478</b>	1,000			
Mn	-0,072	<b>0,472</b>	0,249	-0,155	<b>0,539</b>	0,211	0,210	<b>0,570</b>	<b>0,504</b>	-0,035	0,072	<b>0,507</b>	1,000		
Al	-0,037	0,147	0,118	0,067	0,221	0,294	0,121	0,206	0,201	-0,006	0,102	<b>0,556</b>	<b>0,595</b>	1,000	
Fe	-0,251	0,057	-0,146	-0,352	-0,190	-0,117	0,293	0,038	-0,116	0,128	0,197	0,058	0,146	0,076	1,000

Los valores en negrita son significativos a una p < 0,05, n= 38

**Cuadro 67. Análisis de factor de todas las variables evaluadas en las muestras de precipitación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, Agosto-Noviembre 2007.**

	F1	F2	F3	F4
Cl <sup>-</sup>	<b>0,914</b>	-0,019	-0,127	0,144
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,025	<b>0,838</b>	-0,057	-0,094
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,336	<b>0,688</b>	0,091	0,220
Na <sup>+</sup>	<b>0,678</b>	0,138	0,410	0,346
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,307	<b>0,553</b>	-0,045	0,091
K <sup>+</sup>	<b>0,814</b>	-0,269	0,032	<b>-0,561</b>
H <sup>+</sup>	-0,113	<b>0,636</b>	-0,349	0,296
V	0,172	-0,174	0,039	<b>0,811</b>
Pb	-0,143	-0,134	<b>0,806</b>	0,306
Cr	0,277	0,003	0,208	-0,200
Cu	-0,169	-0,026	<b>-0,732</b>	-0,030
Ni	-0,111	0,137	<b>0,738</b>	0,012
Mn	-0,027	0,304	-0,033	<b>0,806</b>
Al	0,032	0,035	0,233	0,161
Fe	-0,446	0,060	-0,251	<b>0,556</b>
<b>Valores Eigen</b>	2,545	2,213	2,038	1,659
<b>Porcentaje de varianza total</b>	26,9	21,8	18,3	12,7
<b>Posible Fuente</b>	<b>Aerosol Marino</b>	<b>Neutralizacion</b>	<b>Antropogénico</b>	<b>Crustal</b>

El componente principal 2 explica el 21,8% de la varianza total, conteniendo como factores SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub>, H<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, los cuales pueden ser asociados a un origen antropogénico. El tercer componente extraído incluye al Pb, Cu y Ni, los cuales son generados mayoritariamente por actividades antropogénicas tales como: fundiciones, procesos de combustión desarrollados a altas temperaturas, etc.



El cuarto componente, responsable del 12,7% de la varianza de los datos, está integrado por el K, Fe, mencionar que también es emitido en actividades industriales tales como los procesos de fundición.

#### 5.2.5. Determinación de Flujos de precipitación de especies iónicas y metales pesados:

Los flujos de precipitación para cada una de las especies químicas presentes en las muestras se pueden calcular empleando la siguiente ecuación (Liancong et al., 2007):

$$FD = \sum C_i \times RR_i \times 10^{-3} \quad (54)$$

donde  $RR_i$  es el nivel de precipitación pluvial para un período de un día (mm),  $C_i$  es la concentración de la especie química de interés presente en la muestra de precipitación total (mg/L) colectada durante ese día y FD es el flujo de depositación para el período de muestreo (kg/km<sup>2</sup>) comprendido de agosto a noviembre de 2007.

El cuadro 68 muestra los flujos de precipitación para el total de las muestras colectadas durante el período de muestreo. Tal como se puede observar en el caso del Na se presenta un gradiente en los flujos de sureste a noroeste registrando las mayores tasas en los sitios ubicados en el cantón central de Heredia, en donde tanto las muestras de partículas PM<sub>10</sub> como las de precipitación total tienen una mayor influencia del aerosol marino en su composición química.

En forma adicional, se puede señalar que los flujos de aquellas especies iónicas que pueden funcionar como nutrientes en los ecosistemas acuáticos, tales como NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, presentan valores importantes, generando un impacto directo de la composición química de la precipitación total sobre los ecosistemas acuáticos, al estimular la producción primaria en dichos medios, de acuerdo a lo reportado por varios autores (Gao, 2002; Xu y Qin, 2005; De Leeuw et al., 2003). De hecho estos autores han determinado que una depositación promedio de 0,8 mmol de N/m<sup>2</sup> d puede estimular la producción en una tasa cercana a 5,3 mmol C/m<sup>2</sup>d en el Mar del Norte.

Por otra parte, la depositación ácida, compuesta por la precipitación seca (gases ácidos y aerosoles) y húmeda (lluvia, niebla, etc) puede ocasionar daños a las infraestructuras de distintos materiales tales como el cemento, en donde los ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl presentes en la precipitación total, reaccionan con el Ca(OH)<sub>2</sub> y forman CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Debido a que la solubilidad de estos productos es mayor que la del CaCO<sub>3</sub>, el cual se forma por la reacción del Ca(OH)<sub>2</sub> con el CO<sub>2</sub> (carbonación), pueden disolverse en la lluvia y penetrar en el interior de los poros

de concreto. Después de la evaporación del agua de lluvia, estas sales se redepositan en los poros ocasionando un aumento en el stress de las estructuras causando su deterioro (Brown y Clifton, 1988).

**Cuadro 68. Flujos de precipitación para la especies iónicas y metálicas (kg/km<sup>2</sup>) presentes en las muestras colectadas en los sitios de muestreo, durante de agosto-noviembre 2007.**

Sitios de muestreo	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Na <sup>+</sup>	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn
BN-SJ	169	83	1364	181	1,2	2,2	1,6	2,2	1,0	8,3
MSJ-SJ	244	123	1280	183	0,7	1,4	0,7	2,2	0,6	7,6
SPM-SJ	153	123	1639	219	1,4	2,7	2,1	3,5	1,2	15,0
ICE-SJ	77	70	1806	225	0,1	0,5	0,7	1,0	0,3	1,8
MSP-SJ	198	182	1579	157	1,2	2,1	1,7	2,9	1,5	13,6
REC-HE	139	121	1919	264	0,8	2,2	1,8	5,3	1,4	15,8
ILA-HE	769	161	1712	277	1,2	2,5	2,0	3,4	0,7	16,6
MEC-HE	165	131	1575	254	0,8	0,8	1,6	2,1	0,6	4,4
CBN-HE	44	43	1457	176	0,6	0,8	0,7	1,9	0,3	4,2
CCLR-BE	114	81	1070	191	1,9	3,3	2,1	6,2	2,0	13,5
ZI-BE	128	82	1175	225	2,6	3,3	2,0	10,3	1,4	12,0

En el cuadro 69 se pueden comparar los valores de los flujos de depositación obtenidos para la ciudad de San José con los determinados para otras regiones, concluyendo que los valores para SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y Na<sup>+</sup> son mayores debido probablemente a la influencia de emisiones volcánicas de SO<sub>2</sub> y al alto contenido de azufre en los combustibles para el caso del SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y en el Na<sup>+</sup>, podría ser atribuido a la influencia del aerosol marino transportado por corrientes de aire provenientes tanto del Mar Caribe como del Océano Pacífico en un país que es relativamente estrecho.

**Cuadro 69. Flujos de precipitación diaria (meq/m<sup>2</sup>d) para iones en varios sitios de muestreo**

	Áreas Urbanas			Áreas Rurales y Remotas		
	San José, Costa Rica	Noreste de Estados Unidos <sup>d</sup>	Sao Paulo, Brasil <sup>e</sup>	Noreste de España <sup>a</sup>	Noroeste de Europa <sup>b</sup>	Candiota Brasil <sup>c</sup>
Na <sup>+</sup>	0,057	0,055	0,010	0,045		0,235
Cl <sup>-</sup>	0,069	0,068	0,020	0,058		0,290
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,463	0,178	0,055	0,184	0,041	0,227
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,027	0,082	0,050	0,044	0,014	0,178

<sup>a</sup>Alastuey et al. (1999)

<sup>b</sup>Galloway et al. (1982).

<sup>c</sup>Migliavacca et al. (2004).

<sup>d</sup>Munger and Eisenrich (1983).

<sup>e</sup>Lara et al. (2001).

### 5.2.6. Factores de enriquecimiento para los metales presentes en las muestras de precipitación total:

Se determinaron los valores de factores de enriquecimiento para cada uno de los metales analizados en las muestras de precipitación total. Tal como se puede observar en el cuadro 70, Solamente el Pb y Cu presentaron factores que señalan un enriquecimiento moderado comparado con la media de la composición crustal, evidenciando el aporte de fuentes antropogénicas. En el caso del V, Cr, Ni, Mn y Fe se presentaron valores de factores de enriquecimiento menores a 10, sin embargo estos pudieran deberse a las diferencias existentes entre la composición promedio de suelos en Costa Rica, con respecto a los valores promedio continentales utilizados en el cálculo de los factores. Este comportamiento es igual al encontrado para los metales presentes en las partículas PM<sub>10</sub>.

Cuando los factores de enriquecimiento de un elemento para cada muestra analizada es graficado contra la concentración de Al (diagrama Fe-Al), la gráfica resultante es horizontal e independiente de la concentración de Al para los elementos puramente crustales. Por otra parte, los factores de enriquecimiento crustal para las especies predominantemente no crustales decrecen al aumentar la concentración de Al.

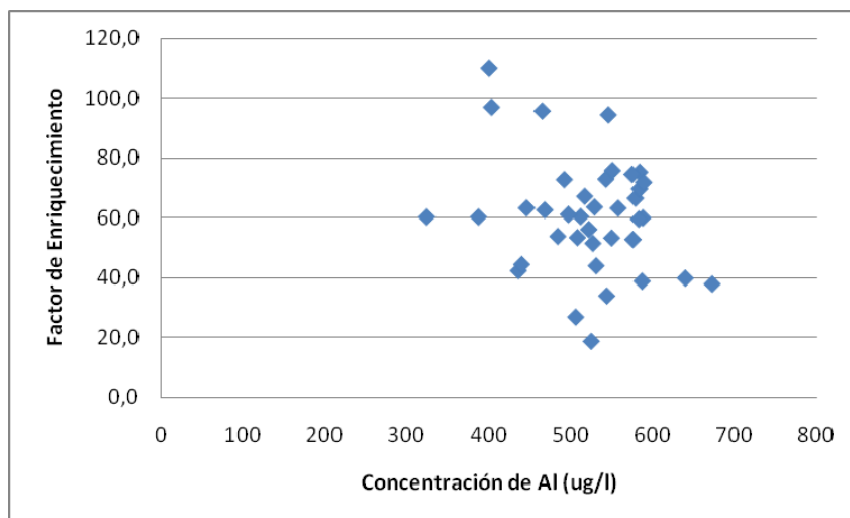
**Cuadro 70. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas presentes en las muestras de precipitación total colectadas en el Área Metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre de 2007.**

Sitio de muestreo	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
BN-SJ	7,3	73,2	4,0	22,0	8,4	3,6	0,3
MSJ-SJ	2,9	47,4	1,7	24,6	3,6	3,8	0,3
SPM-SJ	5,8	60,7	4,0	26,4	5,1	5,0	0,3
ICE-SJ	3,2	26,1	2,7	18,2	3,1	1,5	0,2
MSP-SJ	4,1	51,9	3,0	24,0	7,2	5,0	0,3
REC-HE	1,9	36,1	2,1	29,1	4,2	3,9	0,3
ILA-HE	2,5	39,3	2,3	17,7	1,9	3,8	0,3
MEC-HE	4,2	26,0	2,8	14,6	4,9	1,4	0,2
CBN-HE	6,1	52,0	3,9	43,1	6,4	4,3	0,2
CCLR-BE	4,7	59,2	2,8	42,2	7,3	3,6	0,3
ZI-BE	7,3	66,9	3,0	70,4	5,2	3,7	0,4

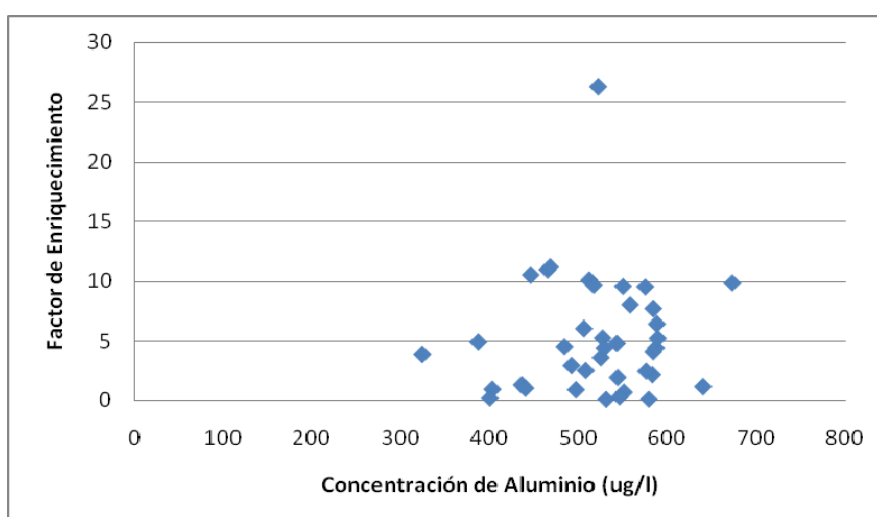
Como se puede observar en la figura 15, en el diagrama FE-Al para el Pb, se obtienen valores altos de FE cuando las concentraciones de Al son bajas, indicando que se cuenta con el aporte de otras fuentes aparte de polvo de origen crustal, como pueden ser las emisiones de motores vehicular y algunos procesos de fundición metales.

### **5.3. Relación entre la concentración de iones y metales presentes en las muestras de partículas PM<sub>10</sub> con respecto a las registradas en la precipitación total.**

Tal como se mencionó anteriormente, el lavado atmosférico (wash-out + rain-out) contribuye a la remoción de partículas presentes en la atmósfera, razón por la cual se evaluó, para dos sitios de monitoreo (REC-HE y CCLR-BE), la composición química de las partículas PM<sub>10</sub> y precipitación total, colectadas en forma simultánea, con el fin de determinar el efecto que sobre la composición química de la precipitación total pudiera tener las partículas PM<sub>10</sub>.



### PLOMO



### HIERRO

**Figura 15. Diagramas FE-Al para el Pb y Fe presentes en las muestras de precipitación total colectadas en el área metropolitana de Costa Rica, agosto-noviembre 2007.**

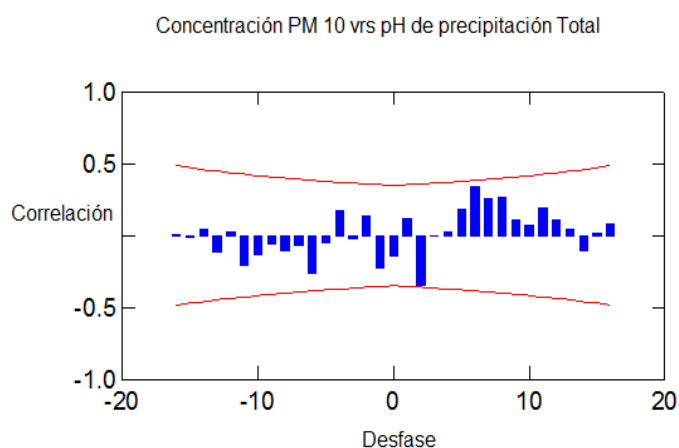
Tal como se puede observar en el cuadro 71, se encuentran correlaciones significativas entre  $\text{Na}^+_{\text{PM}10} - \text{Na}^+_{\text{pt}}$ ,  $\text{Cl}^-_{\text{PM}10} - \text{Cl}^-_{\text{pt}}$ ,  $\text{K}^+_{\text{PM}10} - \text{Cl}^-_{\text{pt}}$  y  $\text{K}^+_{\text{PM}10} - \text{Na}^+_{\text{pt}}$ , las cuales refieren el importante aporte del aerosol marino a la composición química de las partículas y precipitación total. Cabe resaltar, como era de esperarse, la correlación negativa resultante entre especies de carácter ácido presentes en las partículas con respecto al pH de la precipitación y de igual forma, la relación inversa con respecto a los iones básicos.

**Cuadro 71. Coeficientes de correlación de Spearman existente entre las principales especies químicas presentes en las partículas  $PM_{10}$  y con respecto a las muestras de precipitación total para los sitios REC-HE y CCLR-BE.**

	$Cl^-$ pt	$NO_3^-$ pt	$SO_4^{2-}$ pt	$Na^+$ pt	pH	CE
$PM_{10}$	-0,231	0,034	-0,086	0,040	-0,108	0,152
$Cl^-_{PM10}$	<b>0,518</b>	-0,072	0,038	0,250	0,038	-0,220
$NO_3^-_{PM10}$	-0,217	0,094	-0,009	0,191	-0,081	-0,090
$SO_4^{2-}_{PM10}$	-0,286	-0,029	-0,138	0,036	<b>-0,436</b>	-0,216
$Na^+_{PM10}$	0,419	-0,040	0,181	<b>0,614</b>	-0,025	0,059
$Ca^{+2}_{PM10}$	-0,052	-0,024	0,065	0,146	<b>0,450</b>	0,148
$Mg^{+2}_{PM10}$	-0,217	0,055	-0,041	-0,067	<b>0,413</b>	-0,030
$K^+_{PM10}$	<b>0,483</b>	0,064	0,420	<b>0,567</b>	0,304	0,072
$NH_4^+_{PM10}$	-0,099	0,004	-0,209	-0,019	0,216	0,045

Los números en negrillas representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 44$ .

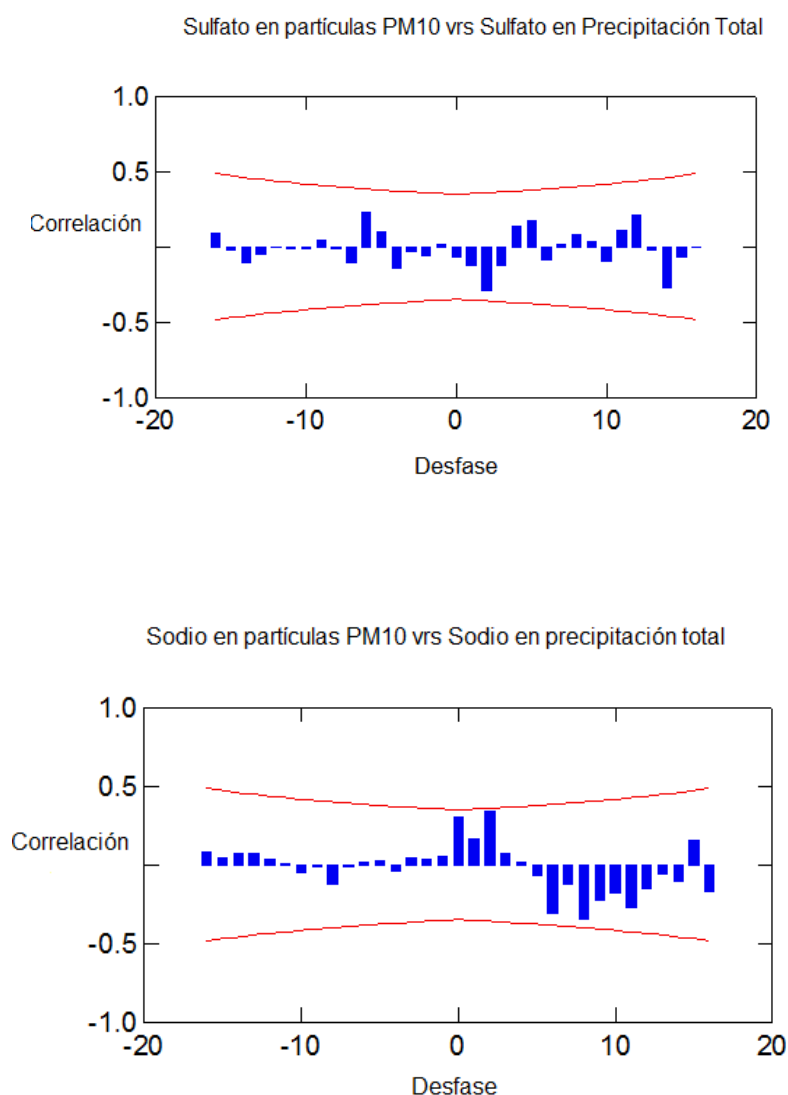
Si se realiza un análisis de correlación cruzada entre el pH de la precipitación total con respecto a la concentración de  $PM_{10}$  presente en el aire ambiente con un desfase de hasta 25 días, se puede observar (figura 16) que los valores de correlación aumentan hasta obtener valores positivos significativos ( $p < 0,05$ ,  $N=44$ ) de 4 a 6 días posteriores a la ocurrencia del evento.



**Figura 16. Diagrama de correlación cruzada entre la concentración de partículas  $PM_{10}$  versus el pH de la precipitación total registrado en REC-HE y CCLR-BE, Agosto-Noviembre 2007**

Varios autores reportan que las muestras de precipitación total presentan un valor de pH más básicos que los registrados para la precipitación húmeda cuando se realizan muestreos simultáneos de ambos fenómenos (Migliavacca et al., 2004), fenómeno que se atribuye al aporte de la precipitación seca.

En forma adicional, se analizó el comportamiento de la correlación cruzada existente entre los iones presentes en las partículas  $PM_{10}$  con respecto a las concentraciones obtenidas en las muestras de precipitación total (figura 17), encontrando el hecho de que las especies con carácter ácido ( $SO_4^{-2}$  y



**Figura 17. Diagramas de correlación cruzada entre especies iónicas presentes en partículas  $PM_{10}$  y precipitación total en los sitios CCLR-BE y REC-HE, Agosto-Noviembre 2007**

$\text{NO}_3^-$ ) presentan correlaciones significativas con respecto a la precipitación total con un desfase de 3 a 4 días mientras que las especies básicas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) presentan un comportamiento similar solo que con un desfase de 0 a 1 día, razón por la cual podría deducirse que la eliminación de partículas por vía de la precipitación total tiende a ocurrir más rápidamente para los iones de carácter básico que aquellos de naturaleza ácida. Este comportamiento puede ser explicado debido a la mayor solubilidad en agua de los iones básicos sobre los ácidos, además del hecho de que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{HNO}_3$  pueden ser eliminados no solo en forma de precipitación húmeda sino reaccionar para generar sulfato y nitrato particulado.

#### **5.4. Influencia de las variables meteorológicas sobre la composición de las muestras de partículas y precipitación total colectadas en el Área Metropolitana de Costa Rica.**

##### **5.4.1. Partículas $\text{PM}_{10}$ :**

Con el fin de evaluar la variación estacional de la concentración y composición de partículas  $\text{PM}_{10}$ , en el área metropolitana de Costa Rica, se coletaron muestras durante un año (mayo 2007-mayo 2008) en dos sitios de monitoreo CAT-SJ y JE-SJ. Los valores promedio obtenidos de  $\text{PM}_{10}$  y metales e iones inorgánicos, tanto en época seca como lluviosa, se presentan en el cuadro 72.

Tal como se puede observar en dicho cuadro, para ambos sitios de monitoreo, la concentración de  $\text{PM}_{10}$  resulta ser significativamente menor en época seca, lo anterior debido al hecho de que durante estos meses, la velocidad promedio de los vientos en el área metropolitana aumenta como producto del incremento de los vientos alisios procedentes del Mar Caribe, situación que causa un ascenso en el potencial de remoción de contaminantes en la zona de estudio. Durante la época lluviosa, los vientos alisios disminuyen su intensidad, y permiten el ingreso al área metropolitana de brisas del Pacífico (responsables de la generación de lluvias), causando un descenso en la velocidad del viento cercano al 42% con respecto a la época seca, desfavoreciendo el transporte de contaminantes a otras regiones.

Los iones que tienen un origen que puede ser razonablemente atribuido al efecto del aerosol marino ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ), poseen una fuerte correlación positiva con la velocidad del viento ocurrida durante el muestreo, tal como se muestra en el cuadro 73. La concentración de estas especies disminuye al descender la velocidad de las corrientes de aire, responsables del arrastre de aerosol marino. Para la mayoría de las especies metálicas analizadas, el comportamiento es inverso debido a que al descender la velocidad de las masas de aire que ingresan al Área Metropolitana, disminuye la capacidad de remover los contaminantes generados en los principales centros urbanos del país.



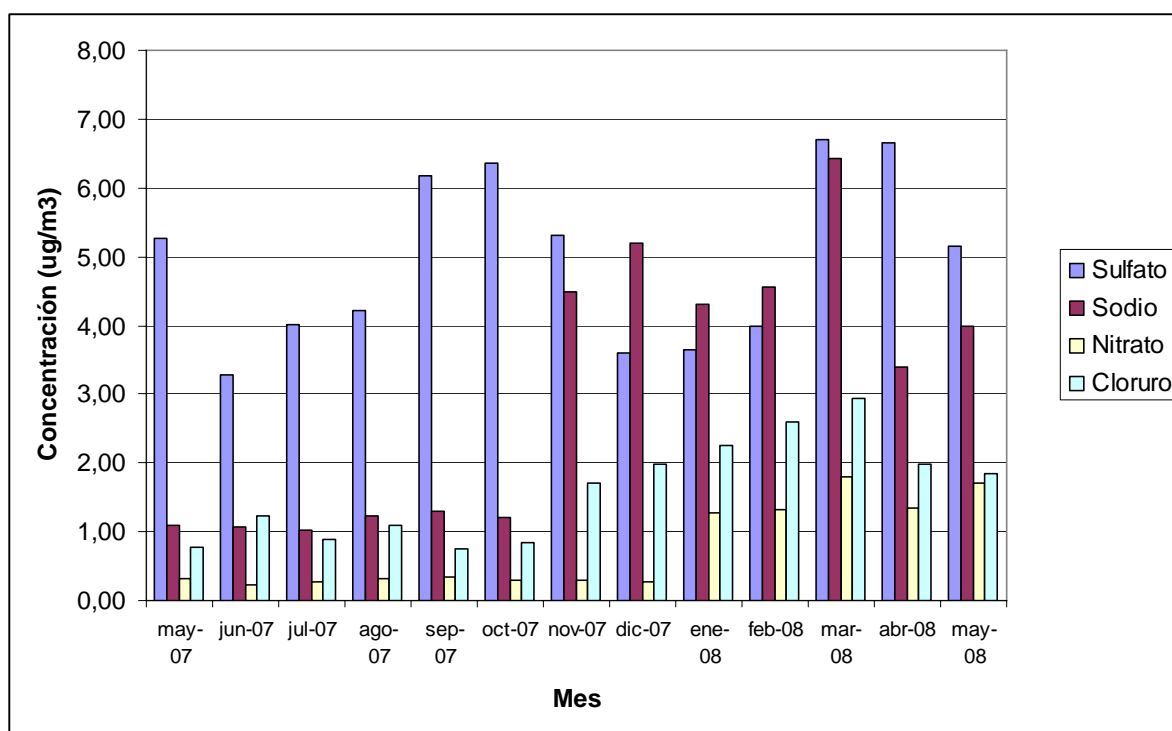
**Cuadro 72. Concentración promedio de metales e iones inorgánicos presentes en las partículas PM<sub>10</sub> obtenidas, durante la época lluviosa (mayo-noviembre 2007) y seca (diciembre 2007-abril 2008), para los sitios de monitoreo ubicados en la ciudad de San José.**

Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	JE-SJ		CAT-SJ	
	Época Seca	Época Lluviosa	Época Seca	Época Lluviosa
PM <sub>10</sub>	26	30	28	47
Cl <sup>-</sup>	1,38	0,71	2,46	1,11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,19	0,16	1,43	0,29
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,93	2,82	5,24	4,97
Na <sup>+</sup>	2,78	1,28	4,64	1,86
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,36	0,39	0,57	0,54
K <sup>+</sup>	0,59	0,38	0,84	0,62
Ca <sup>2+</sup>	0,39	0,34	0,65	0,49
<b>Metales (ng/m<sup>3</sup>)</b>				
V	3,4	5,1	4,1	5,5
Pb	3,6	12,2	2,8	10,8
Cr	1,18	2,90	2,55	1,34
Cu	15,2	16,1	19,3	36,1
Ni	1,47	1,96	1,63	2,11
Mn	25,7	31,8	29,5	34,2
Al	399,2	450,2	439,7	599,7
Fe	240,4	339,4	247,8	518,62

**Cuadro 73. Coeficientes de correlación de Spearman existente entre las principales especies químicas presentes en las partículas  $PM_{10}$  y las variables meteorológicas prevalecientes durante el muestreo.**

IONES												
	$PM_{10}$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{-2}$	$Na^+$	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{+2}$	$Ca^{+2}$	VV	T	P
VV	<b>-0,67</b>	<b>0,74</b>	0,35	-0,38	0,72	-0,15	0,23	0,27	<b>0,63</b>	<b>1,00</b>		
T	0,31	<b>-0,86</b>	-0,37	0,11	<b>-0,77</b>	-0,03	-0,50	-0,44	-0,62	<b>-0,72</b>	<b>1,00</b>	
P	<b>0,70</b>	<b>-0,82</b>	0,29	0,25	<b>-0,73</b>	0,22	-0,38	-0,33	<b>-0,75</b>	<b>-0,94</b>	<b>0,71</b>	<b>1,00</b>
METALES PESADOS												
	$PM_{10}$	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe	VV	T	P
VV	<b>-0,64</b>	-0,40	0,38	0,36	0,47	0,54	-0,20	-0,11	-0,22	<b>1,00</b>		
T	0,32	0,32	0,45	-0,51	-0,31	0,60	0,49	0,34	0,34	<b>-0,76</b>	<b>1,00</b>	
P	<b>0,74</b>	<b>0,69</b>	0,59	-0,23	0,36	<b>0,68</b>	<b>0,79</b>	<b>0,85</b>	<b>0,87</b>	<b>-0,93</b>	<b>0,77</b>	<b>1,00</b>

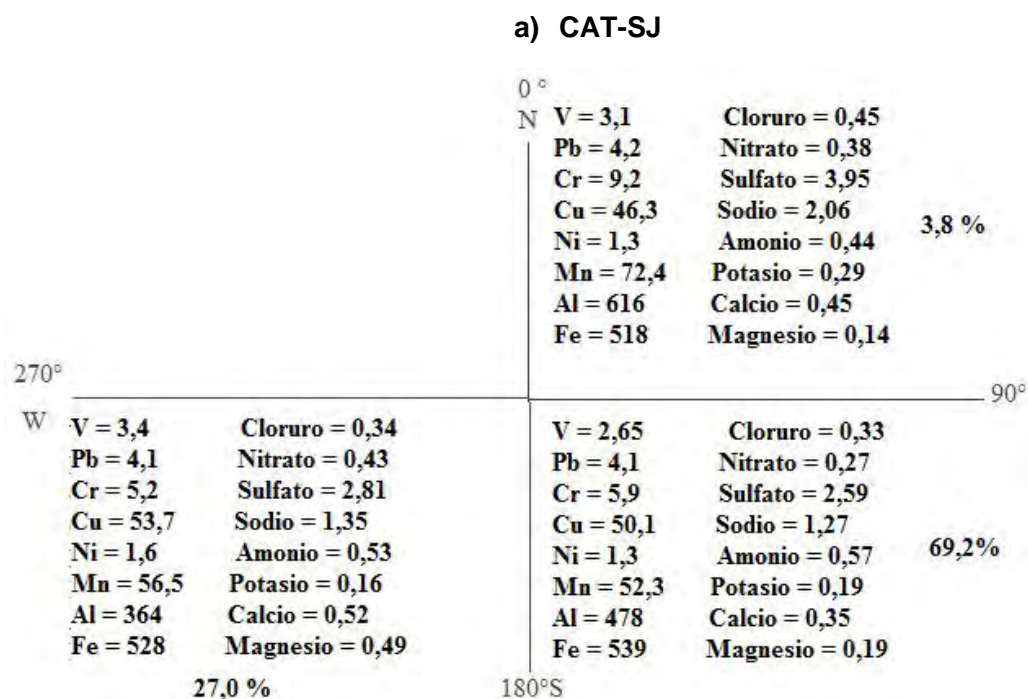
VV: Velocidad del viento, T: Temperatura, P: Precipitación. Los números en negrillas representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 25$ .



**Figura 18. Variación mensual de la concentración de las principales especies iónicas presentes en las partículas  $PM_{10}$  colectadas en CAT-SJ (mayo 2007-mayo 2008).**

Tal como se puede observar en la figura 18, las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  presentes en las partículas, no muestran la variación estacional esperada, ya que los valores más altos se registran en época seca. Este resultado se puede deber al hecho de que, como se observó anteriormente, la mayor parte del nitrato presente en las partículas, en el área de estudio, se encuentra en las formas estables de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{NaNO}_3$ . Debido a lo anterior, las concentraciones altas registradas en época seca se pueden deber a dos razones básicas: (1) el incremento en la actividad fotoquímica y por ende en la producción de  $\text{HNO}_3$ , ocasionado por el aumento en la radiación solar en esta época y (2) el ascenso en las concentraciones de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  por el arrastre de aerosol marino, debido al aumento de las velocidades promedio del viento.

Si se analiza el movimiento de las masas de aire registradas durante el período de muestreo se puede notar que para los sitios localizados en la Ciudad de San José, la dirección predominante de los vientos es N-NE en un 61,7% de las ocasiones mientras que en las ciudades de Heredia y Belén, es E-SE con 69 y 64% de ocurrencia, respectivamente (figura 19). La magnitud de la velocidad del viento durante el período de estudio para estas dos últimas ciudades es menor (0,43 y 2,25 m/s) que la registrada en la San José (2,98 m/s).



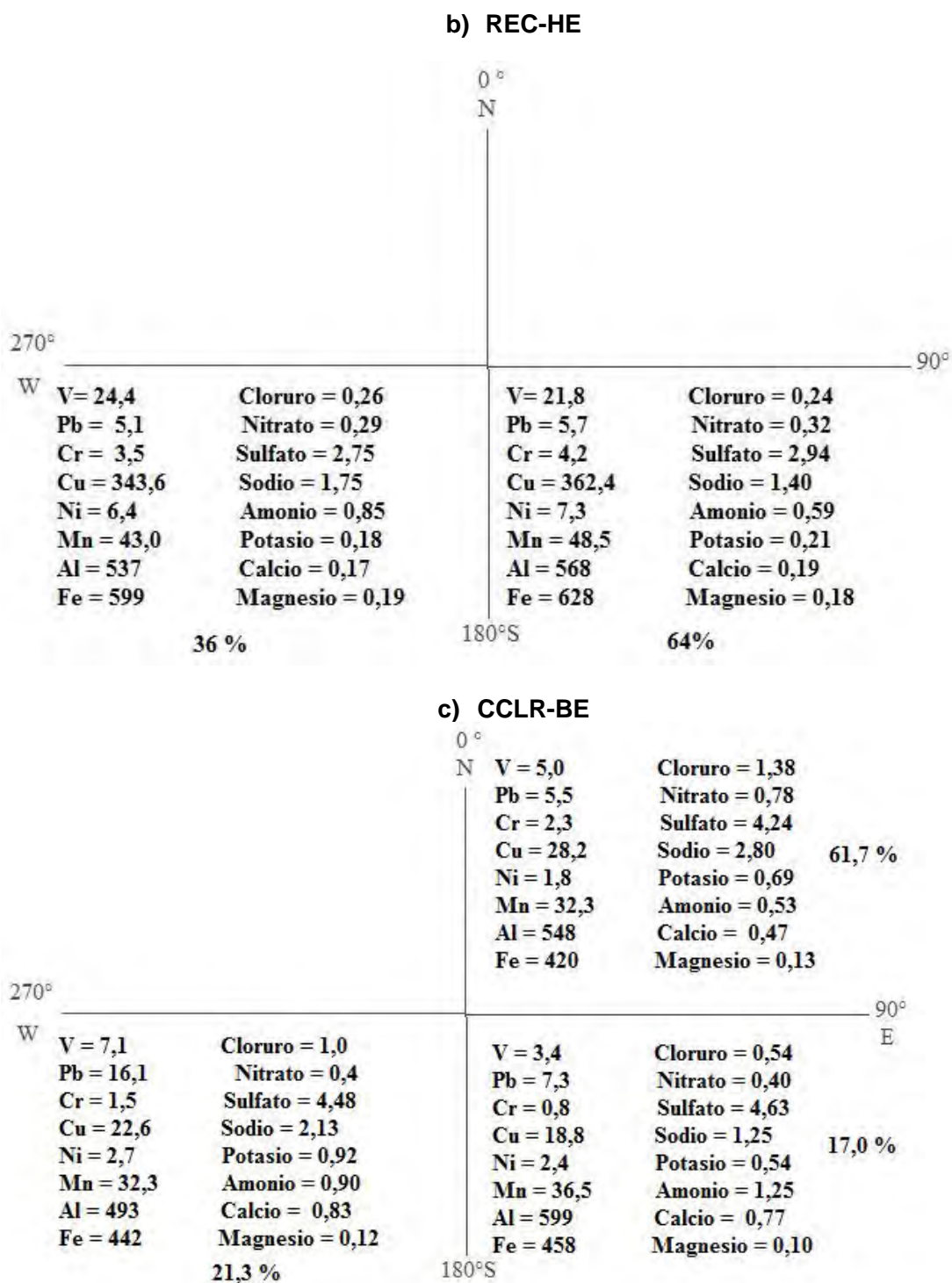


Figura 19. Relación entre las trayectorias del viento registradas en tres sitios de monitoreo y la composición química de las muestras de partículas  $PM_{10}$  colectadas.

Este patrón de vientos registrado explica el hecho de que al analizar la relación existente entre los sitios de muestreo para algunas especies químicas presentes en las partículas (cuadro 74), se encuentren correlaciones significativas entre las ciudades de Heredia y Belén, tanto para iones provenientes del aerosol marino ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ ) como para especies con origen mayoritariamente antropogénico ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NH}_4^+$ ) mientras que las correlaciones con la ciudad de San José son pequeñas y obedecen más a direcciones alternativas de movimiento de las masas de aire.

**Cuadro 74. Correlaciones de Spearman existentes para las concentraciones de algunas especies químicas presentes en las partículas  $\text{PM}_{10}$  colectadas en los cinco sitios de muestreo.**

<b>CLORURO</b>					
	CAT-SJ	JE-SJ	GOB-HE	REC-HE	CCLR-BE
CAT-SJ	1,000				
JE-SJ	<b>0,699</b>	1,000			
GOB-HE	0,257	0,543	1,000		
REC-HE	0,435	0,232	<b>0,820</b>	1,000	
CCLR-BE	0,329	0,486	<b>0,714</b>	<b>0,736</b>	1,000
<b>SULFATO</b>					
CAT-SJ	1,000				
JE-SJ	<b>0,903</b>	1,000			
GOB-HE	0,235	0,421	1,000		
REC-HE	0,488	0,536	<b>0,712</b>	1,000	
CCLR-BE	0,512	0,524	<b>0,772</b>	-0,121	1,000
<b>POTASIO</b>					
CAT-SJ	1,000				
JE-SJ	<b>0,876</b>	1,000			
GOB-HE	0,683	0,431	1,000		
REC-HE	0,412	0,600	<b>0,912</b>	1,000	
CCLR-BE	0,528	0,657	<b>0,928</b>	<b>0,943</b>	1,000

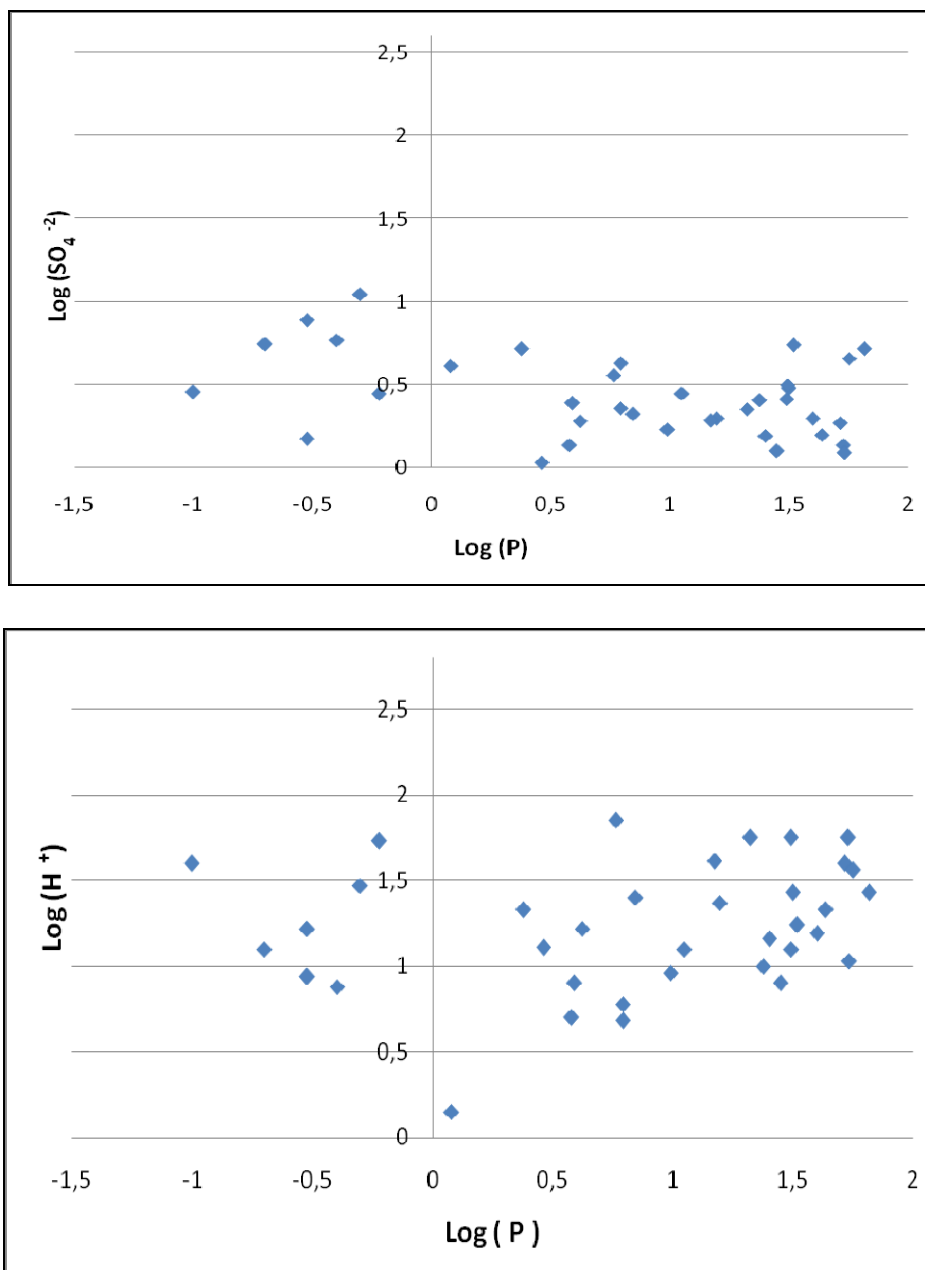
## 5.4.2. Precipitación Total

Como se mencionó en el capítulo III, la composición de la precipitación total es el resultado de dos mecanismos que operan en forma consecutiva. Los primeros procesos, agrupados bajo el término “rain-out”, corresponden a (i) la condensación de vapor de agua sobre la superficie de los aerosoles durante el proceso de formación de gotas de nube, (ii) la subsecuente incorporación de las partículas de aerosol a los elementos de la nube y (iii) la adición de los gases que rodean las gotas de nube mediante reacciones en fase acuosa. El segundo set de procesos se refiere al “wash-out” de la atmósfera por debajo de las nubes durante los eventos de precipitación pluvial, debido tanto al arrastre como a la disolución de gases y partículas, por parte de las gotas de lluvia (Codina and Lorente, 1993; Junge, 1963). De tal forma, la composición química de la precipitación total es influenciada tanto por la naturaleza química de las partículas y gases presentes durante la formación de las nubes como por la existente en las masas de aire ubicadas por debajo de las nubes durante los eventos de precipitación pluvial (André et al., 2007).

La dirección y velocidad del viento antes y durante los eventos de precipitación, juegan un rol muy importante a la hora de explicar la química de las precipitaciones, como una función de la localización e importancia de las fuentes de emisión de contaminantes, tanto naturales (marinas, biológicas, volcánicas, etc.) como antropogénicas (industriales, vehiculares, agrícolas) localizadas en los alrededores de los sitios de muestreo. De la misma forma, el nivel de precipitación pluvial acumulada y el período de tiempo seco presente durante el muestreo, son factores claves que determinan el grado de lavado atmosférico afectando la composición química de la precipitación total (Morgan, J., 1982).

### 5.4.2.1. Nivel de precipitación pluvial

El volumen de agua precipitada es una variable que influencia la composición química de las muestras precipitación total. Como se puede notar en la figura 19, la concentración de especies iónicas presentes en las muestras de precipitación total, decrecen logarítmicamente al aumentar la cantidad de agua precipitada durante el muestreo. El ión  $H^+$  es la excepción a este comportamiento, ya que su concentración crece al aumentar el volumen de agua caída. Las relaciones logarítmicas entre las concentraciones de algunas especies químicas presentes en la depositación total y el volumen de agua precipitada han sido reportadas en numerosos estudios (Dawson, 1978; Durand et al., 1992; Granat et al., 1996; Valiela et al., 1978).



**Figura 20. Relación entre el logaritmo en base diez de la concentración de especies iónicas presentes en las muestras de precipitación total colectadas en REC HE (Agosto-Noviembre 2007) con respecto al logaritmo de la cantidad de agua precipitada durante el muestreo.**

Dichos autores coinciden en que este comportamiento decreciente de las concentraciones con el aumento en el volumen de agua precipitada es producto tanto del lavado de la atmósfera por debajo de las nubes como de la evaporación de gotas de lluvia durante las primeras etapas del evento de

lluvia. En el caso del  $H^+$ , este ion tiende a aumentar debido al descenso en la concentración de iones como el  $NH_4^+$  y el  $Ca^{+2}$  que cumplen la función de neutralizar la acidez presente.

Otras variables que pueden afectar la composición química del precipitado total son el período de tiempo seco que precede al evento de lluvia y el volumen de agua caída en el evento previo. Al analizar el efecto del período de tiempo seco previo al evento de lluvia sobre la composición química de las muestras de precipitación total se encontró una fuerte correlación positiva para todos los iones exceptuando el  $H^+$  (cuadro 75), esta misma observación ha sido reportada por otros autores (Alastuey et al., 1999; Camarero and Catalan, 1993; Gascoyne and Patrick, 1981).

**Cuadro 75. Coeficientes de correlación de Spearman existentes entre los períodos de tiempo seco previos a las lluvias y la composición química de las muestras de precipitación total recolectadas en el Gran Área Metropolitana de San José, agosto-noviembre 2007.**

Sitio de muestreo	$Cl^-$	$SO_4^{-2}$	$Na^+$	$H^+$
<b>BN-SJ</b>	0,472	0,444	0,656	0,006
<b>MSJ-SJ</b>	0,545	0,480	0,573	0,097
<b>SPM-SJ</b>	0,521	0,511	0,506	0,008
<b>ICE-SJ</b>	0,389	0,421	0,499	-0,234
<b>MSP-SJ</b>	0,487	0,430	0,517	-0,195
<b>REC-HE</b>	0,537	0,493	0,694	-0,234
<b>ILA-HE</b>	0,562	0,514	0,639	0,044
<b>MER-HE</b>	0,604	0,580	0,592	0,011
<b>CBN-HE</b>	0,528	0,172	0,488	-0,129
<b>CCLR-BE</b>	0,495	0,287	0,439	0,179
<b>ZI-BE</b>	0,361	0,410	0,503	-0,031

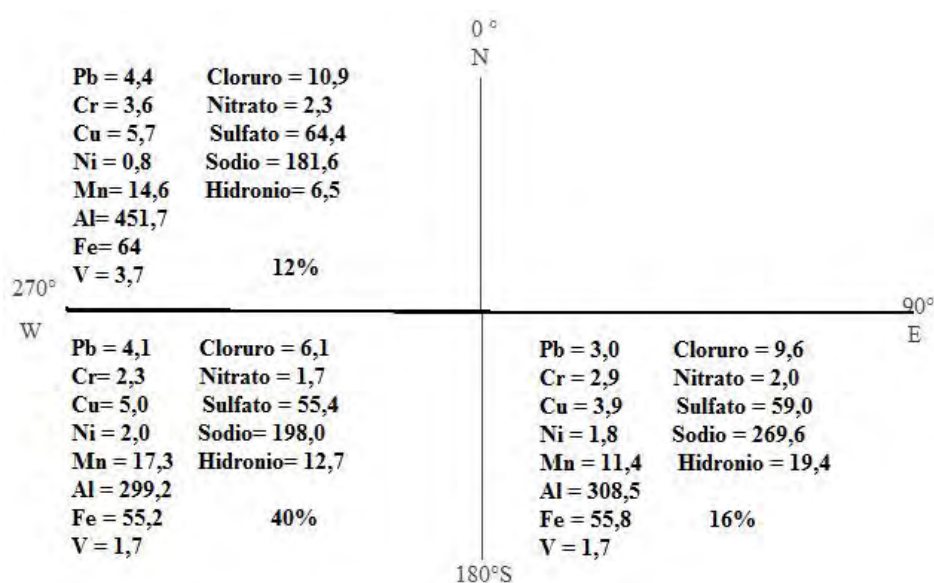
Los números en negrillas representan correlaciones significativas a  $p < 0,05$ ,  $N = 34$ .

Este fenómeno puede ser parcialmente atribuido a dos situaciones; primero a que las mayores tasas de precipitación seca tienden a presentarse durante los períodos de ausencia de lluvia y segundo a que el aporte de la precipitación húmeda a la precipitación total, enriquece la concentración de iones por un mayor lavado atmosférico en las primeras lluvias posteriores a períodos de tiempo secos.

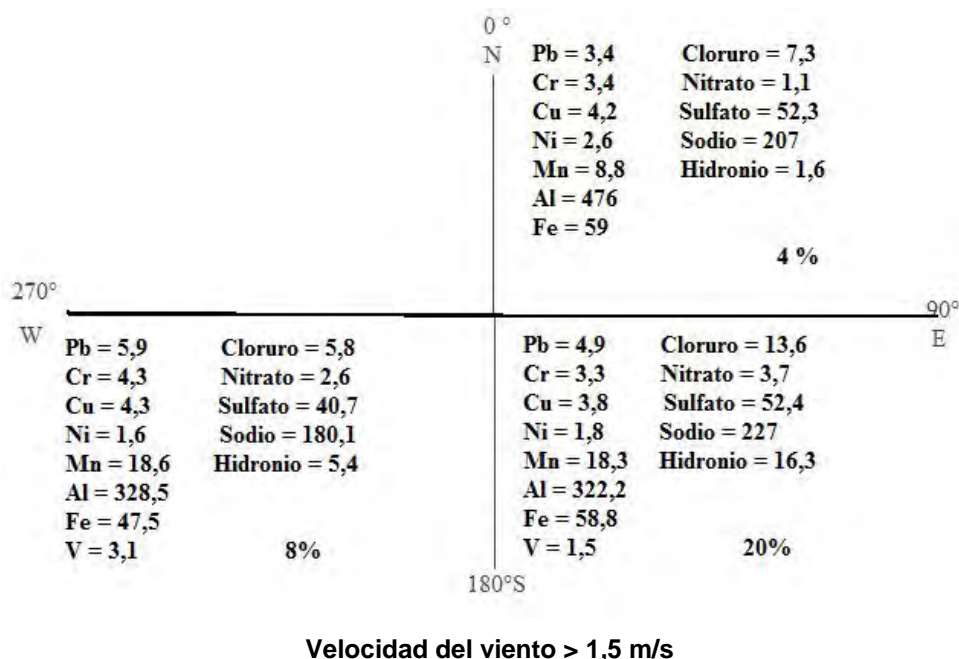


#### 5.4.2.2. Velocidad y dirección del viento:

La influencia del origen de las masas de aire sobre la composición química de la precipitación total ha sido demostrada en numerosos estudios (Davies et al., 1990; Ezcurra et al., 1988; Gascoyne and Patrick, 1981; Norman et al., 2001; Samara et al., 1992; Galloway et al., 1982). Para analizar el efecto de la velocidad y la dirección del viento sobre las concentraciones de iones y metales presentes en las muestras de precipitación total, se clasificaron las trayectorias de los vientos en cuatro grupos. El primer grupo de 0 a 90°, el segundo de 90 a 180°, el tercero de 180 a 270° y el cuarto de 270 a 360°. En las figuras 20 y 21, se pueden observar los promedios de concentración de metales e iones de acuerdo con el cuadrante de trayectoria para algunos sitios de monitoreo. Para los sitios de muestreo ubicados en la ciudad de San José, las direcciones predominantes del viento son en primer lugar, suroeste en aproximadamente el 75 - 50% de las ocasiones y sureste, mayoritariamente. Las concentraciones de las especies químicas presentes en las muestras de precipitación total resultaron ser mayores



Velocidad del viento < 1,5 m/s

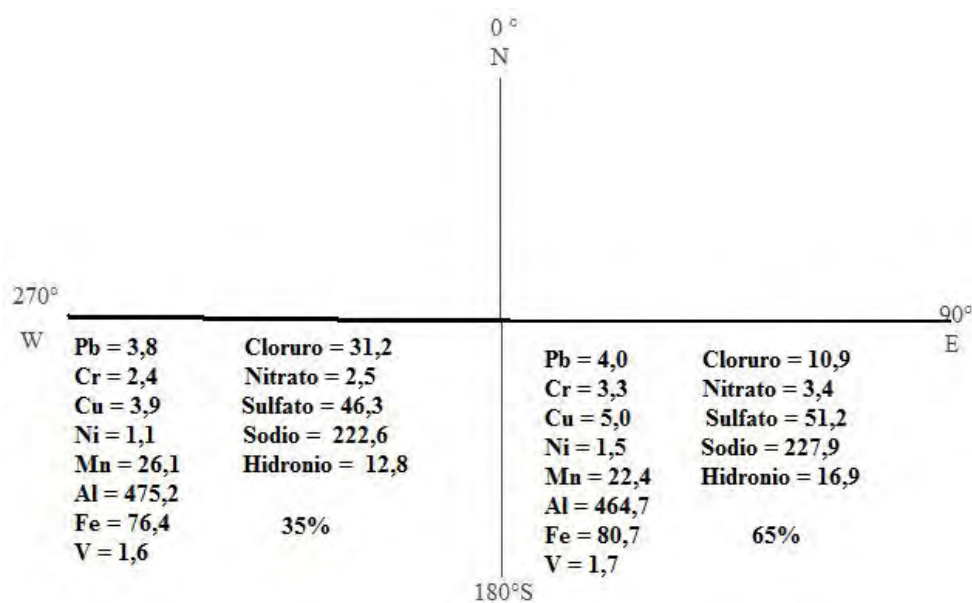


**Figura 21. Relación entre las trayectorias del viento registradas en BN SJ y la composición química de las muestras de precipitación total colectadas.**

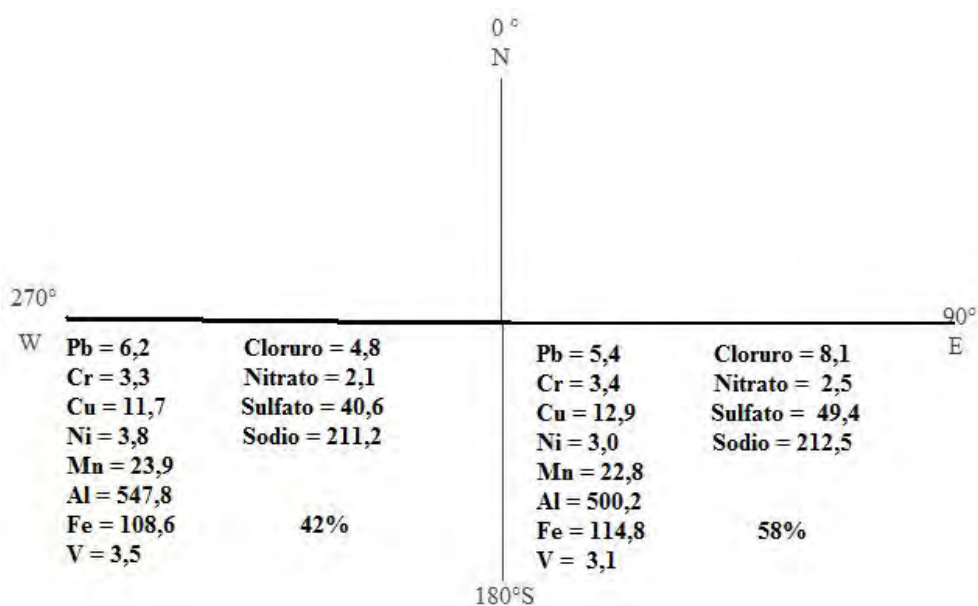
cuando las masas de aire se mueven en dirección sureste, debido probablemente a la concentración de actividades industriales en ese sector de la ciudad en comparación con las zonas residenciales localizadas al suroeste de San José.

En forma adicional, vale la pena resaltar que las concentraciones de especies iónicas en las muestras de precipitación total resultaron ser mayores a velocidades del viento < 1,5 m/s. Lo anterior, se puede explicar debido al hecho de que al disminuir los vientos la remoción de gases y partículas existentes en los sitios de muestreo es menor, permitiendo un mayor lavado durante las lluvias.

Los sitios de muestreo ubicados en las ciudades de Heredia y Belén, se encuentran localizados al NE y NO del Área Metropolitana, respectivamente, en la dirección de las masas de aire provenientes de la Ciudad de San José. Para estos seis sitios de recolección de muestras, se presentaron direcciones predominantes de vientos provenientes del sureste y suroeste, exclusivamente. De acuerdo a lo observado en ambas ciudades, las concentraciones más altas se presentan para el segundo cuadrante (E-SE) sobre todo para las especies iónicas, ya que en el caso de las concentraciones de metales no resultan ser significativamente diferentes a un nivel de significancia del 5%.



a) Sitio de muestreo ILA HE



b) Sitio de muestreo CCLR BE

Figura 22. Relación entre las trayectorias del viento registradas en dos sitios de monitoreo y la composición química de las muestras de precipitación total colectadas.

El análisis de componentes principales puede ser utilizado para estudiar las variaciones espaciales de la concentración de especies iónicas presentes en las muestras de precipitación total en los 11 sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica. 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.

En el cuadro 76 se muestra los resultados del análisis de componentes principales para los 11 sitios de muestreo utilizando los datos de la concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  presente en las muestras de precipitación total.

**Cuadro 76. Resultados del análisis de componentes principales para los datos de concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  en las muestras de precipitación total obtenidos para los diferentes sitios de muestreo.**

	<b>PC1</b>	<b>PC2</b>	<b>PC3</b>
<b>Varianza Explicada</b>	<b>58,0 %</b>	<b>22,5%</b>	<b>11,8%</b>
Factores con componentes < 0			
		<b>ILA-HER -0,106</b> <b>MEC-HER -0,045</b>	<b>BN-SJ -0,085</b> <b>MEC-HER -0,112</b>
Factores con componentes > 0			
	<b>Grandes:</b> <b>MSJ-SJ 0,865</b> <b>REC-HER 0,939</b> <b>MER-HER 0,814</b> <b>CCLR-BEL 0,549</b> <b>Pequeños:</b> <b>CBN-HER 0,269</b> <b>BN-SJ 0,188</b>	<b>Grandes:</b> <b>ICE-SJ 0,889</b> <b>MSP-SJ 0,956</b>  <b>Pequeños:</b> <b>REC-HER 0,457</b> <b>CCLR-BEL 0,337</b> <b>ZI-BEL 0,192</b>	<b>Grandes:</b> <b>CBN-HER 0,823</b> <b>MSP-SJ 0,756</b> <b>SPM-SJ 0,531</b>  <b>Pequeños:</b> <b>MSJ-SJ 0,089</b> <b>ICE-SJ 0,104</b> <b>REC-HER 0,130</b>

El alto porcentaje de varianza explicado por el primer componente principal (58%), muestra que las variaciones en las concentraciones de  $\text{SO}_4^{-2}$  para los diferentes sitios están fuertemente correlacionadas (cambios de concentración en fase). Esto indica que las variaciones de concentración son determinadas principalmente por fenómenos de gran escala (meteorológicos). El segundo componente muestra valores negativos o positivos pequeños para los sitios de muestreo localizados en el noreste y noroeste del Área Metropolitana, lo que puede indicar la presencia de un gradiente pequeño de larga escala suroeste-noreste. El tercer componente principal muestra un contraste entre los sitios de muestreo ubicados en zonas de alto flujo vehicular y aquellos seleccionados en la transición entre zonas comerciales y residenciales, lo cual puede ser causado por la presencia de algunas fuentes locales (ejemplo: tráfico vehicular) las cuales difieran en sus patrones temporales de emisión entre los sitios de muestreo.

## CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

Una vez analizados los datos de las concentraciones de iones y metales presentes en las partículas  $PM_{10}$  colectadas en los cinco sitios de muestreo ubicados en el Área Metropolitana de Costa Rica, se puede concluir que aunque las pruebas estadísticas señalen que no hay una diferencia significativa entre los mismos, los patrones de correlación y el análisis de componentes principales indican que las fuentes que afectan la variabilidad de los datos difieren entre los sitios. Es por esto, que mientras en Catedral Metropolitana en San José y Rectoría en la Universidad Nacional, localizada en Heredia (sitios comerciales de alto flujo vehicular), existe una fuerte influencia antropogénica por emisiones provenientes de fuentes móviles evidenciada por las correlaciones existentes entre  $PM_{10} - SO_4^{-2}$ ,  $PM_{10} - NO_3^-$ ,  $NO_3^- - SO_4^{-2}$  y  $NH_4^+ - SO_4^{-2}$ , en el caso del Centro Comercial La Ribera en Belén, por estar en un zona industrial, se encuentran correlaciones importantes de V -  $SO_4^{-2}$ , Pb -  $SO_4^{-2}$ , Cr - Al, Pb - Mn, V - Ni y Pb - Cu que caracterizan la influencia de emisiones provenientes de fuentes fijas industriales en donde se utilizan combustibles pesados como el búnker y se realizan, en algunos casos, procesos metalmecánicos a gran escala.

Las diferencias existentes entre las fuentes que afectan la variabilidad de la composición química de las partículas determinan, en forma adicional, algunas propiedades de las mismas como el caso de la acidez, ya que mientras que las partículas colectadas en Heredia presentan una menor acidez, debido a una mayor contribución marina, las partículas de San José y Belén presentan mayor grado de acidez provocada en parte por concentraciones mayores de componentes secundarios tales como  $SO_4^{-2}$  y  $NO_3^-$ . Lo anterior permite concluir que a pesar de que las concentraciones de partículas en San José y Belén son menores a las registradas en Heredia, el potencial de posibles impactos a los materiales, ecosistemas y a la misma salud humana de las partículas en San José y Belén son mayores.

De acuerdo con los datos obtenidos para las concentraciones de metales presentes en las partículas y muestras de precipitación total, solamente en el caso del Pb y Cu se presentan factores de enriquecimiento significativos (mayores a 10), sin embargo llama la atención el hecho de que en el caso de Belén, el V resulte con un enriquecimiento importante, lo anterior se podría explicar debido a la alta concentración de actividades industriales en la zona, en donde se consumen combustibles pesados con contenidos mayores de este elemento. Debido a lo anterior, si el Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones de Costa Rica pretende adoptar disposiciones para el control de emisiones de metales en material particulado desde fuentes fijas deberá enfocar sus esfuerzos en estas tres especies metálicas.

La relación entre la concentración de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en las partículas colectadas nos permite concluir que existe una mayor influencia de las emisiones de  $\text{SO}_2$  en los procesos de formación de sulfato, proveniente de la contribución marina (cerca a un 10%), emisiones volcánicas y antropogénicas, que la influencia de los óxidos de nitrógeno en el caso del nitrato. Lo anterior, pudiera deberse al efecto positivo de la revisión técnica vehicular que opera en el país desde el año 2002, en donde se controlan los niveles de emisiones de  $\text{NO}_x$  de la flota vehicular, sobre todo si se toma en cuenta que para los años 2004-2006, esa relación era de 0,22, como promedio, contra 0,08 reportada en el presente estudio.

Debido a las características geomorfológicas del territorio costarricense, la influencia del aerosol marino juega un papel fundamental en la composición química tanto de las partículas  $\text{PM}_{10}$  como de las muestras de precipitación total, siendo este el responsable del 13% y 5% del sulfato y magnesio, respectivamente, presente en las partículas  $\text{PM}_{10}$  así como del 52% y 78% en el caso de la precipitación total para esos mismos iones. Sin embargo la influencia del aerosol marino, también causa cambios en la dinámica de los procesos de neutralización ya que para aquellos sitios de muestreo ubicados en la Ciudad de Heredia, la acidez fraccional obtenida para las muestras de precipitación total es menor que la registrada en otros sitios, de forma tal que aproximadamente el 70-76 % de la acidez es neutralizada por constituyentes alcalinos, una tasa mucho más alta que la registrada en San José y Belén. Esta diferencia se puede deber al hecho de que la ciudad de Heredia, se encuentra localizada geográficamente en la zona de influencia directa de los vientos que ingresan a la meseta central por el paso existente entre los volcanes Poás y Barba ubicados ambos en la Cordillera Volcánica Central del país. De esta forma el pH promedio de las muestras de precipitación total en la zona de Heredia es más básico que el registrado para las otras ciudades incluidas en el estudio.

Al analizar las distintas fuentes que contribuyen a la composición química de las muestras de precipitación total se puede mencionar tanto el aerosol marino, como se estableció anteriormente, reflejado por la correlación significativa existente entre tres especies iónicas ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ ) así como los procesos de neutralización sugerido por las correlaciones entre las especies iónicas de carácter ácido ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). La correlación entre el  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  era predecible debido a la co-emisión de sus precursores  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  y la similitud de su comportamiento en la precipitación total. Por último cabe resaltar que las emisiones de origen antropogénico aportan casi un 18% a la variabilidad de la composición química de la misma y se evidencia en las correlaciones presentes entre Ni-Mn, Ni-Al, Cu-Ni, Pb-Cu, Pb-Ni y Pb-Mn.

Es importante mencionar que debido a la influencia del aerosol marino así como las emisiones provenientes de procesos de combustión deficientes en donde se utilizan combustibles con alto contenido de azufre (cerca de las 3500 ppm de azufre), los flujos de deposición de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en el área metropolitana de Costa Rica resultan ser mayores a los reportados en otras latitudes. Esta situación pudiera estar causando un impacto ambiental importante contribuyendo a los procesos de eutrofización de cuerpos de agua tales como lagos y ríos, ya que se estimula la producción primaria en dichos medios.

Otro aspecto a considerar dentro de las conclusiones del presente estudio, es el hecho de que la composición química de las partículas  $\text{PM}_{10}$  influye en las concentraciones de ciertas especies presentes en las muestras de precipitación total, de esta forma se encontraron correlaciones significativas entre  $\text{Na}^+_{\text{PM}_{10}} - \text{Na}^+_{\text{pt}}$ ,  $\text{Cl}^-_{\text{PM}_{10}} - \text{Cl}^-_{\text{pt}}$ ,  $\text{K}^+_{\text{PM}_{10}} - \text{Cl}^-_{\text{pt}}$  y  $\text{K}^+_{\text{PM}_{10}} - \text{Na}^+_{\text{pt}}$ , las cuales refieren, como se mencionó anteriormente, al importante aporte del aerosol marino a la composición química de las partículas y precipitación total. En forma adicional, se encontró que las especies con carácter ácido ( $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ ) presentes en las partículas muestran correlaciones positivas significativas con respecto a la precipitación total con un desfase de 3 a 4 días mientras que las especies básicas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) presentan un comportamiento similar solo que con un desfase de 0 a 1 día, razón por la cual podría deducirse que la eliminación de partículas por vía de la precipitación total tiende a ocurrir más rápidamente para los iones de carácter básico que aquellos de naturaleza ácida.

Al analizar el efecto de las variables meteorológicas sobre la composición química de las muestras de precipitación total se encontró que la concentración de especies iónicas presentes en estas, decrecen logarítmicamente al aumentar la cantidad de agua precipitada durante el muestreo. El ión  $\text{H}^+$  es la excepción a este comportamiento, ya que su concentración crece al aumentar el volumen de agua caída. En forma adicional, las concentraciones de las especies químicas resultaron ser mayores cuando las masas de aire se mueven en dirección sureste, debido probablemente a la concentración de actividades industriales en ese sector de la región en comparación con las zonas residenciales localizadas al suroeste del área metropolitana. Vale la pena resaltar que las concentraciones de especies iónicas en las muestras resultaron ser mayores a velocidades del viento  $< 1,5$  m/s. Lo anterior, se puede explicar debido al hecho de que al disminuir los vientos la remoción de gases y partículas existentes en los sitios de muestreo es menor, permitiendo un mayor lavado durante las lluvias.



Un efecto similar se pudo observar en el caso de las partículas  $PM_{10}$  ya que los iones que tienen un origen predominante en el aerosol marino, poseen una fuerte correlación negativa con el nivel de precipitación ocurrida durante el muestreo. Este patrón puede ser explicado a partir del hecho de que al aumentar los niveles de precipitación en los meses de mayo a noviembre, en el Gran Área Metropolitana, se genera un descenso cercano al 45% en la velocidad promedio del viento (correlación velocidad del viento versus precipitación = -0,91), con lo cual la concentración de estas especies disminuye al descender la velocidad de las corrientes de aire, responsables del arrastre de aerosol marino. Para los iones de origen antropogénico ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$ ), el comportamiento es inverso debido a que al descender la velocidad de las masas de aire que ingresan al Área Metropolitana, disminuye la capacidad de remover los contaminantes generados en los principales centros urbanos del país.

## BIBLIOGRAFIA

Adamson, I.Y.R., Prieditis, H., Hedgecock, C., Vincent, R., 2000. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicology and Applied Pharmacology* 166, 111–119.

Alastuey, A., Querol, X., Aura Chaves, C.R., Carratala, A., López-Soler, A., 1999. Bulk deposition in rural area located around a large coal-fired power station, northeast Spain. *Environment Pollution* 106, 359–367.

Alfaro, M.R. 1999. Informe Técnico sobre la Calidad del Aire en Costa Rica. Convenio UNA-SwissContact. Costa Rica.

Ames, D.I., Roberts, L.E., Webb, A.H. 1987. An automatic rain gauge for continuous, real time determinations of rainwater chemistry. *Atmospheric Environment*. 21: 1947-1955.

André, F., Jonard, M., Ponette, Q., 2007. Influence of meteorological factors and polluting environment on rain chemistry and wet deposition in a rural area near Chimay, Belgium. *Atmospheric Environment* 41 (2007) 1426–1439

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

Atkinson, B.W., 1981: *Meso-scale Atmospheric Circulations*, London-New York: Academic Press, 495 pp.

Avila, A., Alarcon, M., 1999. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain. *Atmospheric Environment* 33, 1663–1667.

Báez, A.P., García, R.M., Torres, B.M. del C., Padilla, H.G., Belmont, R.D., Amador, O.M., Villalobos-Pietrini, R., 2007. Origin of trace elements and inorganic ions in PM<sub>10</sub> aerosols to the South of Mexico City. *Atmospheric Research* 85, 52–63.

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

- Barnes, I., Bastian, V., Becker, K.H. 1998. Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with dimethyl sulphide. *International Journal of Chemical Kinetics* 20, 415-431.
- Barrie, L.A., Limberg, S. E., Chang, W.H., Ross, H.B., Arimoto, R., Church, T.M. 1987. On the concentration of trace metals in precipitation. *Atmospheric Environment*. 21(5): 1113-1135.
- 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.
- Berglund, J., Elding, L.I. 1995. Manganese-catalyzed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase. *Atmospheric Environment* 29, 1979- 1987.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Liousse, C., Rouil, L., 2004. Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38, 2803–2817.
- Best, A.C., 1950. The size distribution of rain drops. *Quart. Journal Royal Meteorological Society* 76, 16–36.
- Bilos, C., Colombo, J.C., Skorupka, C.N., Rodrigues Presa, M.J., 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution* 111, 149–158.
- Birmili, W., Allen, A., Bary, F., Harrison, R., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science & Technology* 14 (4), 1144–1153.
- Braga, C.F., Teixeira, E.C., Meira, L., Wieganda, F., Yoneama, M.L., Dias, J.F., 2005. Elemental composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in urban environment in South Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1801–1815.
- Brown, P.W., Clifton, J.R., 1988. Mechanism of deterioration in cement-based materials and in lime mortar. *Durability Building Materials* 5, 409-420

Buat-Ménard, P., Morelli, J., Chesselet, R. 1974. Water soluble elements in atmospheric particulate matter over tropical and equatorial Atlantic. *Journal Research Atmosphérique* 8, 661-673.

Camarero, L., Catalan, J., 1993. Chemistry of bulk precipitation in the Central and Eastern Pyrenees, Northeast Spain. *Atmospheric Environment* 27A (1), 83–94.

Campos, M. y Castro, V., 1992: El clima a sotavento de las montañas de Costa Rica. *Tópicos Meteorológicos*, N°2.

Cape, J.N., Leith, I.D., 2003. The contribution of dry deposited ammonia and sulphur dioxide to the composition of precipitation from continuously open gauges. *Atmospheric Environment* 36, 5983–5992.

Chameides, W.L., Davies, D.D. 1982 The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain. *Journal Geophysical Research* 87, 4863-4877.

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<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 31, 3773–3785.

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

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

Codina, B., Lorente, J., 1993. Rain acidity during a storm: results from a simple acid-monitoring device. *Weather* 48, 181–185.

Dahlström, B., 1973. Investigation of Errors in Rainfall Observations. A Continued Study. Reports Nr 34, Department of Meteorology, University of Uppsala, 31 pp.

Dämmgen, U., Küsters, A., 1992. Vergleich von Depositionssammlern der Typen 'Osnabrück' und 'Rotenkamp'. Final report for Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall, Hildesheim. Technical University of Braunschweig, Institut für Geographie, Braunschweig, 37 pp.

Dämmgen, U., Grünhage, L., Küsters, A., Jäger, H.-J., 1994. Response of a grassland ecosystem to air pollutants: II – The chemical climate: fluxes of sedimenting airborne matter. *Environmental Pollution* 85, 35–42.

Dämmgen, U., Grünhage, L., Jäger, H.-J., 1997. Description, assessment and meaning of vertical fluxes of matter within ecotopes: a systematic consideration. *Environmental Pollution* 96, 249–260.

Davies, T.D., Farmer, G., Barthelmie, R.G., 1990. Use of simple daily atmospheric circulation types for the interpretation of precipitation composition at a site (Eskdalemuir) in Scotland, 1978–1984. *Atmospheric Environment* 24A (1), 63–72.

Dawson, G.A., 1978. Ionic composition of rain during sixteen convective showers. *Atmospheric Environment* 12, 1991–1999.

De Leeuw, G., Spokes, L., Jickells, T., Skjoth, C.A., Hertel, O., Vigniti, E., Tamm, S., Schulz, M., Sorensen, L.L., Pedersen, B., Klein, L., Schlunzen, K.H., 2003. Atmospheric nitrogen inputs into the North Sea: effect on productivity. *Continental Shelf Research* 23, 1743–1755

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.

Duce, R. A., Hoffman, G.L. 1976. Atmospheric vanadium transport to the ocean. *Atmospheric Environment* 10, 989-996.

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., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Ménard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 5, 193-254.

Durand, P., Neal, C., Lelong, F., 1992. Anthropogenic and natural contributions to the rainfall chemistry of a mountainous area in the Cevennes National Park (Mont-Lozere, southern France). *Journal of Hydrology* 130, 71–85.

Dusek, U., Frank, G.P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., Andreae, M.O., 2006. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science* 312, 1375–1378.

Einax, J.W., Truckenbrodt, D., Kampe, O., 1998. River Pollution data interpreted by means of chemometric methods. *Microchem. J.* 58, 315-324.

Erismann, J.W., Beier, C., Draaijers, G., Lindberg, S., 1994. Review of deposition monitoring methods. *Tellus* 46B, 79–93.

Erismann, J.W., Draaijers, G.P.J., 1995. Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication. *Studies in Environmental Research* 63, Elsevier, Dordrecht.

Erismann, J.W., Vermeulen, A., Hensen, A., Flechard, C., Dämmgen, U., Fowler, D., Sutton, M., Grünhage, A., Tuovinen, J.-P., 2004. Monitoring and modelling of biosphere/atmosphere exchange of gases and aerosols. *Environmental Pollution* 133 (3), 403–413.

Ezcurra, A., Casado, H., Lacaux, J.P., Garcia, C., 1988. Relationships between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque country. *Atmospheric Environment* 22 (12), 2779–2786.

EURACHEM. Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Tópicos relacionados. 1998; pp 15 - 76.

Fernández Espinosa, A., Ternero Rodríguez, M., Barragandela Rosa, F., Jiménez Sánchez, J., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* 36 (5), 773–780.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N. 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley and Sons. New York.

Flossmann, A.L., Pruppacher, H.R. 1988. A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part II: The uptake, redistribution and deposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles by convective cloud using a two dimensional cloud dynamical model. *Journal Atmospheric Sciences* 45: 1857-1871.

Flues, M., Hamma, P., Lames, M.J.L., Dantas, E.S.K., Fornaro, A., 2002. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 2397–2404.

Gallagher, M., Fontan, J., Wyers, P., Ruijgrok, W., Duyzer, J., Hummelshoj, P., Pilegaard, K., Fowler, D., 1997. Atmospheric particles and their interactions with natural surfaces. In: *Biosphereatmosphere exchange of pollutants and trace substances*. Springer, Berlin, pp. 45–83.

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

Galloway, J.N., Diawu, Z., Jiling, X., Likens, G.E., 1987. Acid rain: China, United States and a remote area. *Science* 236, 1559–1562.

Galpin, J., Held, G., 2002. Analysis of rain quality data from the South African interior. *Environmetrics* 13, 333–346.

Gao, Y., 2002. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay. *Atmospheric Environment* 36, 5783–5794.

Gascoyne, M., Patrick, C.K., 1981. Variation in rainwater chemistry, and its relation to synoptic conditions, at a site in North-West England. *International Journal of Environmental Studies* 17, 209–214.

Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ). 2005. Impacto de la Revisión Técnica Vehicular en Costa Rica. Proyecto Aire Limpio San José. Informe Técnico. 21 pp.

Granat, L., Suksomsankh, K., Simachaya, S., Tabucanon, M., Rodhe, H., 1996. Regional background acidity and chemical composition of precipitation in Thailand. *Atmospheric Environment* 30 (10/11), 1589–1596.

Grosjean, D., Seinfeld, J. 1989. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 23, 1733-1744.

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.

Heintzenberg, J. 1994. The life cycle of the atmospheric aerosols. *Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*. 251-270. Les Editions de Physique, Les Ulis (France).

Helena, B., Pardo, R., Vega, M., Barrado, E., Fernandez, J.M., Fernandez, L., 2000. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial (Pisuerga river, Spain) by principal component analysis. *Water Research* 34, 807–816.

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

Herut, B., Starinsky, A., Katz, D., Rosenfeld, D. 2000. Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel. *Atmospheric Environment* 34, 1281-1292.

Ho K.F., Lee S.C., Chan C.K., Yu J.C., Chow J.C., Yao, X.H. 2003. Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 31–39.



Hoffmann, M.R., Jacob, D.J. 1984. Kinetics and mechanisms of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: an application of nighttime fog water chemistry. 101-172. Acid Precipitations Series 3, Butterworth, Boston.

Hopke P.K., Ito K., Mar T., Christensen W.F., Eatough D.J., Henry R.C., Kim E., Laden F., Lall R., Larson T.V., Liu H., Neas L., Pinto J., Stölzel M., Suh H., Paatero P. and Thurston G.D. 2006. PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275–286.

Hueglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C., Vonmont H. 2005. Chemical characterization of PM 2.5, PM 10 and coarse particles at urban, near city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637-651.

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

Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2002. Compendio de Estadísticas del Gran Área Metropolitana de Costa Rica. Informe Técnico, pp 23-26.

IUPAC Recommendations. *Pure & appl. Chem.* 1995, 67: 1699-1723

Jaeschke, W. 1986. Chemistry of multiphase atmospheric systems. NATO ASI Series. Springer-Verlag.

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.

Junge, C.E. 1963. *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press, New York.

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.

Kaya, G., Tuncel, G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment* 31 (23), 3985–3998.

Khemani, L.T., Momin, G.A., Prakasa Rao, P.S., Safai, P.D., Sing, G., Kappor, R.K. 1989. Spread of acid rain over India. *Atmospheric Environment* 18: 1701-1709.

Kim, G., Scudlark, J.R., Church, T.M., 2000. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment* 34, 3437–3444.

Kitamura, M., Katou, T., Sekiguchi, K., Taguchi, K., Tamaki, M., Oohara, M., Mori, A., Murano, K., Wakamatsu, S., Yamanaka, Y., Okita, T., Hara, H., Acid Precipitation Analysis Group, 1991. pH and its frequency distribution patterns of acid precipitation in Japan. *Nippon Kagaku Kaishi* 6, 913–919 (in Japanese with English abstract).

Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S., Parashar, D.C., 1996. Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmospheric Environment* 30, 4149–4154.

Kurtyka, J.C., 1953. Precipitation measurements study. Report of Investigation Number 20, Illinois State Water Survey Division, Urbana, IL, 178 pp.

Langner, J., Rodhe, H. 1991. A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *Journal Atmospheric Chemistry* 13, 225-264.

Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V., 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 35, 4937–4945.

Le Bolloch, O., Guerzoni, S., 1995. Acid and alkaline deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, central Mediterranean (401N, 81E). *Water, Air, and soil pollution* 85, 2155–2160.

Liancong, L., Boqiang, Q., Yuzhi, S., Longyuan, Y., 2007. Seasonal and regional variations in precipitation chemistry in the Lake Taihu Basin, China. *Atmospheric Environment* 41, 2674–2679.

Lin, C., Chen, S., Huang, K., 2005. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environmental Science & Technology* 39 (21), 8113–8122.

Liss, P.S., Malin, G., Turner, S.M. 1993. Production of DMS by marine phytoplankton. Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate. 1-14. Kluwer Academic Publ., London.

Lodge, J.P. 1955. A study of sea-salt particles over Puerto Rico. *Journal of Meteorology* 12, 493-499.

López J.M., Callén M.S., Murillo R., García T., Navarro M.V., de la Cruz M.T., Mastral A.M. 2005. Levels of selected metals in ambient air PM<sub>10</sub> in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58–67

Luo, W. 2001. Wet deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials. *Atmospheric Environment* 35: 2963-2967.

Marengo, E., Gennaro, M.C., Giacosa, D.; Abrigo, C.; Saini, G., 1995. How chemometrics can helpfully assist in evaluating environmental data Lagoon water. *Anal. Chim. Acta* 317, 53-63.

Meinrat, O., Andreae, Crutzen, Paul, J., 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052–1058.

Mészáros, E. 1993. *Global and Regional Changes in Atmospheric Composition*. Lewis Publications, Boca Raton.

Milford, J., Davidson, C., 1985. The sizes of particulate trace elements in the atmosphere. *Journal of Air Pollution Control Association* 35, 1249–1260.

Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Piresb, M., Fachelc, J. 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in south Brazil. *Atmospheric Environment* 38, 1641-1656.

Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1829–1844.

Miller, J.M., DePena, R., 1972. Contribution of scavenged sulfur dioxide to the sulfate content of rain water. *Journal of Geophysical Research* 77, 5905–5916.

Möller, D. 1995. Sulfate aerosols and their atmospheric precursors. *Aerosol Forcing and Climate*, 73-90. John Wiley and Sons. Toronto.

Monteith, J.L., Unsworth, M., 1973. *Principles of Environmental Physics*. Arnold, London.

Momin, G.A., 1990. The role of alkaline particulates on pH of rain water in India. M.Sc. Thesis, University of Pune, Pune.

Moore, D.J. Mason, B.J. 1954 The concentration, size distribution and production rate of large salt nuclei over the oceans. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 80, 583-590.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2005. Exotic dust incursions into central Spain: implications for legislative controls on atmospheric particulates. *Atmospheric Environment* 39, 6109–6120.

Morgan, J.J., 1982. Factors governing the pH, availability of H<sup>+</sup>, and oxidation capacity of rain. In: Goldberg, E.D. (Ed.). *Atmospheric Chemistry*. Springer, Berlin, pp. 17–40.

Munger, J.W., Eisenrich, S.J., 1983. Continental-scale variations in precipitations chemistry. *Environmental Science and Technology* 17, 32–42.

Nawrot, T., Plusquin, M., Hogervorst, J., Roels, H., Celis, H., Thijs, L., Vangronsveld, J., Van Hecke, E., Staessen, J., 2006. Environmental exposure to cadmium and risk of cancer: a prospective population-based study. *Lancet* 7, 119–126.

Nespor, V., Sevruk, B., Spiess, R., Hertig, J.-A., 1994. Modelling of wind-tunnel measurements of precipitation gauges. *Atmospheric Environment* 28, 1945–1949.

Norman, M., Das, S.N., Pillai, A.G., Granat, L., Rodhe, H., 2001. Influence of air mass trajectories on the chemical composition of precipitation in India. *Atmospheric Environment* 35, 4223–4235.

Novakov, T. 1984. The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry. *Science Total Environment* 36, 1-10.

Okuyama, K., Adachi, M., Kim, T. 1996. Experimental evaluation of ion-induced nucleation in nanometer-sized particles formation from SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> mixture by a-ray radiolysis. *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, 42-45. Pergamon Press, Oxford, New York.

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

Pacyna, J.M., 1986. In: Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (Eds.), *Toxic Metals in the Atmosphere*. Wiley, New York.

Pacyna, J.M., 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. In: Harrison, R.M., van Grieken, R.E. (Eds.), *Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, vol. 5. Wiley, Chichester, UK, pp. 385–423.

Palen, E.J., Allen, D.T., Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C. 1992. Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photo-oxidation of isoprene and β-pinene. *Atmospheric Environment* 26A, 1239-1251.

Pankow, J.F. 1994. An absorption model of the gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28, 189-193.

Parashar, D.C., Granat, L., Kulshrestha, U.C., Pillai, A.G., Naik, M.S., Momin, G.A., Prakasa Rao, P.S., Safai, P.D., Khemani, L., Naqvi, S.W.A., Narcerkar, P.V., Thapa, K.B., Rodhe, H., 1996. Chemical composition of precipitation in India and Nepal—a preliminary report on an Indo-Swedish project on atmospheric chemistry. Report CM-90, IMI, Stockholm University, Sweden, pp. 1–27.

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

Penkett, S.A. 1972. Oxidation of SO<sub>2</sub> and other atmospheric gases by ozone in aqueous solution. *Nature* 240, 105-106.

Penkett, S.A., Jones, B.M., Brice, K.A. 1979. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment* 13, 323 - 337.

Pio, C.A., Salgueiro, M.L., Nunes, T.V., 1991. Seasonal and airmass trajectory effects on rainwater quality at the South-Western European border. *Atmospheric Environment* 25A (10), 2259–2266.

Qian, Y., Fu, C.B., Wang, S.Y., 1999. Mineral dust and climate change. *Advance in Earth Science* 14 (4), 391–394 (in Chinese with English abstract).

Querol, X., Alastuey, A., Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113–3125.

Quintero, S.L., Sousa da Silva, C.R., Arbilla, G., Escaleira, V., 2004. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. *Atmospheric Environment* 38, 321–331.

Rasmussen, K.R., Halgreen, C., 1978. Some Errors in Precipitation Measurements. *Nordic Hydrology* 9, 145–160.

Refinadora Costarricense de Petróleo, 2007. Informes de control de calidad de los combustibles que se expenden en Costa Rica. Informe Técnico.

Richards, R.J., 1997. Small particles, big problems. *Biologist* 44, 249–251.

Rodda, J.C., Smith, S.W., 1986. The significance of the systematic error in rainfall measurement for assessing wet deposition. *Atmospheric Environment* 20, 1059–1064.

Rodríguez, S., Herrera, J. 2004. Calidad del aire en la capital entre 1993 y 2003. *Revista Ambientales* 27, 53-58.

Salmon, G.A. 1994. Chemical reactions in cloud droplets. Physico-chemical behavior of Atmospheric Pollutants. European Commission Report (EUR 15609/2 EN), 854-863.

Samara, C., Tsitouridou, R., Balafoutis, C., 1992. Chemical composition of rain in Thessaloniki, Greece, in relation to meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 26B (3), 359–367.

Savoie, D.L., Prospero, J.M. 1982 Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters* 9, 1207-1210.

Schaumann, F., Born, P., Herbrich, A., Knoch, J., Pitz, M., Schins, R., Luettig, B., Hohlfeld, J., Heinrich, J., Krug, N., 2004. Metal-rich ambient particles (particulate matter 2.5) cause airway inflammation in healthy subjects. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 170, 898–903.

Schwartz, J., Meas, L.M., 2000. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology* 11, 6–10.

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

Seto, S., Oohara, M., Ikeda, Y., 2000. Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan. *Atmospheric Environment* 34, 621–628.

Sevruk, B., Hamon, W.R., 1984. International comparison of national precipitation gauges with a reference pit gauge. WMO Instruments and Observing Methods Rep. No. 17. World Meteorological Organization, Genève.

Sevruk, B., Klemm, S., 1989. Instruments and Observing Methods. Report 39. Catalogue of National Precipitation Gauges. World Meteorological Organization, Genève.

Sevruk, B., Hertig, J.-A., Tettamanti, R., 1994. The effect of orifice rim thickness on the wind speed above precipitation gauges. *Atmospheric Environment* 28, 1939–1944.

Simpson, D., Fagerli, H., Jonson, J.E., Tsyro, S., Wind, P., Tuovinen, J.-P., 2003. Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe—Part I. Unified EMEP Model description. EMEP Status Report 1/2003. Meteorological Synthesizing Centre—West, Oslo.

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

Stockwell, W.R., Middleton, R.P., Chang, J.S., Tang, X. 1995. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal Geophysical Research*. 95: 16343-16367.

Su, W.Y., Chen, C.H., 1997. The effects of aerosol optical absorption characteristics on lower atmospheric heating rates. *Plateau Meteorology* 16 (4), 353–358.

Takahashi, T. 1976. Warm rain, giant nuclei and chemical balance in a numerical model. *Atmospheric Science* 33: 269-286.

Takeda, T., Kuba, M. 1982. Numerical study of the effect of CCN on the size distribution of cloud droplets: Part 1. Cloud droplets in the stage of condensation growth. *Meteorol. Soc.* 60: 978-993.

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

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

Tranter, M., Davies, T.D., Abrahams, P.W., Blackwood, I., Brimblecombe, P., Vincent, C.E., 1987. Spatial variability in the chemical composition of snowcover in a small, remote, Scottish catchment. *Atmospheric Environment* 21, 853–862.

Tucker, M.E. 1991. *Sedimentary petrology*. Backwell Science. 260 pp.

Tuncel, S.G., Ungor, S. 1996. Rain water chemistry in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment* 30: 2721-2727.



Twomey, S. 1977. The influence of pollution on the shortwave albedo of cloud. *Atmospheric Science* 34: 1149-1152.

US Environmental Protection Agency. Air quality for particulate matter and sulfur oxides. Research Triangle Park , NC: Office of Health and Environmental Assessment ; EPA report no. EPA-600/8-82-029aF-cF. 3v. 1982

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.

US Environmental Protection Agency, (USEPA), 2000. Air quality for particulate matter and sulfur oxides. Research Triangle Park , NC: Office of Health and Environmental Assessment ; EPA report no. EPA-600/8-82-029aF-cF. 3v.

Utsunomiya, S., Jensen, K., Keeler, G., Ewing, R., 2004. Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere. *Environmental Science & Technology* 38, 2289–2297.

Valenta, P. Nguyen, V.D., Nornberg, H.W. 1986. Acid and heavy metal pollution by wet deposition. *Science of the Total Environment* 55: 311-320.

Valiela, I., Teal, J.M., Volkman, S., Shafer, D., Carpenter, E.J., 1978. Nutrient and particulate fluxes in a marsh ecosystem: tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater. *Limnology and Oceanography* 23 (4), 798–812.

Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., Deban, L., 1998. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research* 32, 3581–3592.

Voncina, D.B., Dobcnik, D., Novic, M., Zupan, J., 2002. Chemometric characterization of the quality of river water. *Analytica Chimica Acta* 462, 87–100.

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

- Warneck, P. 1991. Chemical Reactions in clouds. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 340, 585-590.
- Watson J.G., Zhu T., Chow J.C., Engelbrecht J., Fujita E.M. and Wilson W.E. (2002) Receptor Modeling Application Framework for Particle Source Apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1136.
- Wayne, R.P. 1994. *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford
- Whitby, K.T. 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* 12, 135-159.
- WMO – World Meteorological Organization, 1992. Chemical analysis of precipitation for GAW: laboratory analytical methods and sample collection standards. *Global Atmosphere Watch. Internal Document, WMO/TTD-NO 550*. WMO, Geneva.
- Willison, M.J., Clarke, A.G., Zeki, E.M. 1985. Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration and composition at urban and rural sites in northern England, *Atmospheric Environment* 19, 1081-1089.
- 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.
- Xiao, H., Liu, C., 2004. Chemical characteristics of water soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003. *Atmospheric Environment* 38, 6297–6306.
- Xu, P.Z., Qin, B.Q., 2005. Water quantity and pollutant fluxes of the surrounding rivers of Lake Taihu during the hydrological year of 2001–2002. *Journal of Lake Sciences* 17 (3), 213–218.
- Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002. The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment* 36, 4223–4234.
- Yatkin S., Bayram A. 2007. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City. *Atmospheric Research* 85, 126–139.

Zárate, H. Eladio, 1977. Principales sistemas de vientos que afectan a Costa Rica y sus relaciones con la precipitación. Tesis de grado. Escuela de Física. Universidad de Costa Rica.

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.

## ANEXO I

### Registro de Datos para el análisis de la concentración de partículas de partículas PM<sub>10</sub>

I. Información de la etapa de acondicionamiento del filtro antes del muestreo:

Fecha de entrada del filtro a la desecadora		Temperatura mínima
Hora de entrada del filtro a la desecadora		
Nombre del responsable del ingreso del filtro		Temperatura máxima
Fecha de salida del filtro de la desecadora		
Hora de salida del filtro de la desecadora		Humedad máxima
Nombre del responsable del retiro del filtro		

II. Código asignado al filtro: \_\_\_\_\_ Tipo de filtro: \_\_\_Fibra de vidrio \_\_\_ Cuarzo

III. Nombre del muestreador: \_\_\_\_\_

IV. Información del muestreo:

Fecha y hora de Inicio	Lectura Inicial del Timer	Lectura Lado Izquierdo Manómetro	Lectura Lado Derecho Manómetro	Temperatura Inicial /°C	Presión Atmosférica Inicial/mm de Hg	Código del Equipo utilizado
Fecha y hora de Finalización	Lectura Final del Timer	Lectura Lado Izquierdo Manómetro	Lectura Lado Derecho Manómetro	Temperatura Final /°C	Presión Atmosférica Final/mm de Hg	Código del Manómetro utilizado

V. Información de la etapa de acondicionamiento del filtro después del muestreo:

Fecha de entrada del filtro a la desecadora		Temperatura mínima
Hora de entrada del filtro a la desecadora		
Nombre del responsable del ingreso del filtro		Temperatura máxima
Fecha de salida del filtro de la desecadora		
Hora de salida del filtro de la desecadora		Humedad máxima
Nombre del responsable del retiro del filtro		

VI. Registro de masa del filtro:

Masa Inicial/g	
Masa Final/g	

**ANEXO II****Registro de Datos para el análisis de muestras de precipitación total**

Nombre del Analista: \_\_\_\_\_

Fecha y hora de inicio del muestreo: \_\_\_\_\_

Fecha y hora de finalización del muestreo: \_\_\_\_\_

Código del sitio de muestreo: \_\_\_\_\_

Identificación de la muestra: \_\_\_\_\_

Fecha y hora de ingreso de la muestra al laboratorio: \_\_\_\_\_

pH ( $\pm 0,04$ )	Conductividad ( $\pm 0,05 \mu\text{S/cm}$ )	Volumen de precipitado colectado /mm

## ANEXO III

Resultados de los análisis químicos de las muestras de Partículas PM<sub>10</sub>

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de iones inorgánicos y metales, para cada una de las muestras de partículas PM<sub>10</sub> colectadas en cada uno de los sitios de muestreo:

**Cuadro 1. Concentración de iones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, 2007-2008.**

Fecha	PM <sub>10</sub> ( $\pm 5$ )	F <sup>-</sup> ( $\pm 0,01$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\pm 0,09$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\pm 0,03$ )	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ( $\pm 0,06$ )	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ( $\pm 0,09$ )	Na <sup>+</sup> ( $\pm 0,07$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\pm 0,04$ )	K <sup>+</sup> ( $\pm 0,06$ )	Mg <sup>+2</sup> ( $\pm 0,05$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\pm 0,07$ )
10/01/2007	20	0,09	1,89	0,19	1,46	3,01	1,76	0,07	0,08	0,13	0,35
12/01/2007	20	0,14	2,57	0,23	2,18	3,51	1,09	0,02	0,15	0,16	0,48
15/01/2007	16	0,28	2,40	0,12	1,86	2,79	1,60	nd	0,95	0,15	0,31
17/01/2007	23	0,12	1,68	0,08	1,68	2,02	1,47	nd	nd	0,11	0,38
19/01/2007	28	0,17	3,30	0,27	2,17	3,61	2,84	0,24	0,27	0,29	0,65
22/01/2007	23	0,14	1,63	0,26	2,15	4,31	2,17	0,39	0,24	0,21	0,63
24/01/2007	21	0,14	1,21	0,17	2,54	2,54	1,37	nd	0,05	0,12	0,59
26/01/2007	22	0,13	2,02	0,34	3,13	4,49	2,50	0,62	0,22	0,19	0,61
29/01/2007	17	0,10	0,70	0,08	nd	1,34	nd	nd	nd	0,03	0,24
31/01/2007	32	0,15	2,66	0,45	nd	4,29	2,17	nd	0,21	0,17	0,97
01/02/2007	29	0,13	1,56	0,30	nd	4,04	1,08	nd	0,22	0,10	0,66
05/02/2007	32	0,16	3,98	0,43	nd	4,02	2,88	nd	0,38	0,34	0,91
07/02/2007	30	0,11	2,40	0,33	nd	3,18	2,22	nd	0,34	0,25	0,61
08/02/2007	28	0,15	2,02	0,25	nd	3,77	1,23	nd	0,24	0,12	0,67
12/02/2007	33	0,14	1,80	0,28	nd	4,25	1,30	nd	1,78	0,09	0,52
14/02/2007	50	0,14	1,18	0,52	nd	7,53	2,23	0,81	0,62	0,17	1,19
15/02/2007	42	0,25	1,76	0,56	nd	7,53	2,02	0,30	0,50	0,21	1,35
19/02/2007	30	0,16	1,39	0,11	nd	2,00	0,28	nd	0,06	0,09	0,70
21/02/2007	33	0,17	3,02	0,32	nd	5,68	2,15	0,14	0,43	0,15	0,65
22/02/2007	30	0,14	2,96	0,21	nd	3,37	1,54	nd	0,17	0,14	0,48
26/02/2007	41	0,14	2,44	0,55	nd	5,46	3,21	0,28	0,58	0,25	1,03
28/02/2007	39	0,12	2,25	0,37	nd	5,00	2,38	0,08	0,41	0,20	0,76
01/03/2007	41	0,11	2,54	0,44	nd	5,65	2,37	0,08	0,42	0,23	0,75
05/03/2007	63	0,11	3,76	0,33	nd	3,10	2,18	nd	0,21	0,25	0,78
07/03/2007	44	0,11	2,29	0,28	nd	3,25	1,28	nd	0,17	0,14	0,50
08/03/2007	47	0,16	3,28	0,45	nd	4,50	2,41	nd	0,36	0,18	0,69
12/03/2007	47	0,15	3,60	0,47	nd	4,10	2,17	nd	0,34	0,20	0,67
14/03/2007	55	0,18	3,56	0,47	nd	5,57	2,22	0,05	0,41	0,28	0,90
15/03/2007	54	0,16	1,90	0,40	1,74	5,51	0,97	0,72	0,36	0,29	1,35

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
19/03/2007	39	0,19	2,58	0,27	nd	3,09	0,88	nd	0,18	0,11	0,48
21/03/2007	60	0,16	2,66	0,22	nd	2,79	1,47	nd	0,25	0,13	0,58
22/03/2007	54	0,14	2,99	0,34	nd	3,71	0,93	nd	0,18	0,12	0,53
26/03/2007	39	0,12	1,33	0,21	nd	3,39	0,73	nd	0,10	0,09	0,49
28/03/2007	44	0,13	0,91	0,21	nd	3,91	0,56	nd	0,17	0,09	0,58
29/03/2007	57	0,15	1,09	0,23	nd	2,99	0,07	nd	0,32	0,07	0,55
09/04/2007	40	0,15	1,13	0,30	nd	5,34	0,97	nd	0,29	0,10	0,73
11/04/2007	41	0,13	1,23	0,35	nd	5,86	1,47	0,12	0,52	0,13	0,86
12/04/2007	46	0,11	0,98	0,35	nd	9,00	2,03	1,10	0,65	0,13	0,94
17/04/2007	46	0,14	1,51	0,35	nd	5,03	1,82	0,11	0,38	0,14	0,74
19/04/2007	74	0,18	0,80	0,57	nd	7,02	2,18	0,35	0,64	0,18	1,26
23/04/2007	79	0,17	0,95	0,35	nd	7,76	1,84	0,30	0,56	0,16	1,14
25/04/2007	60	0,18	1,79	0,53	nd	8,39	2,19	0,38	0,55	0,16	1,09
26/04/2007	47	0,14	2,06	0,51	nd	6,95	2,22	0,25	0,56	0,14	0,85
30/04/2007	30	0,12	1,41	0,38	nd	5,57	2,04	0,16	0,47	0,24	1,16
02/05/2007	33	0,13	1,03	0,27	nd	3,37	0,61	nd	0,30	0,10	0,54
03/05/2007	46	0,12	0,49	0,27	0,19	4,28	nd	0,89	0,41	0,12	0,92
07/05/2007	36	0,17	0,31	0,20	nd	3,50	nd	0,91	0,31	0,08	0,72
09/05/2007	42	0,17	1,34	0,59	nd	12,36	3,11	0,45	0,90	0,43	3,21
14/05/2007	44	0,12	0,91	0,21	nd	3,22	0,34	nd	0,19	0,06	0,40
16/05/2007	39	0,10	1,03	0,25	nd	4,12	1,19	nd	0,29	0,10	0,59
17/05/2007	39	0,08	0,38	0,22	0,52	3,37	nd	0,27	0,23	0,14	0,76
21/05/2007	36	0,14	0,87	0,26	0,09	3,46	0,51	0,01	0,35	0,04	0,24
23/05/2007	47	0,14	0,93	0,38	nd	6,26	1,32	0,16	0,51	0,14	0,82
24/05/2007	37	0,05	0,34	0,23	0,09	3,72	nd	1,12	0,60	0,12	0,79
28/05/2007	78	0,09	0,59	0,57	1,32	9,67	1,27	3,09	0,86	0,23	1,46
30/05/2007	46	0,15	1,00	0,42	nd	6,19	0,42	1,80	0,17	0,09	0,46
31/05/2007	67	0,14	0,95	0,23	nd	4,85	1,08	0,18	0,36	0,09	0,39
04/06/2007	54	0,11	0,89	0,32	nd	5,32	0,72	0,06	0,39	0,13	0,60
06/06/2007	52	0,06	0,48	0,28	1,55	4,29	1,07	0,86	0,47	0,12	0,69
07/06/2007	49	0,15	1,04	0,36	nd	5,42	0,87	0,48	0,33	0,09	0,66
11/06/2007	43	0,15	0,63	0,30	nd	6,05	1,37	0,27	0,43	0,08	0,63
13/06/2007	54	0,11	0,67	0,24	nd	3,04	0,90	0,04	0,30	0,05	0,31
14/06/2007	36	0,27	0,70	0,32	1,31	4,87	1,28	0,88	0,67	0,11	0,79
18/06/2007	33	nd	1,29	0,23	1,03	3,12	1,65	0,34	0,72	0,14	0,48
20/06/2007	42	0,09	1,10	0,19	nd	2,69	0,72	0,02	0,09	0,09	0,43
21/06/2007	32	0,07	0,63	0,22	nd	3,59	0,76	nd	0,21	0,11	0,45
25/06/2007	29	0,12	1,77	0,20	nd	2,95	1,06	nd	0,26	0,09	0,40
27/06/2007	37	0,12	0,62	0,30	2,08	3,90	1,35	0,26	0,25	0,13	0,56

<b>Fecha</b>	<b>PM<sub>10</sub></b> (± 5)	<b>F<sup>-</sup></b> (±0,01)	<b>Cl<sup>-</sup></b> (± 0,09)	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (± 0,03)	<b>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup></b> (± 0,06)	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b> (±0,09)	<b>Na<sup>+</sup></b> (±0,07)	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> (±0,04)	<b>K<sup>+</sup></b> (±0,06)	<b>Mg<sup>+2</sup></b> (±0,05)	<b>Ca<sup>2+</sup></b> (±0,07)
28/06/2007	43	0,11	0,96	0,24	nd	4,29	0,69	0,06	0,35	0,08	0,50
02/07/2007	36	0,12	2,85	0,25	nd	3,89	1,76	nd	0,34	0,11	0,37
04/07/2007	56	0,12	2,12	0,18	nd	2,98	1,46	nd	0,35	0,07	0,38
05/07/2007	31	0,08	0,87	0,15	1,75	2,38	0,82	0,17	0,02	0,06	0,25
09/07/2007	28	0,09	0,27	0,13	1,17	2,23	0,95	0,11	nd	0,05	0,18
11/07/2007	37	0,17	1,72	0,18	nd	2,60	0,43	nd	0,12	0,02	0,08
12/07/2007	45	0,18	1,69	0,17	nd	2,77	0,65	nd	1,00	0,02	0,16
16/07/2007	82	0,16	3,91	0,39	nd	4,89	3,24	0,13	0,60	0,31	1,50
18/07/2007	84	0,09	0,81	0,21	nd	4,33	nd	0,95	0,22	0,07	0,56
19/07/2007	66	0,11	2,05	0,28	nd	4,41	1,57	0,21	0,41	0,12	0,73
23/07/2007	50	nd	1,12	0,11	nd	2,35	0,78	nd	0,31	0,03	0,32
25/07/2007	46	nd	0,78	0,14	nd	2,65	1,18	0,01	0,41	0,04	0,39
26/07/2007	62	nd	0,50	0,25	nd	4,64	1,16	1,40	0,11	0,08	0,63
06/08/2007	50	nd	0,37	0,98	nd	4,68	0,01	0,83	0,18	0,11	0,95
08/08/2007	45	nd	1,78	0,21	nd	2,79	1,07	0,14	0,35	0,04	0,31
09/08/2007	55	nd	1,80	0,19	nd	5,69	nd	1,53	4,47	0,08	0,47
13/08/2007	52	nd	1,55	0,31	nd	7,78	1,84	0,57	0,95	0,04	0,42
15/08/2007	46	nd	0,35	0,17	nd	4,05	1,09	nd	0,35	0,04	0,35
16/08/2007	45	nd	1,35	0,17	nd	4,17	1,09	nd	0,35	0,04	0,35
21/08/2007	47	nd	0,44	0,21	nd	3,70	nd	0,66	0,70	0,06	0,59
23/08/2007	44	nd	1,59	0,45	nd	6,69	1,87	0,58	0,55	0,06	0,67
27/08/2007	37	nd	1,14	0,21	nd	2,49	1,38	0,22	0,45	0,05	0,32
29/08/2007	39	nd	0,91	0,22	nd	3,10	1,45	0,15	0,48	0,04	0,43
30/08/2007	30	nd	0,75	0,42	nd	1,30	nd	1,14	1,13	0,03	0,32
03/09/2007	40	nd	0,28	0,17	nd	1,86	nd	0,30	0,22	0,03	0,28
05/09/2007	44	nd	1,95	0,23	nd	6,10	1,09	0,01	0,38	0,10	0,94
06/09/2007	41	nd	1,36	0,26	nd	4,05	0,77	0,04	0,37	0,06	0,65
10/09/2007	33	nd	0,90	0,46	nd	8,00	1,49	0,21	0,55	0,05	0,42
12/09/2007	44	nd	0,65	0,29	0,57	5,27	nd	0,66	0,19	0,07	0,66
13/09/2007	52	nd	0,85	0,27	nd	5,67	1,45	nd	0,48	0,12	0,68
17/09/2007	37	nd	0,14	0,52	0,27	8,07	1,60	0,17	0,47	0,12	0,63
19/09/2007	45	nd	0,91	0,89	nd	11,17	1,34	nd	0,45	0,14	1,64
24/09/2007	75	nd	0,34	0,18	0,46	3,65	nd	0,52	0,33	0,13	0,91
26/09/2007	68	nd	0,45	0,25	0,96	6,54	nd	1,19	0,29	0,20	1,59
27/09/2007	50	0,47	0,53	0,18	nd	7,44	1,42	0,12	0,44	0,14	0,89
01/10/2007	54	nd	1,00	0,38	nd	9,14	1,47	0,26	0,68	0,14	0,86
03/10/2007	55	nd	0,43	0,23	1,31	4,50	nd	0,80	0,34	0,15	1,22
04/10/2007	61	nd	0,62	0,31	nd	6,08	1,39	nd	0,44	0,10	0,94
08/10/2007	30	0,19	1,21	0,25	nd	6,43	0,76	0,10	0,43	0,06	0,35



Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
10/10/2007	29	0,20	1,27	0,21	nd	5,68	0,81	nd	0,32	0,05	0,30
11/10/2007	34	0,05	0,76	0,26	0,76	3,40	nd	0,45	0,24	0,06	0,56
16/10/2007	39	0,04	0,42	0,28	0,52	4,81	nd	1,60	0,35	0,08	0,68
18/10/2007	40	0,14	0,87	0,25	nd	5,33	1,36	0,04	0,46	0,08	0,57
22/10/2007	28	0,15	0,77	0,14	0,17	4,28	0,35	nd	0,25	0,06	0,29
24/10/2007	49	0,24	1,77	0,55	nd	10,77	1,74	0,51	0,62	0,16	0,89
25/10/2007	41	0,07	0,49	0,22	0,72	3,81	nd	0,87	0,24	0,12	0,66
29/10/2007	84	0,09	0,30	0,34	0,54	7,88	nd	0,92	0,43	0,18	2,80
31/10/2007	44	0,25	1,00	0,34	nd	10,55	1,84	0,62	0,46	0,14	0,89
01/11/2007	48	0,25	1,40	0,45	nd	10,24	1,87	1,17	0,81	0,14	0,89
05/11/2007	33	0,15	0,86	0,55	nd	4,59	5,80	0,34	1,20	0,10	0,78
07/11/2007	13	0,06	0,254	0,15	nd	1,26	0,80	0,72	0,80	0,15	0,42
08/11/2007	19	0,08	0,89	0,37	nd	4,52	5,10	0,55	1,40	0,08	0,27
12/11/2007	43	0,11	1,7	0,28	nd	5,98	4,80	0,37	1,30	0,22	0,52
14/11/2007	38	0,15	2,1	0,2	nd	3,76	5,80	0,29	1,40	0,34	0,64
15/11/2007	30	nd	1,4	0,12	nd	2,77	2,00	nd	0,90	0,17	0,72
19/11/2007	61	0,05	1	0,18	nd	4,07	1,80	0,2	0,80	0,25	0,58
21/11/2007	58	0,17	1,74	0,17	nd	7,86	6,20	0,15	1,80	0,21	0,60
22/11/2007	49	0,16	2,41	0,2	nd	7,81	7,20	0,42	1,15	0,18	0,42
26/11/2007	110	0,14	2,08	0,32	nd	3,86	6,10	nd	2,04	0,52	0,34
28/11/2007	88	0,13	4,36	0,53	nd	3,58	6,10	nd	1,30	0,55	0,34
29/11/2007	98	0,14	2,12	0,44	nd	8,62	4,70	nd	1,90	0,37	0,29
06/12/2007	54	0,11	1,98	0,27	nd	3,61	5,20	0,32	2,30	0,26	0,28
21/01/2008	28	0,1	3,69	1,4	nd	2,98	7,60	0,17	1,10	0,06	0,32
23/01/2008	24	0,12	3,88	1,41	nd	3,27	6,00	0,44	1,10	0,07	0,44
24/01/2008	12	nd	0,87	0,59	nd	1,13	1,20	0,56	0,30	0,07	0,27
28/01/2008	22	nd	1,35	1,38	nd	3,27	1,90	0,25	0,40	0,19	0,33
30/01/2008	27	0,12	1,8	1,58	nd	6,03	4,60	nd	0,90	0,03	0,41
31/01/2008	25	0,12	1,97	1,26	nd	5,19	4,60	0,41	0,80	0,06	0,3
04/02/2008	27	nd	2,28	1,27	nd	5,31	5,10	0,59	1,00	0,12	0,48
06/02/2008	31	nd	1,48	1,48	0,1	6,48	2,40	0,63	0,40	0,26	0,52
07/02/2008	31	0,09	3,62	1,59	nd	6,53	6,80	0,71	1,10	0,18	0,4
11/02/2008	20	0,1	3,6	0,88	nd	2,45	5,60	0,45	0,70	0,14	0,35
13/02/2008	21	0,12	3,38	1,16	nd	3,26	5,80	0,21	1,00	0,12	0,42
14/02/2008	24	nd	2,4	1,36	0,14	2,28	2,50	0,94	0,30	0,2	0,28
18/02/2008	24	nd	1,12	1,35	nd	4,69	1,90	0,88	0,40	0,18	0,39
20/02/2008	21	0,13	3,47	1,26	nd	2,85	5,00	0,72	0,80	0,12	0,46
21/02/2008	24	0,07	2,36	1,13	nd	2,88	6,05	0,55	1,00	0,05	0,41
25/02/2008	21	0,11	3,98	1,19	nd	3,68	5,71	0,78	0,98	0,04	0,31

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
27/02/2008	22	nd	0,58	1,58	nd	3,81	1,61	0,96	0,33	0,19	0,43
28/02/2008	36	0,13	2,94	1,64	nd	3,7	6,17	1,07	1,29	0,05	0,36
03/03/2008	34	0,12	3,41	2,06	nd	8,2	8,23	0,45	1,18	0,07	0,58
05/03/2008	34	0,08	3,14	2,02	nd	7,63	9,1	0,63	1,33	0,04	0,65
06/03/2008	35	0,15	2,87	2,47	nd	8,24	9,95	0,76	1,47	0,06	0,72
13/03/2008	30	0,09	0,72	1,63	0,8	6,67	1,67	0,34	0,26	0,13	0,51
24/03/2008	27	0,13	2,62	1,66	nd	6,58	5,31	0,91	0,87	0,04	0,61
26/03/2008	24	0,13	2,81	1,59	nd	2,99	3,45	0,32	0,67	0,1	0,57
27/03/2008	22	0,11	1,4	1,39	1,14	8,37	2,75	0,45	0,49	0,25	0,34
31/03/2008	28	0,16	6,48	1,58	nd	4,89	10,9	0,69	1,24	0,04	0,89
02/04/2008	29	0,22	3,7	1,66	nd	8,96	4,52	0,72	0,98	0,03	0,55
03/04/2008	30	0,62	2,38	1,72	nd	3,77	3,14	0,61	0,39	0,09	0,34
15/04/2008	42	0,12	2,34	0,89	nd	3,28	3,59	0,56	0,9	0,05	0,76
10/04/2008	31	0,2	2,31	0,65	nd	2,62	4,03	0,74	1,09	0,04	0,88
21/04/2008	20	0,12	2,53	1,16	nd	8,26	4,27	0,31	1,13	0,05	0,68
23/04/2008	37	0,09	0,76	1,33	1,54	9,75	2,34	0,49	1,11	0,23	0,62
24/04/2008	35	0,12	0,78	1,48	1,29	8,69	2,27	0,27	0,84	0,2	0,83
28/04/2008	34	0,1	0,79	1,8	1,37	8,65	2,96	0,47	0,77	0,03	0,38
29/04/2008	36	0,14	2,22	1,32	nd	5,96	3,45	0,25	0,84	0,07	0,45
05/05/2008	36	0,13	2,1	2,12	nd	5,72	5,17	0,36	1,05	0,05	0,57
07/05/2008	29	0,15	2,74	1,39	nd	3,55	2,78	0,44	0,96	0,1	0,68
08/05/2008	28	0,13	2,19	2,96	nd	7,77	4,76	0,3	1,12	0,04	0,77
12/05/2008	44	0,16	3,41	2,27	nd	8,09	4,32	0,59	0,81	0,06	0,52
14/05/2008	44	0,08	0,87	1,26	1,13	7,06	5,67	0,67	0,93	0,07	0,44
15/05/2008	36	0,12	0,91	2,65	1,3	4,68	6,1	0,9	0,79	0,08	0,81
19/05/2008	47	0,1	1,34	1,3	nd	2,31	3,85	0,69	0,66	0,05	0,73
21/05/2008	34	0,18	2,18	1,18	nd	2,51	2,4	0,37	1,04	0,1	0,61
22/05/2008	33	0,11	0,56	1,21	0,7	2,86	3,08	0,45	1,12	0,09	0,75
26/05/2008	29	0,14	1,8	1,1	1,3	6,76	2,8	0,96	0,95	0,13	0,53
28/05/2008	26	0,16	2,3	1,25	nd	5,4	3,05	0,88	1,08	0,16	0,92

nd: no detectable

**Cuadro 2. Concentración de iones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) presentes en las partículas  $\text{PM}_{10}$  colectadas en JE-SJ, 2007-2008.**

Fecha	$\text{PM}_{10}$ ( $\pm 5$ )	$\text{F}^-$ ( $\pm 0,01$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\pm 0,03$ )	$\text{PO}_4^{-3}$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{Na}^+$ ( $\pm 0,07$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\pm 0,04$ )	$\text{K}^+$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{Mg}^{+2}$ ( $\pm 0,05$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\pm 0,07$ )
10/01/2007	17	0,05	1,06	0,11	0,61	1,63	1,35	nd	nd	0,10	0,19
12/01/2007	17	0,08	1,35	0,14	1,26	2,17	0,62	0,11	0,04	0,09	0,28
15/01/2007	17	0,06	1,18	0,07	1,12	1,51	0,89	0,01	nd	0,06	0,16
17/01/2007	19	0,08	0,94	0,06	1,03	1,33	0,84	0,02	0,02	0,07	0,21
19/01/2007	27	0,08	2,28	0,19	1,75	2,35	1,23	0,25	0,29	0,18	0,37
22/01/2007	22	0,06	0,91	0,15	1,18	2,59	1,11	0,20	0,13	0,09	0,30
24/01/2007	21	0,11	0,83	0,13	1,82	1,76	0,95	0,03	0,03	0,09	0,44
26/01/2007	19	0,09	1,02	0,17	1,04	2,63	1,22	0,32	0,04	0,10	0,39
29/01/2007	18	0,08	0,63	0,06	nd	1,02	nd	nd	nd	0,04	0,06
31/01/2007	28	0,08	1,41	0,24	nd	2,57	1,15	nd	0,20	0,10	0,52
01/02/2007	28	0,08	0,88	0,16	nd	2,87	0,73	0,02	0,18	0,06	0,60
05/02/2007	32	0,13	2,79	0,43	nd	2,76	1,97	0,01	0,28	0,18	0,47
07/02/2007	37	0,08	2,07	0,28	nd	2,79	1,47	nd	0,25	0,17	0,48
08/02/2007	30	0,08	1,41	0,20	0,05	2,51	0,80	nd	0,14	0,10	0,32
12/02/2007	32	0,08	1,18	0,18	nd	3,08	0,83	nd	0,17	0,09	0,46
14/02/2007	48	0,11	1,02	0,43	nd	6,75	1,64	0,55	0,47	0,12	0,78
15/02/2007	45	0,07	0,81	0,30	nd	3,91	1,37	0,20	0,32	0,11	0,82
19/02/2007	26	0,11	1,00	0,09	nd	1,42	0,07	nd	0,07	0,05	0,29
21/02/2007	31	0,10	1,70	0,19	nd	3,28	1,50	0,09	0,29	0,09	0,49
22/02/2007	31	0,08	2,19	0,33	nd	4,15	1,00	nd	0,12	0,09	0,33
26/02/2007	43	0,11	1,43	0,36	nd	3,65	0,80	nd	nd	nd	0,22
28/02/2007	38	0,08	1,40	0,24	nd	3,31	1,42	0,07	0,26	0,12	0,46
01/03/2007	42	0,07	1,80	0,33	0,15	3,88	1,70	0,14	0,35	0,16	0,63
05/03/2007	38	0,07	2,41	0,20	nd	1,95	1,26	nd	0,16	0,19	0,59
07/03/2007	28	0,06	1,22	0,15	nd	1,74	0,79	nd	0,09	0,11	0,35
08/03/2007	35	0,10	2,17	0,33	nd	3,03	1,42	nd	0,20	0,13	0,53
12/03/2007	40	0,08	2,18	0,29	nd	2,54	1,30	nd	0,21	0,15	0,51
14/03/2007	45	0,09	2,09	0,30	nd	3,14	1,56	0,14	0,31	0,17	0,58
15/03/2007	35	0,10	1,57	0,27	nd	3,42	1,12	nd	0,25	0,15	0,54
19/03/2007	29	0,11	1,43	0,17	0,44	2,38	0,45	nd	0,10	0,06	0,31
21/03/2007	41	0,11	2,04	0,17	nd	2,33	0,78	nd	0,15	0,13	0,64
22/03/2007	32	0,10	1,79	0,20	nd	2,35	0,90	nd	0,16	0,10	0,51
26/03/2007	30	0,08	1,36	0,18	nd	2,31	0,38	nd	0,07	0,09	0,50
28/03/2007	31	0,07	1,50	0,22	nd	2,43	0,41	nd	0,12	0,07	0,42
29/03/2007	32	0,10	0,78	0,18	nd	2,07	0,07	nd	0,06	0,07	0,48
09/04/2007	32	0,09	0,79	0,20	0,68	3,43	0,50	nd	0,16	0,06	0,41

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
11/04/2007	32	0,08	0,80	0,20	nd	3,82	0,74	nd	0,26	0,06	0,37
12/04/2007	42	0,08	0,52	0,20	0,07	5,72	1,20	0,66	0,39	0,08	0,53
17/04/2007	36	0,08	0,99	0,21	nd	2,66	0,88	0,07	0,19	0,08	0,46
19/04/2007	47	0,11	0,82	0,35	nd	4,59	1,00	0,12	0,35	0,13	0,66
23/04/2007	37	0,10	0,67	0,21	nd	4,80	1,02	0,09	0,32	0,10	0,70
25/04/2007	49	0,11	1,01	0,33	nd	5,14	1,63	0,32	0,39	0,11	0,83
26/04/2007	38	0,09	0,96	0,30	nd	4,64	1,44	0,18	0,38	0,07	0,50
30/04/2007	20	nd	0,44	0,12	nd	1,13	0,51	0,06	0,12	0,05	0,26
02/05/2007	29	0,08	0,56	0,15	nd	1,91	0,34	nd	0,15	0,07	0,31
03/05/2007	34	0,08	0,25	0,18	nd	2,44	0,02	0,14	0,24	0,08	0,51
07/05/2007	28	0,09	0,37	0,18	nd	3,07	nd	0,56	0,25	0,08	0,59
09/05/2007	24	0,09	0,58	0,14	nd	2,25	0,38	0,05	0,10	0,03	0,19
10/05/2007	24	0,12	0,78	0,13	nd	2,38	0,32	0,02	0,20	0,03	0,28
14/05/2007	21	0,08	0,62	0,09	nd	1,62	0,17	nd	0,11	0,04	0,26
16/05/2007	31	0,05	0,23	0,14	nd	2,33	0,68	0,03	0,23	0,08	0,49
17/05/2007	32	0,09	0,76	0,18	nd	2,33	0,35	nd	0,14	0,06	0,32
21/05/2007	30	0,10	0,60	0,14	nd	2,47	0,35	0,04	0,23	0,03	0,13
23/05/2007	37	0,09	0,63	0,22	nd	3,95	0,89	0,22	0,33	0,07	0,44
24/05/2007	27	0,03	0,16	0,14	nd	2,30	nd	0,69	0,24	0,06	0,33
28/05/2007	35	0,04	0,22	0,22	nd	5,85	0,09	2,12	0,29	0,10	0,55
30/05/2007	29	0,09	0,60	0,25	nd	4,23	0,98	0,25	0,33	0,06	0,31
31/05/2007	23	0,05	0,42	0,12	nd	2,54	0,51	nd	0,20	0,06	0,27
04/06/2007	29	0,09	0,61	0,18	nd	3,20	0,47	0,06	0,23	0,06	0,29
06/06/2007	35	0,07	0,37	0,21	0,70	3,60	0,78	0,85	0,33	0,09	0,59
07/06/2007	33	0,08	0,71	0,22	nd	3,41	0,57	0,08	0,23	0,04	0,30
11/06/2007	33	0,06	0,37	0,18	nd	3,48	0,87	0,14	0,26	0,04	0,28
13/06/2007	32	0,05	0,27	0,09	nd	1,20	0,45	nd	0,14	0,03	0,20
14/06/2007	40	nd	0,27	0,21	0,65	3,12	0,54	0,96	0,26	0,07	0,44
18/06/2007	28	0,03	0,85	0,14	0,89	2,01	1,29	0,38	0,14	0,06	0,33
20/06/2007	33	0,06	0,68	0,12	nd	1,59	0,52	nd	0,11	0,07	0,27
21/06/2007	26	0,05	0,40	0,13	nd	2,13	0,39	nd	0,15	0,06	0,26
25/06/2007	23	0,07	1,08	0,12	nd	1,91	0,61	nd	0,15	0,05	0,11
27/06/2007	26	0,09	0,31	0,13	1,90	2,45	0,80	0,17	0,08	0,07	0,26
28/06/2007	26	0,06	0,41	0,11	nd	2,32	0,36	0,03	0,21	0,05	0,22
02/07/2007	27	0,07	1,71	0,16	0,07	2,59	0,98	nd	0,31	0,08	0,57
04/07/2007	24	0,07	1,25	0,09	nd	1,42	0,03	nd	0,05	0,04	0,23
05/07/2007	25	0,05	0,48	0,08	0,69	1,56	0,53	0,02	0,02	0,04	0,17
09/07/2007	20	0,07	0,17	0,09	0,84	1,42	1,15	nd	0,13	0,04	0,19
11/07/2007	18	0,07	0,89	0,10	nd	1,41	0,34	nd	0,18	0,02	0,21

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
12/07/2007	26	0,09	0,98	0,09	nd	1,77	2,02	0,03	0,36	0,18	0,96
16/07/2007	49	0,07	2,85	0,30	nd	3,69	nd	0,66	0,18	0,06	0,51
18/07/2007	34	0,04	0,26	0,12	nd	2,80	1,86	0,09	0,49	0,11	0,63
19/07/2007	39	0,11	1,13	0,16	nd	2,59	0,66	nd	0,26	0,03	0,26
23/07/2007	27	nd	0,62	0,10	nd	2,10	0,92	nd	0,32	0,04	0,40
25/07/2007	35	nd	1,50	0,16	nd	3,25	0,02	0,91	0,20	0,07	0,59
26/07/2007	27	nd	Nd	0,12	nd	2,76	0,31	0,56	0,54	0,07	0,66
06/08/2007	34	nd	0,55	0,11	nd	2,14	1,56	0,01	0,28	0,04	0,29
08/08/2007	29	nd	0,98	0,10	nd	2,43	1,03	0,05	0,36	0,05	0,49
09/08/2007	33	0,19	nd	0,12	0,62	2,81	1,78	0,40	0,40	0,04	0,49
13/08/2007	41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,77	0,32	0,04	0,40
15/08/2007	37	nd	nd	0,14	nd	2,39	1,09	nd	nd	0,07	0,43
16/08/2007	29	nd	0,85	0,05	nd	2,38	0,74	nd	0,22	0,02	0,19
21/08/2007	27	nd	0,07	0,08	nd	1,33	nd	0,56	2,37	0,02	0,11
23/08/2007	39	nd	0,74	0,12	nd	2,60	1,16	0,26	0,38	0,03	0,32
27/08/2007	33	nd	0,94	0,19	nd	2,49	0,60	0,01	0,28	0,02	0,16
29/08/2007	31	nd	0,03	0,04	nd	1,41	0,93	0,14	0,29	0,02	0,18
30/08/2007	28	nd	nd	0,50	nd	1,42	nd	0,89	0,07	0,03	0,26
03/09/2007	28	nd	0,21	0,08	nd	1,32	nd	0,30	1,17	0,01	0,06
05/09/2007	40	nd	0,91	0,12	nd	2,49	0,88	0,13	0,30	0,04	0,28
06/09/2007	32	nd	1,02	0,19	nd	2,89	0,83	nd	0,37	0,03	0,79
10/09/2007	31	nd	0,35	0,14	nd	3,66	1,14	0,05	0,29	0,03	0,21
12/09/2007	28	nd	0,24	0,07	nd	1,40	nd	0,48	0,06	0,04	0,49
13/09/2007	33	nd	0,53	0,18	nd	3,92	0,88	nd	0,26	0,06	0,31
17/09/2007	39	nd	0,34	0,49	0,19	6,26	nd	nd	nd	nd	nd
19/09/2007	27	0,30	0,41	0,18	nd	6,26	1,28	0,06	0,34	0,08	0,39
24/09/2007	33	nd	0,17	0,11	0,35	2,23	0,51	0,50	0,10	0,07	0,32
26/09/2007	38	nd	0,27	0,14	0,30	3,65	nd	0,88	0,27	0,10	0,59
27/09/2007	29	0,26	0,45	0,12	nd	5,04	1,21	0,09	0,35	0,08	0,36
01/10/2007	43	nd	0,60	0,21	nd	4,97	1,22	0,05	0,34	0,08	0,39
03/10/2007	36	nd	0,28	0,11	0,60	2,21	nd	0,59	0,09	0,08	0,44
04/10/2007	43	nd	0,25	0,14	nd	2,99	1,07	0,07	0,32	0,05	0,34
08/10/2007	21	0,13	0,57	0,15	nd	4,09	0,70	0,08	0,25	0,04	0,24
10/10/2007	18	0,11	0,59	0,09	nd	3,09	0,43	nd	0,16	0,01	0,04
11/10/2007	27	0,03	0,21	0,09	0,30	1,56	nd	0,44	0,20	0,04	0,26
16/10/2007	27	0,03	0,30	0,16	0,44	3,43	nd	1,25	0,12	0,04	0,31
18/10/2007	32	0,10	0,49	0,11	nd	3,42	0,68	0,11	0,28	0,04	0,18
22/10/2007	32	0,10	0,74	0,22	nd	3,63	0,88	0,03	0,29	0,07	0,33
24/10/2007	34	0,10	0,82	0,26	1,54	5,40	1,29	0,34	0,40	0,10	0,37

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
25/10/2007	28	0,03	0,28	0,12	0,40	1,97	nd	0,55	0,07	0,06	0,26
29/10/2007	33	0,06	0,42	0,14	0,47	3,73	nd	0,99	0,23	0,05	0,47
31/10/2007	25	0,16	0,63	0,21	nd	6,07	1,16	0,18	0,33	0,06	0,32
01/11/2007	36	0,15	0,75	0,33	nd	7,02	1,24	0,73	0,42	0,07	0,43
05/11/2007	31	0,06	0,92	0,27	nd	3,59	3,90	0,11	0,82	0,06	0,21
07/11/2007	13	nd	0,14	0,08	0,11	1,26	0,63	0,55	0,75	0,05	0,48
08/11/2007	14	0,08	0,74	0,30	nd	2,87	3,46	0,43	0,81	0,05	0,37
12/11/2007	33	0,07	0,91	0,45	nd	2,67	3,84	0,30	0,67	0,04	0,47
14/11/2007	36	0,06	1,17	0,25	nd	2,05	4,87	0,39	0,93	0,07	0,25
15/11/2007	22	0,04	1,01	0,14	nd	1,66	1,28	0,46	0,60	0,06	0,38
19/11/2007	28	nd	0,54	0,15	nd	2,40	1,07	0,18	0,60	0,11	0,28
21/11/2007	30	0,27	1,81	0,10	nd	4,63	5,18	0,25	1,00	0,15	0,33
22/11/2007	32	0,12	2,30	0,13	nd	2,79	5,31	0,14	1,06	0,07	0,23
26/11/2007	18	0,07	1,15	0,20	nd	1,72	3,41	0,22	0,98	0,03	0,36
28/11/2007	18	nd	1,77	0,10	nd	1,45	1,63	0,31	0,85	0,08	0,18
29/11/2007	19	0,06	2,80	0,15	nd	1,70	4,24	0,37	1,46	0,07	0,25
03/12/2007	23	0,03	1,33	0,08	nd	1,87	4,62	0,53	0,91	0,10	0,27
05/12/2007	26	0,09	1,27	0,07	nd	3,09	4,09	0,48	0,79	0,05	0,18
21/01/2008	22	0,13	2,63	0,86	nd	1,97	4,93	0,40	0,75	0,04	0,23
23/01/2008	24	0,08	2,36	1,08	nd	1,88	4,11	0,27	0,51	0,03	0,17
24/01/2008	11	nd	0,58	0,47	nd	0,97	0,89	0,53	0,14	0,12	0,31
28/01/2008	15	nd	0,84	0,82	nd	1,80	1,40	0,59	0,35	0,18	0,36
30/01/2008	26	0,07	0,91	0,80	nd	3,43	3,58	0,44	0,53	0,11	0,24
31/01/2008	27	0,03	1,48	0,94	nd	3,57	3,70	0,09	0,61	0,04	0,30
04/02/2008	26	nd	1,00	1,20	nd	3,95	3,34	0,19	0,47	0,09	0,20
06/02/2008	30	nd	0,78	0,36	nd	1,35	1,54	0,24	0,27	0,16	0,16
07/02/2008	29	0,08	2,01	0,53	nd	1,62	5,06	0,27	0,67	0,05	0,38
11/02/2008	21	0,09	1,96	0,81	nd	2,08	4,06	0,29	0,53	0,09	0,41
13/02/2008	23	nd	1,34	0,87	nd	1,26	4,14	0,15	0,53	0,05	0,33
14/02/2008	24	nd	0,68	0,90	nd	2,78	1,53	0,37	0,20	0,13	0,35
18/02/2008	25	0,09	2,34	0,85	nd	1,94	1,19	0,41	0,33	0,12	0,52
20/02/2008	21	0,05	2,22	1,38	nd	2,62	2,88	0,49	0,33	0,08	0,41
21/02/2008	25	0,09	2,42	0,85	nd	2,48	5,66	0,52	0,72	0,08	0,34
25/02/2008	22	0,05	0,32	1,12	nd	2,54	4,33	0,58	0,59	0,12	0,37
27/02/2008	26	0,09	1,87	0,81	nd	2,05	2,47	0,68	0,64	0,07	0,48
28/02/2008	24	0,05	1,18	0,64	nd	2,36	5,44	0,49	0,80	0,05	0,41
03/03/2008	32	0,09	2,19	1,75	nd	4,85	2,38	0,37	0,50	0,02	0,38
05/03/2008	30	0,09	1,76	1,53	nd	4,73	3,71	0,46	1,15	0,04	0,40
06/03/2008	33	0,05	0,53	0,98	nd	3,58	1,05	0,07	0,53	0,06	0,22

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
13/03/2008	31	0,09	2,15	1,08	nd	4,12	3,78	0,09	0,63	0,03	0,40
24/03/2008	23	0,09	1,90	0,92	nd	1,86	2,71	0,16	0,61	0,03	0,58
26/03/2008	21	0,05	0,60	0,85	0,65	4,61	1,57	0,42	0,14	0,16	0,16
27/03/2008	20	0,08	2,02	0,78	nd	3,12	3,59	0,62	0,77	0,06	0,59
31/03/2008	26	0,06	0,81	0,88	0,85	1,62	1,47	0,10	0,43	0,05	0,29
02/04/2008	26	0,09	1,93	1,07	nd	2,03	3,28	0,32	0,87	0,07	0,66
03/04/2008	24	0,09	1,23	0,39	nd	1,30	1,61	0,44	0,43	0,04	0,42
17/04/2008	26	0,09	1,55	0,86	nd	4,37	4,51	0,50	1,13	0,04	0,47
28/04/2008	20	0,07	0,71	1,11	1,21	6,06	1,47	0,21	1,10	0,14	0,41
29/04/2008	27	0,06	1,37	0,95	nd	1,87	2,18	0,11	1,05	0,03	0,50
05/05/2008	26	0,10	1,73	1,48	nd	3,98	6,42	0,29	0,79	0,02	0,59
07/05/2008	34	0,04	0,42	1,31	0,70	3,90	3,61	0,21	0,57	0,05	0,39
08/05/2008	29	0,07	1,80	1,08	nd	2,50	2,52	0,16	0,72	0,07	0,45
12/05/2008	32	0,09	1,66	1,81	nd	5,26	2,33	0,52	0,62	0,04	0,40
14/05/2008	24	0,10	2,49	1,65	nd	5,54	1,51	0,27	0,45	0,09	0,32
15/05/2008	29	0,06	0,48	0,80	0,54	3,83	1,61	0,38	0,50	0,07	0,55
19/05/2008	44	0,07	0,46	1,54	0,75	3,14	0,66	0,72	0,57	0,05	0,51
21/05/2008	40	0,09	1,21	0,96	nd	1,85	0,96	0,52	0,74	0,03	0,37
22/05/2008	28	0,15	1,35	0,95	nd	1,52	1,37	0,56	0,38	0,10	0,47
26/05/2008	32	0,06	0,59	0,69	0,66	2,09	1,90	0,33	0,44	0,08	0,29
28/05/2008	29	0,07	1,06	1,06	nd	4,25	2,05	0,35	0,59	0,05	0,41
29/05/2008	30	0,11	0,59	1,00	0,58	3,38	1,19	0,19	0,62	0,05	0,58

nd: no detectable

**Cuadro 3. Concentración de iones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) presentes en las partículas  $\text{PM}_{10}$  colectadas en el sitio GOB-HE, 2007.**

Fecha	$\text{PM}_{10}$ ( $\pm 5$ )	$\text{F}^-$ ( $\pm 0,01$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\pm 0,03$ )	$\text{PO}_4^{-3}$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{Na}^+$ ( $\pm 0,07$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\pm 0,04$ )	$\text{K}^+$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{Mg}^{+2}$ ( $\pm 0,05$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\pm 0,07$ )
02/05/2007	56	nd	0,95	0,34	nd	3,99	0,52	nd	0,17	0,14	0,56
08/05/2007	39	nd	0,21	0,22	nd	3,73	4,73	nd	0,09	0,03	0,09
03/05/2007	37	nd	0,91	0,40	nd	3,66	0,50	nd	0,18	0,18	0,42
07/05/2007	25	nd	0,50	0,23	nd	2,62	0,84	nd	0,18	0,13	0,35
10/05/2007	25	nd	0,23	0,13	nd	1,43	0,48	0,08	0,11	0,06	0,17
14/05/2007	17	0,10	0,73	0,17	nd	2,31	2,80	nd	0,11	0,06	0,11
15/05/2007	22	nd	0,35	0,13	nd	1,69	1,05	nd	nd	nd	0,17
17/05/2007	48	0,07	0,69	0,16	nd	2,31	1,74	0,18	0,15	0,06	0,12
21/05/2007	21	0,07	0,58	0,11	nd	1,63	1,61	nd	0,10	nd	0,08
23/05/2007	19	0,07	0,43	0,17	nd	2,54	0,03	0,49	0,24	nd	0,15
24/05/2007	26	nd	0,17	0,12	nd	2,33	0,87	0,53	0,04	nd	0,27
29/05/2007	35	nd	0,13	0,17	1,10	4,57	0,38	1,05	0,15	0,03	0,30
30/05/2007	29	0,09	0,46	0,22	nd	4,22	0,54	nd	0,23	nd	0,12
31/05/2007	26	0,06	0,34	0,13	nd	1,99	0,53	nd	0,21	0,11	0,45
04/06/2007	27	0,09	0,47	0,22	nd	2,58	0,30	nd	0,10	0,03	0,31
05/06/2007	40	nd	0,23	0,35	1,31	4,50	0,56	0,86	0,07	0,06	0,40
07/06/2007	31	0,07	0,58	0,12	nd	1,93	0,11	nd	0,03	0,04	0,22
11/06/2007	26	nd	0,42	0,12	nd	2,06	4,62	nd	0,11	nd	0,12
13/06/2007	30	nd	0,15	0,09	0,94	1,55	2,01	0,11	nd	0,03	0,04
14/06/2007	31	nd	0,12	0,10	1,40	2,79	4,86	0,80	nd	nd	0,09
18/06/2007	34	nd	0,23	0,17	nd	2,97	2,34	0,74	0,17	0,04	0,57
24/06/2007	29	nd	0,31	0,27	nd	3,05	1,87	0,55	0,22	0,07	0,37
03/07/2007	19	nd	0,86	0,14	2,00	2,34	5,66	0,19	0,03	0,03	0,13
04/07/2007	19	nd	0,37	0,08	0,91	1,35	0,21	nd	0,02	0,06	0,19
05/07/2007	18	nd	1,56	0,10	nd	1,52	1,18	nd	0,16	0,07	0,24
17/07/2007	26	nd	0,94	0,12	nd	1,81	0,53	nd	0,19	0,04	0,14
18/07/2007	37	nd	1,29	0,14	nd	2,92	1,00	nd	0,27	0,08	0,34
19/07/2007	59	nd	0,61	0,14	nd	2,43	0,36	0,45	0,08	0,13	0,72
23/07/2007	22	nd	0,11	0,07	0,21	1,26	0,65	0,13	0,02	0,04	0,14
25/07/2007	24	nd	0,59	0,23	nd	1,15	0,35	nd	0,14	0,03	0,11
26/07/2007	26	nd	0,32	0,20	nd	2,72	1,01	0,03	0,30	0,05	0,25
31/07/2007	25	nd	0,94	0,13	nd	2,77	4,85	0,03	0,05	nd	0,09
08/08/2007	33	nd	0,28	0,10	nd	1,74	1,75	0,29	nd	nd	0,03
09/08/2007	32	nd	0,62	0,13	nd	2,74	6,35	0,08	0,10	nd	0,12
14/08/2007	31	nd	0,37	0,32	nd	1,52	5,19	nd	0,14	nd	0,24
15/08/2007	50	nd	0,25	0,22	nd	2,91	1,26	nd	nd	nd	0,28



Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
17/08/2007	37	nd	0,35	0,18	nd	3,27	1,26	0,12	0,21	0,06	0,17
21/08/2007	31	nd	0,23	0,27	nd	2,76	1,32	0,10	0,08	0,11	0,26
24/08/2007	41	nd	0,44	0,19	nd	2,89	1,07	0,15	0,06	0,07	0,18
02/09/2007	38	nd	0,34	0,25	nd	2,87	1,12	0,23	0,25	0,11	0,14
04/09/2007	33	nd	0,23	0,33	nd	3,07	0,9	0,42	0,17	0,08	0,21
05/09/2007	29	nd	0,42	0,46	nd	2,88	2,05	0,08	0,18	0,13	0,27
08/09/2007	45	nd	0,56	0,27	nd	2,92	0,84	0,13	0,12	0,07	0,34
10/09/2007	42	nd	0,49	0,3	nd	3,05	1,05	0,22	0,21	0,06	0,28
12/09/2007	34	nd	0,38	0,34	nd	3,12	1,26	0,34	0,45	0,12	0,18
17/09/2007	50	nd	0,27	0,41	nd	2,67	1,09	0,05	0,30	0,09	0,32
22/09/2007	38	nd	0,32	0,27	nd	2,75	0,97	0,07	0,31	0,07	0,26
25/09/2007	47	nd	0,19	0,38	nd	3,89	1,04	0,09	0,20	0,11	0,31
03/10/2007	32	nd	0,29	0,28	nd	2,54	2,27	0,14	0,13	0,04	0,27
05/10/2007	45	nd	0,34	0,17	nd	2,39	2,98	0,33	0,22	0,07	0,33
08/10/2007	39	nd	0,45	0,28	nd	2,1	1,2	0,42	0,15	0,08	0,41
11/10/2007	27	nd	0,4	0,19	nd	1,89	2,39	0,34	0,22	0,06	0,29
15/10/2007	31	nd	0,32	0,22	nd	2,38	2,43	0,27	0,12	0,1	0,19
17/10/2007	37	nd	0,38	0,3	nd	2,24	1,06	0,45	0,31	0,07	0,24
21/10/2007	32	nd	0,17	0,27	nd	2,09	1,34	0,57	0,29	0,09	0,18
26/10/2007	35	nd	0,56	0,34	nd	2,17	0,87	0,21	0,25	0,11	0,15
30/10/2007	40	nd	0,32	0,32	nd	3,09	0,78	0,32	0,11	0,12	0,25

**nd: no detectable**

**Cuadro 4. Concentración de iones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) presentes en las partículas  $\text{PM}_{10}$  colectadas en REC-HE, Costa Rica, 2007.**

Fecha	$\text{PM}_{10}$ ( $\pm 5$ )	$\text{F}^-$ ( $\pm 0,01$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\pm 0,03$ )	$\text{PO}_4^{-3}$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{Na}^+$ ( $\pm 0,07$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\pm 0,04$ )	$\text{K}^+$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{Mg}^{+2}$ ( $\pm 0,05$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\pm 0,07$ )
02/05/2007	60	nd	0,15	0,15	0,21	2,42	0,23	0,71	0,22	0,11	0,49
07/05/2007	33	nd	0,49	0,18	nd	2,51	0,96	0,19	0,27	0,15	0,49
03/05/2007	72	0,08	0,48	0,16	0,06	2,35	0,29	0,38	0,21	0,09	0,48
08/05/2007	69	nd	0,17	0,15	0,06	2,78	0,44	0,90	0,21	0,10	0,35
10/05/2007	59	nd	0,43	0,16	nd	2,16	0,65	0,28	0,24	0,09	0,29
14/05/2007	41	nd	0,22	0,12	nd	2,12	1,70	0,21	0,19	0,10	0,14
15/05/2007	33	nd	0,48	0,20	0,67	3,20	2,99	0,42	0,09	0,17	0,32
17/05/2007	58	0,10	0,89	0,17	nd	2,07	0,44	nd	0,25	0,22	0,60
21/05/2007	76	nd	0,45	0,09	nd	1,51	1,50	nd	0,06	nd	nd
23/05/2007	29	0,08	0,53	0,21	nd	2,97	0,51	nd	0,22	nd	0,17
24/05/2007	76	nd	0,14	0,13	nd	2,78	0,32	0,85	0,02	nd	0,28
29/05/2007	88	nd	0,17	0,22	0,98	4,90	0,53	1,19	0,20	0,06	0,88
30/05/2007	86	nd	0,49	0,18	nd	3,93	0,87	0,73	0,36	0,06	0,52
31/05/2007	85	0,07	0,43	0,12	nd	2,24	0,26	0,29	0,30	0,08	0,81
04/06/2007	67	0,07	0,44	0,17	nd	2,77	0,35	0,38	0,16	0,04	0,18
05/06/2007	74	nd	0,16	0,18	0,79	2,42	0,82	1,24	0,13	0,07	0,49
07/06/2007	47	0,08	0,67	0,10	nd	2,08	1,35	0,11	0,24	0,06	0,42
11/06/2007	52	nd	0,38	0,34	nd	3,25	0,87	0,34	0,29	0,08	0,35
14/06/2007	49	nd	0,45	0,23	nd	4,05	1,34	0,28	0,18	0,09	0,28
17/06/2007	62	0,05	0,39	0,17	nd	3,87	2,05	0,45	0,23	0,10	0,40
21/06/2007	50	0,06	0,47	0,22	nd	4,11	1,96	0,87	0,20	0,06	0,23
23/06/2007	45	0,05	0,58	0,39	nd	3,95	2,18	0,70	0,39	0,08	0,37
28/06/2007	49	nd	0,44	0,28	nd	4,29	2,57	0,67	0,24	0,12	0,34
01/07/2007	54	nd	0,36	0,31	nd	4,56	1,89	0,56	0,35	0,11	0,27
04/07/2007	48	nd	0,45	0,38	nd	3,95	2,06	0,44	0,29	0,14	0,45
07/07/2007	59	0,06	0,51	0,27	nd	3,67	1,98	0,32	0,34	0,12	0,39
12/07/2007	52	0,04	0,87	0,39	nd	3,90	2,31	0,77	0,55	0,11	0,22
17/07/2007	44	0,14	1,13	0,12	nd	1,88	0,81	0,18	0,29	0,04	0,16
18/07/2007	56	nd	1,16	0,16	nd	3,18	1,20	0,35	0,36	0,08	0,36
19/07/2007	74	nd	0,92	0,21	1,03	3,53	2,14	0,54	0,10	0,14	0,78
23/07/2007	51	nd	0,21	0,06	nd	1,89	1,05	0,41	0,03	nd	0,12
25/07/2007	42	nd	0,63	0,23	nd	1,58	0,69	nd	0,23	0,07	0,43
26/07/2007	58	nd	0,62	0,17	nd	3,49	0,86	0,98	0,49	0,05	0,31
31/07/2007	52	nd	0,84	0,25	nd	2,81	5,31	0,52	0,18	nd	nd
03/08/2007	47	nd	0,92	0,32	nd	3,26	2,78	0,47	0,22	0,08	0,34
Fecha	$\text{PM}_{10}$ ( $\pm 5$ )	$\text{F}^-$ ( $\pm 0,01$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\pm 0,03$ )	$\text{PO}_4^{-3}$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{Na}^+$ ( $\pm 0,07$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\pm 0,04$ )	$\text{K}^+$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{Mg}^{+2}$ ( $\pm 0,05$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\pm 0,07$ )

05/08/2007	42	nd	0,88	0,21	nd	4,09	3,52	0,77	0,36	0,12	0,55
07/08/2007	51	nd	0,74	0,19	nd	2,87	1,87	0,31	0,47	0,15	0,27
14/08/2007	55	nd	1,03	0,25	nd	3,08	2,34	0,94	0,56	nd	0,32
16/08/2007	62	nd	1,12	0,31	nd	2,56	1,12	0,62	0,27	0,05	0,46
21/08/2007	54	nd	0,94	0,20	nd	3,19	1,98	1,05	0,33	0,07	0,38
23/08/2007	49	nd	0,90	0,15	nd	3,54	2,06	0,93	0,47	0,10	0,27
30/08/2007	69	nd	1,46	0,17	nd	3,48	1,27	nd	nd	nd	nd
03/09/2007	63	nd	1,45	0,22	nd	2,49	0,84	nd	0,08	nd	nd
04/09/2007	88	nd	0,15	0,18	nd	2,62	2,03	0,85	0,16	nd	1,65
10/09/2007	60	nd	0,05	0,14	0,47	2,68	1,78	0,82	nd	nd	nd
17/09/2007	71	nd	0,32	0,21	0,48	3,81	1,90	1,50	0,04	nd	0,22
05/09/2007	60	nd	1,51	0,14	0,24	3,68	9,09	0,26	0,24	nd	0,10
11/09/2007	46	nd	0,78	0,18	nd	2,23	7,19	0,33	0,21	nd	nd
12/09/2007	38	nd	1,50	0,17	nd	2,87	3,66	0,44	0,26	nd	nd
19/09/2007	69	nd	1,29	0,20	0,19	5,49	8,66	1,14	0,21	nd	nd
20/09/2007	67	nd	0,83	0,18	nd	7,41	12,06	0,49	0,31	nd	nd
24/09/2007	46	nd	0,67	0,12	nd	5,33	7,19	nd	0,17	nd	nd
25/09/2007	63	nd	0,33	0,19	0,31	2,91	3,16	0,45	nd	nd	nd
26/09/2007	58	nd	0,62	0,19	nd	5,72	5,70	0,76	0,30	nd	nd
02/10/2007	77	nd	0,83	0,17	0,34	5,40	4,26	0,29	0,32	nd	nd
04/10/2007	74	nd	0,42	0,15	nd	4,71	3,88	0,42	0,37	nd	0,07
09/10/2007	60	nd	0,34	0,52	1,31	3,90	3,50	nd	nd	nd	nd
10/10/2007	69	nd	0,86	0,04	nd	4,24	3,28	nd	nd	nd	nd
11/10/2007	96	nd	0,90	0,11	nd	5,62	6,34	0,07	0,19	nd	nd
17/10/2007	67	nd	0,24	0,11	nd	1,89	0,66	0,66	nd	nd	nd
18/10/2007	61	nd	0,68	0,07	nd	3,68	3,32	0,34	0,21	nd	0,22
22/10/2007	31	nd	0,58	0,09	nd	2,97	0,84	nd	0,33	nd	0,29
23/10/2007	47	nd	0,36	0,11	0,45	2,16	0,33	0,75	0,15	0,12	0,36
24/10/2007	51	nd	0,76	0,21	nd	5,45	1,77	0,57	0,40	0,12	0,29
29/10/2007	61	nd	0,57	0,21	nd	5,28	3,66	0,79	0,56	0,16	0,67

**nd: no detectable**

**Cuadro 5. Concentración de iones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) presentes en las partículas  $\text{PM}_{10}$  colectadas en el sitio de muestreo CCLR-BE, 2007.**

Fecha	$\text{PM}_{10}$ ( $\pm 5$ )	$\text{F}^-$ ( $\pm 0,01$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\pm 0,03$ )	$\text{PO}_4^{-3}$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{SO}_4^{-2}$ ( $\pm 0,09$ )	$\text{Na}^+$ ( $\pm 0,07$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\pm 0,04$ )	$\text{K}^+$ ( $\pm 0,06$ )	$\text{Mg}^{+2}$ ( $\pm 0,05$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\pm 0,07$ )
03/05/2007	36	0,08	0,82	0,21	nd	2,40	0,50	0,09	0,25	0,11	0,24
07/05/2007	39	0,09	0,56	0,24	nd	3,17	0,65	0,13	0,30	0,12	0,39
09/05/2007	27	0,06	0,51	0,08	nd	2,25	0,35	nd	0,20	0,09	0,21
11/05/2007	36	0,04	0,49	0,16	nd	2,73	0,67	0,10	0,31	0,08	0,37
14/05/2007	38	0,07	0,77	0,21	nd	2,15	1,03	nd	0,10	0,08	0,08
16/05/2007	44	0,09	0,59	0,34	0,07	3,08	1,78	0,09	0,19	0,08	0,10
19/05/2007	37	0,05	0,62	0,27	nd	3,72	1,46	0,10	0,21	0,10	0,15
21/05/2007	45	0,07	0,65	0,23	nd	3,85	1,32	0,11	0,19	0,08	0,22
28/05/2007	41	0,05	0,51	0,15	nd	3,55	1,44	0,12	0,29	0,09	0,15
03/06/2007	51	nd	0,60	0,22	nd	4,32	1,56	0,23	0,17	0,07	0,20
05/06/2007	47	nd	0,55	0,18	nd	3,27	1,24	0,34	0,20	0,05	0,25
07/06/2007	33	nd	0,43	0,23	nd	3,87	1,68	0,26	0,17	0,07	0,18
11/06/2007	36	0,07	0,44	0,15	nd	2,35	0,86	0,04	0,20	0,07	0,12
14/06/2007	49	0,05	0,56	0,18	nd	3,20	1,19	0,10	0,16	0,10	0,17
16/06/2007	45	nd	0,77	0,22	nd	3,89	0,97	0,18	0,18	0,08	0,23
18/06/2007	52	nd	0,34	0,31	nd	4,09	1,34	0,22	0,32	0,07	0,17
22/06/2007	39	nd	0,52	0,13	nd	4,23	1,67	0,35	0,45	0,11	0,18
25/06/2007	42	nd	0,42	0,21	nd	3,96	1,20	0,30	0,24	0,09	0,23
01/07/2007	57	nd	0,48	0,31	nd	4,97	2,05	0,45	0,20	0,09	0,17
03/07/2007	51	nd	0,54	0,35	nd	4,56	1,87	0,96	0,35	0,13	0,21
05/07/2007	39	nd	0,32	0,17	nd	3,09	1,05	0,32	0,18	0,08	0,17
11/07/2007	35	nd	0,29	0,16	nd	2,89	1,75	0,28	0,11	0,06	0,10
14/07/2007	43	nd	0,32	0,27	nd	3,22	1,90	0,24	0,14	0,07	0,11
19/07/2007	48	nd	0,38	0,15	nd	3,45	1,29	0,32	0,12	0,05	0,18
26/07/2007	47	nd	0,33	0,18	nd	3,90	1,17	0,43	0,15	0,05	0,34
15/08/2007	44	0,02	0,15	0,09	nd	1,99	1,88	0,05	0,29	0,08	0,12
17/08/2007	40	nd	0,50	0,14	nd	3,63	0,94	0,03	0,18	0,07	0,09
21/08/2007	34	nd	0,38	0,10	nd	2,26	0,47	0,04	0,20	0,07	0,11
22/08/2007	50	nd	0,11	0,09	0,49	4,58	nd	1,05	0,34	0,08	0,24
24/08/2007	55	nd	0,28	0,09	nd	3,37	nd	0,85	0,16	0,09	0,21
28/08/2007	54	nd	2,24	0,31	nd	4,54	nd	0,01	0,67	0,40	1,74
29/08/2007	40	nd	0,70	0,13	nd	3,55	1,44	0,08	0,36	0,07	0,13
31/08/2007	36	0,07	0,25	0,09	nd	1,71	0,31	0,15	0,14	0,07	0,12
04/09/2007	45	0,13	0,25	0,10	nd	2,95	0,29	0,60	0,22	0,08	0,15
05/09/2007	37	0,27	0,71	0,10	nd	3,39	0,94	0,07	0,26	0,07	0,07
07/09/2007	37	0,28	0,69	0,18	nd	4,40	0,84	0,08	0,37	0,15	0,76

Fecha	PM <sub>10</sub> (± 5)	F <sup>-</sup> (±0,01)	Cl <sup>-</sup> (± 0,09)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (± 0,03)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (± 0,06)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,09)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,04)	K <sup>+</sup> (±0,06)	Mg <sup>+2</sup> (±0,05)	Ca <sup>2+</sup> (±0,07)
10/09/2007	21	0,37	0,25	0,10	0,72	2,95	0,47	0,58	0,17	0,07	0,12
12/09/2007	52	nd	0,31	0,16	nd	2,58	0,61	0,57	0,24	0,10	0,33
15/09/2007	27	nd	0,39	0,09	nd	1,87	1,06	nd	0,27	0,07	0,10
18/09/2007	33	nd	0,29	0,11	nd	2,80	1,65	0,19	0,23	0,08	0,09
20/09/2007	43	nd	0,64	0,18	nd	5,40	0,85	0,16	0,44	0,11	0,54
21/09/2007	40	nd	0,17	0,09	0,36	3,65	0,52	0,70	0,20	0,08	0,27
24/09/2007	48	nd	0,11	0,08	0,11	1,75	0,38	0,64	0,16	0,07	0,38
28/09/2007	50	nd	0,31	0,16	nd	3,56	1,39	0,26	0,40	0,10	0,29
02/10/2007	38	0,13	0,54	0,22	nd	3,83	nd	nd	nd	nd	nd
03/10/2007	57	0,12	0,68	0,25	nd	4,97	1,49	0,32	0,59	0,14	0,31
05/10/2007	38	0,04	0,32	0,10	0,31	2,73	nd	0,72	0,21	0,11	0,27
10/10/2007	23	0,08	0,45	0,08	nd	2,82	1,19	nd	0,22	0,09	0,06
12/10/2007	29	0,09	0,52	0,10	nd	2,85	1,16	nd	0,18	0,09	0,07
15/10/2007	34	0,05	0,29	0,13	0,54	3,74	0,31	1,05	0,18	0,12	0,21
17/10/2007	44	0,06	0,42	0,12	0,39	2,04	0,22	0,33	0,23	0,14	0,43
18/10/2007	41	0,13	0,56	0,12	nd	3,32	0,46	nd	0,32	0,15	0,36
19/10/2007	29	0,12	0,48	0,09	nd	3,00	1,02	nd	0,27	0,10	0,15
27/10/2007	45	0,11	0,45	0,15	nd	3,45	1,19	nd	0,34	0,09	0,17

nd: no detectable

**Cuadro 6. Concentración de metales (ng/m<sup>3</sup>) presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en CAT-SJ, mayo 2007-mayo 2008.**

<b>Fecha</b>	<b>V (± 0,2)</b>	<b>Pb (± 0,5)</b>	<b>Cr (± 0,1)</b>	<b>Cu (± 0,8)</b>	<b>Ni (± 0,3)</b>	<b>Mn (± 0,7)</b>	<b>Al (± 0,9)</b>	<b>Fe (± 0,9)</b>
03/05/2007	1,8	4,7	1,4	20,7	3,5	17,7	415,5	521,4
07/05/2007	3,0	15,8	0,8	19,0	1,9	25,6	517,6	576,8
16/05/2007	0,5	5,5	nd	17,9	1,6	28,5	208,0	289,8
24/05/2007	1,6	13,8	0,2	23,0	4,0	41,3	170,3	266,8
28/05/2007	1,1	3,8	1,4	20,3	3,0	88,7	761,5	738,7
06/06/2007	0,8	7,3	1,0	25,5	2,8	39,4	288,6	380,4
14/06/2007	1,7	4,0	0,2	26,1	3,2	32,0	321,3	369,1
18/06/2007	9,2	2,9	0,2	17,9	2,5	68,6	310,8	332,6
21/06/2007	2,7	2,6	0,2	13,7	1,1	36,2	1175,8	307,2
05/07/2007	2,9	1,6	nd	9,8	1,1	30,6	573,0	520,8
09/07/2007	0,5	17,1	nd	10,4	1,3	12,8	836,2	719,6
18/07/2007	7,6	11,9	nd	22,3	2,1	15,8	625,4	584,3
23/07/2007	10,2	5,8	nd	10,4	2,4	40,9	246,6	581,2
06/08/2007	7,7	8,3	0,7	16,4	2,9	43,8	771,4	488,6
09/08/2007	13,8	31,2	0,8	18,7	2,5	56,2	1579,6	495,2
21/08/2007	0,6	4,2	0,2	11,0	1,6	61,9	1460,8	245,5
30/08/2007	6,0	10,2	0,5	13,6	1,3	16,5	236,2	331,9
03/09/2007	10,2	7,6	1,1	23,1	1,8	11,1	351,3	479,9
12/09/2007	12,9	36,7	2,3	6,2	1,8	32,6	690,2	671,6
24/09/2007	6,8	72,2	2,5	19,3	2,4	16,0	658,9	814,4
26/09/2007	17,2	12,6	0,2	19,6	2,9	25,5	387,3	518,5
03/10/2007	16,9	9,2	0,2	14,9	3,0	19,0	132,3	257,7
11/10/2007	1,6	3,5	nd	10,6	2,1	22,0	136,5	237,0
16/10/2007	1,7	8,2	0,3	20,7	1,6	8,4	231,0	371,1
21/10/2007	1,5	7,8	0,3	19,9	2,6	26,7	777,2	869,0
25/10/2007	4,4	2,6	2,6	17,0	0,6	18,4	253,2	286,8
07/11/2007	5,8	3,7	2,7	20,8	1,3	18,8	688,5	637,8
15/11/2007	8,7	10,2	6,0	47,8	2,1	59,0	1631,1	1368,7
19/11/2007	5,7	4,7	3,6	36,5	1,6	66,9	1532,8	498,9
26/11/2007	4,7	2,3	3,2	35,7	1,6	40,0	352,3	1139,4
03/12/2007	1,1	1,3	0,9	10,8	1,3	19,9	275,7	176,8
23/01/2008	2,4	1,9	1,5	27,4	1,8	21,6	289,5	157,9
28/01/2008	5,1	2,7	3,2	57,5	3,1	29,0	423,8	244,3
06/02/2008	6,1	1,6	3,4	14,6	1,3	48,1	481,1	288,3
14/02/2008	1,1	2,1	nd	29,2	1,0	23,3	399,5	197,5
<b>Fecha</b>	<b>V</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>

	(± 0,2)	(± 0,5)	(± 0,1)	(± 0,8)	(± 0,3)	(± 0,7)	(± 0,9)	(± 0,9)
21/02/2008	4,0	2,2	1,8	6,3	1,1	15,9	320,7	160,2
27/02/2008	4,4	3,6	5,5	43,4	1,6	33,0	649,6	352,2
13/03/2008	4,3	4,0	2,5	42,4	1,3	26,1	499,0	286,9
27/03/2008	1,3	1,4	1,6	46,4	0,9	15,1	472,3	217,7
02/04/2008	5,2	2,8	1,8	32,1	1,4	27,5	432,6	236,9
15/04/2008	4,7	3,7	2,3	38,6	2,3	30,6	489,5	246,1
28/04/2008	6,1	4,4	1,9	46,3	2,0	39,5	397,6	288,5
29/04/2008	4,3	3,2	2,6	48,9	1,8	44,2	420,8	297,7
07/05/2008	5,8	4,3	2,8	35,0	2,6	31,9	476,5	234,0
14/05/2008	6,3	3,9	3,4	44,7	3,2	38,4	387,3	301,6
19/05/2008	5,5	5,0	4,0	42,6	2,7	42,1	423,4	340,8
28/05/2008	5,9	4,6	3,5	39,5	3,1	45,7	456,9	327,5

nd: no detectable

**Cuadro 7. Concentración de metales (ng/m<sup>3</sup>) presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en el sitio JE-SJ, mayo 2007-mayo 2008.**

<b>Fecha</b>	<b>V (± 0,2)</b>	<b>Pb (± 0,5)</b>	<b>Cr (± 0,1)</b>	<b>Cu (± 0,8)</b>	<b>Ni (± 0,3)</b>	<b>Mn (± 0,7)</b>	<b>Al (± 0,9)</b>	<b>Fe (± 0,9)</b>
03/05/2007	0,2	2,8	0,8	16,1	3,8	4,6	153,7	369,9
07/05/2007	0,8	26,2	0,8	21,9	1,6	28,0	152,7	302,2
16/05/2007	0,6	8,8	nd	16,4	1,6	29,2	150,9	311,4
24/05/2007	1,8	1,3	0,8	21,3	4,3	23,9	117,8	290,3
28/05/2007	0,7	2,5	nd	14,4	2,4	40,8	123,1	373,0
06/06/2007	9,6	9,3	nd	14,3	3,0	25,4	787,7	403,5
14/06/2007	1,3	4,4	0,8	17,8	3,4	48,6	280,4	374,5
18/06/2007	0,3	3,4	0,2	14,4	1,5	50,9	329,1	181,3
21/06/2007	6,3	3,0	0,3	14,3	1,5	15,6	156,9	426,0
05/07/2007	2,0	4,0	1,0	10,8	1,8	32,9	165,4	274,5
09/07/2007	0,2	2,3	nd	8,1	2,0	11,9	124,3	432,1
18/07/2007	1,0	27,6	1,5	12,0	1,3	52,6	329,1	346,6
23/07/2007	0,7	16,0	nd	38,9	1,7	54,4	426,6	331,5
06/08/2007	13,0	4,5	2,0	13,9	2,3	34,7	408,7	446,1
09/08/2007	10,6	11,1	0,7	10,6	1,8	33,6	316,0	341,5
21/08/2007	5,0	19,9	nd	14,3	2,0	17,3	236,2	256,8
30/08/2007	7,4	10,8	nd	12,7	3,2	63,0	367,7	288,0
03/09/2007	5,5	31,5	0,2	17,9	2,7	13,4	60,6	273,9
12/09/2007	8,8	9,9	0,2	7,8	1,5	9,1	121,8	326,4
24/09/2007	0,8	32,0	0,5	18,5	1,2	11,5	95,4	311,7
26/09/2007	6,9	36,1	1,0	12,0	1,1	13,2	194,9	418,2
03/10/2007	15,9	14,3	nd	16,1	2,6	26,0	129,1	353,3
11/10/2007	20,8	8,3	0,2	11,3	3,5	14,5	152,0	208,7
16/10/2007	15,6	2,0	nd	8,6	2,7	11,8	424,3	246,1
21/10/2007	4,4	17,8	0,5	16,9	1,3	26,0	117,1	290,9
25/10/2007	0,9	46,1	nd	11,8	1,3	20,3	104,1	305,8
07/11/2007	4,1	2,0	1,7	9,7	0,6	22,5	399,6	335,6
15/11/2007	2,7	3,9	2,9	9,7	0,7	23,0	411,0	466,5
19/11/2007	5,7	9,4	3,4	25,1	1,2	15,4	315,1	463,4
26/11/2007	1,3	1,3	1,3	19,6	0,5	7,7	245,7	312,5
03/12/2007	2,6	5,1	4,0	15,7	0,8	16,8	359,1	459,9
24/01/2008	0,3	2,4	2,9	14,7	0,8	19,4	242,2	169,2
28/01/2008	1,3	1,6	2,4	1,8	1,6	33,7	320,8	217,8
06/02/2008	6,6	2,4	4,7	16,0	2,6	56,7	485,9	359,1
14/02/2008	1,0	3,8	2,8	7,8	0,3	23,3	417,0	255,2
<b>Fecha</b>	<b>V</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>



	(± 0,2)	(± 0,5)	(± 0,1)	(± 0,8)	(± 0,3)	(± 0,7)	(± 0,9)	(± 0,9)
21/02/2008	5,3	4,1	5,0	8,4	1,7	46,3	330,7	266,6
27/02/2008	3,0	3,5	4,5	9,9	1,3	20,1	418,9	266,3
13/03/2008	3,5	4,5	2,2	6,6	1,0	25,2	420,6	278,1
27/03/2008	0,4	3,0	1,6	36,3	0,7	14,0	438,8	204,5
02/04/2008	5,6	4,8	2,1	17,9	1,2	28,7	412,3	231,4
17/04/2008	4,3	5,2	2,5	20,4	1,8	32,1	423,8	198,7
28/04/2008	5,8	4,5	1,9	18,5	2,1	37,5	430,9	206,8
29/04/2008	4,0	3,9	2,4	24,7	2,5	44,2	448,7	231,5
07/05/2008	6,1	4,6	2,0	15,3	1,7	31,2	471,5	276,4
14/05/2008	5,7	5,2	1,8	17,8	2,2	26,4	396,5	253,9
19/05/2008	4,9	5,5	2,5	22,9	2,7	34,8	408,3	307,5
28/05/2008	6,3	4,9	2,2	14,1	1,6	27,3	411,9	297,3

nd: no detectable

**Cuadro 8. Concentración de metales (ng/m<sup>3</sup>) presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en REC-HE, mayo –noviembre 2007.**

Fecha	V (± 0,2)	Pb (± 0,5)	Cr (± 0,1)	Cu (± 0,8)	Ni (± 0,3)	Mn (± 0,7)	Al (± 0,9)	Fe (± 0,9)
26/04/2007	0,5	2,1	0,2	26,9	1,96	62,9	219,7	324,6
02/05/2007	0,2	3,4	1,1	21,7	1,93	54,5	183,8	370,1
08/05/2007	2,2	4,2	5,3	16,7	0,11	59,6	241,8	334,2
14/05/2007	1,6	2,4	1,1	14,6	0,08	45,2	259,0	291,0
15/05/2007	2,0	2,3	5,3	22,4	0,06	22,9	130,7	325,0
21/05/2007	5,9	6,1	5,8	55,9	2,47	53,7	198,2	389,0
29/05/2007	4,9	3,8	5,3	45,3	0,05	33,3	430,7	527,8
05/06/2007	4,5	3,7	5,7	43,5	1,98	30,6	339,9	478,8
11/06/2007	4,2	3,8	6,2	48,6	2,02	45,1	329,4	415,2
21/06/2007	3,7	4,0	5,6	54,2	1,34	34,9	454,3	508,3
28/06/2007	3,9	4,3	8,1	60,8	1,92	55,3	367,8	374,2
04/07/2007	3,1	4,2	9,2	46,3	1,28	72,4	615,5	517,9
12/07/2007	2,9	3,8	8,8	35,7	0,92	69,8	523,9	774,5
19/07/2007	2,4	3,7	11,8	26,3	2,44	164,3	1269,9	1112,9
23/07/2007	0,8	4,1	7,6	46,2	1,63	25,2	251,1	292,0
03/08/2007	2,7	4,2	4,6	58,2	1,27	45,8	673,2	674,0
14/08/2007	1,9	3,9	6,3	63,1	1,85	52,4	548,8	598,5
23/08/2007	2,3	4,6	5,1	50,3	2,09	43,3	428,9	632,9
30/08/2007	2,5	4,9	4,2	44,9	2,35	60,8	367,4	671,2
04/09/2007	2,6	3,4	6,9	42,3	2,32	90,2	715,5	792,8
11/09/2007	2,6	3,9	9,5	77,1	0,10	77,5	399,7	395,0
17/09/2007	3,9	7,8	11,2	78,9	2,09	73,8	586,9	640,4
25/09/2007	1,9	5,4	2,4	65,3	0,01	35,8	519,9	555,1
09/10/2007	1,7	4,4	2,4	116,5	1,71	89,8	378,9	575,2
17/10/2007	5,0	6,2	4,7	60,4	2,27	25,1	587,2	699,8
23/10/2007	2,4	2,8	2,0	53,5	1,47	8,67	290,6	371,9
29/10/2007	2,9	1,9	5,7	75,7	0,71	39,3	683,9	595,6

**Cuadro 9. Concentración de metales (ng/m<sup>3</sup>) presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en el sitio de muestreo ubicado en GOB-HE, mayo –noviembre 2007.**

Fecha	V (± 0,2)	Pb (± 0,5)	Cr (± 0,1)	Cu (± 0,8)	Ni (± 0,3)	Mn (± 0,7)	Al (± 0,9)	Fe (± 0,9)
02/05/2007	4,2	1,3	2,2	22,6	1,06	35,7	125,7	233,5
15/05/2007	4,9	2,0	3,4	21,7	1,45	43,2	148,3	276,4
24/05/2007	5,1	1,5	3,0	28,8	1,92	36,1	68,6	196,9
29/05/2007	4,8	2,4	5,4	28,6	1,13	38,7	253,8	316,5
05/06/2007	4,9	4,3	4,9	23,5	2,20	38,0	334,5	435,1
13/06/2007	2,2	2,4	7,7	25,9	1,20	77,8	386,1	329,3
14/06/2007	2,7	2,2	6,7	30,8	1,35	57,2	246,3	306,3
24/06/2007	2,3	2,9	8,8	32,2	2,04	64,9	458,9	287,5
04/07/2007	0,9	1,8	3,4	21,1	1,16	22,2	287,3	168,0
19/07/2007	2,6	4,2	2,4	27,9	2,29	85,9	453,8	883,0
23/07/2007	3,0	1,2	11,4	42,9	1,49	24,8	215,5	226,1
26/07/2007	3,2	4,9	10,7	47,8	2,31	44,2	321,8	387,4
08/08/2007	1,8	5,5	4,6	55,6	1,66	36,7	469,4	472,5
14/08/2007	4,5	4,2	8,7	64,3	2,45	50,3	387,2	345,2
21/08/2007	3,6	5,1	7,8	71,1	1,94	62,4	345,1	423,1
24/08/2007	3,9	5,6	11,4	86,4	2,33	66,8	287,6	264,5
02/09/2007	3,0	4,9	5,5	77,6	1,67	48,2	453,2	532,9
12/09/2007	2,5	4,3	9,3	158,2	1,24	32,9	800,9	854,7
17/09/2007	3,2	2,2	2,5	75,3	0,79	39,3	367,0	367,5
25/09/2007	3,5	5,4	3,6	93,2	1,15	47,9	315,0	542,8
07/10/2007	3,9	6,2	2,0	311,4	1,61	21,2	442,2	516,6
17/10/2007	2,9	7,8	4,0	82,4	2,33	38,6	347,6	693,2
21/10/2007	3,4	4,2	6,0	78,9	2,87	27,9	283,5	567,5
26/10/2007	3,7	4,0	6,4	113,5	2,04	42,5	355,3	456,0

**Cuadro 10. Concentración de metales (ng/m<sup>3</sup>) presentes en las partículas PM<sub>10</sub> colectadas en el sitio de muestreo ubicado en CCLR-BE, mayo –noviembre 2007.**

Fecha	V (± 0,2)	Pb (± 0,5)	Cr (± 0,1)	Cu (± 0,8)	Ni (± 0,3)	Mn (± 0,7)	Al (± 0,9)	Fe (± 0,9)
11/05/2007	13,0	2,4	2,7	287,2	5,5	31,8	421,1	678,8
14/05/2007	21,7	3,7	3,1	308,7	4,1	22,4	523,7	654,3
16/05/2007	18,5	5,2	0,9	213,9	3,9	31,7	489,6	525,9
28/05/2007	14,6	4,3	1,6	327,5	4,7	28,6	506,7	456,7
03/06/2007	13,4	5,5	3,7	365	6,9	33,6	523,8	823,5
11/06/2007	28,0	4,8	2,3	249,3	5,2	20,9	453,2	674
24/06/2007	19,4	2,9	1,9	309,8	6,1	17,6	609,7	509,8
25/06/2007	21,6	6,7	9,4	287,5	7,4	42,8	567,3	708,6
03/07/2007	16,9	8,4	7,2	329,7	10,3	57,5	874,2	912,3
11/07/2007	13,2	6,3	6	432,5	8,3	33,9	657,3	638,1
19/07/2007	17,6	5,7	5,6	230,9	9,6	42,6	431,9	532,9
26/07/2007	21,5	6,3	1,4	376,5	10,3	55,4	504,7	627,3
15/08/2007	13,5	4	2,7	259,2	5,5	31,8	511,1	656,8
21/08/2007	16,9	3,9	4,3	423,1	4	67,1	432,1	794
31/08/2007	14,8	2,8	1,2	243,5	5	91,3	368,6	479
04/09/2007	28,9	6,8	2,1	545,7	6	92,7	789,9	696,9
10/09/2007	22,0	3,2	6,2	500	4,8	33,3	462,3	366,4
12/09/2007	26,3	6,6	4,4	603,6	7,9	97,2	967,6	908,9
21/09/2007	18,3	6,6	3,3	398	5,6	26,2	549,1	567,5
24/09/2007	43,5	10,5	4	529,7	10,5	72,7	606	625
05/10/2007	34,5	3,5	3,2	360,8	8,5	33,2	556,2	449
15/10/2007	17,2	5	6,7	295,6	5,3	58,4	456,3	387,6
17/10/2007	27,0	7,6	4,5	363,2	7,2	46,2	780,1	638
19/10/2007	43,3	6,5	1,5	364,3	9,5	56,3	591,4	570,7
27/10/2007	47,0	10,4	6,9	487,5	11,6	88,5	544	653,2

## ANEXO IV

### Resultados de los análisis químicos de las muestras de precipitación total

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de iones inorgánicos y metales, para cada una de las muestras de precipitación total colectadas en cada uno de los sitios de muestreo:

**Cuadro 1. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo BN-SJ.**

Fecha	F (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (μS/cm)
28/08/2007	nd	0,24	nd	0,15	nd	2,14	2,98	nd	nd	nd	nd	4,71	16,04
29/08/2007	0,07	0,18	0,03	0,10	nd	1,64	5,50	nd	nd	nd	nd	4,40	12,77
30/08/2007	nd	0,60	0,03	0,51	nd	4,38	6,28	0,92	0,17	nd	nd	4,62	74,50
31/08/2007	nd	0,54	nd	0,13	nd	4,75	6,52	0,42	nd	nd	nd	4,28	26,90
04/09/2007	nd	0,12	nd	0,08	nd	1,58	5,57	nd	nd	nd	nd	4,59	10,92
05/09/2007	nd	1,42	0,03	0,19	nd	2,95	6,72	0,53	0,54	nd	nd	4,67	9,56
06/09/2007	nd	0,52	0,02	0,12	nd	2,81	6,62	0,12	0,09	nd	nd	4,87	10,20
17/09/2007	nd	0,14	nd	0,08	nd	0,89	4,98	nd	nd	nd	0,10	5,50	7,78
19/09/2007	nd	0,15	0,02	0,16	nd	2,07	5,37	0,09	nd	nd	0,23	5,56	12,10
20/09/2007	nd	0,17	nd	0,12	nd	2,01	5,06	nd	nd	nd	nd	5,11	10,8
21/09/2007	nd	0,18	nd	0,18	nd	1,51	5,14	nd	nd	nd	nd	5,02	7,78
28/09/2007	nd	0,12	0,04	0,16	nd	2,76	3,32	nd	nd	nd	1,20	5,59	17,88
01/10/2007	nd	0,29	nd	0,13	nd	1,90	3,12	nd	nd	nd	nd	5,21	9,48
02/10/2007	nd	0,26	nd	0,16	nd	1,43	3,19	nd	nd	nd	0,12	5,1	9,77
04/10/2007	nd	0,07	nd	0,18	nd	1,54	2,98	nd	nd	nd	nd	4,63	10,72
09/10/2007	nd	0,12	nd	0,11	nd	2,05	3,42	nd	nd	nd	0,07	5,31	22,60
10/10/2007	nd	0,37	0,05	0,11	nd	2,84	3,85	0,20	0,30	nd	0,90	5,17	5,67
11/10/2007	nd	0,44	0,04	0,19	nd	4,82	3,72	nd	nd	nd	nd	5,33	3,60
12/10/2007	nd	0,17	0,14	0,10	nd	4,94	3,75	0,32	nd	nd	1,81	5,28	4,78
16/10/2007	nd	0,24	nd	0,09	nd	1,56	5,32	nd	nd	nd	0,29	5,09	5,02
17/10/2007	nd	0,67	nd	0,20	nd	3,42	5,26	0,10	0,24	nd	1,13	5,11	6,32
19/10/2007	nd	0,19	nd	0,06	nd	1,38	5,28	0,16	nd	nd	nd	5,12	11,3
22/10/2007	nd	0,12	nd	0,06	nd	1,08	6,52	nd	nd	nd	nd	5,73	5,54
02/11/2007	nd	0,12	nd	0,05	nd	1,87	5,24	nd	nd	nd	nd	5,55	6,29
07/11/2007	nd	0,26	nd	0,07	nd	2,25	4,76	nd	nd	nd	nd	5,81	5,45

nd: no detectable

**Cuadro 2. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo MSJ-SJ.**

Fecha	F (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (µS/cm)
28/08/2007	nd	0,22	nd	0,12	nd	1,92	6,60	nd	nd	nd	nd	5,05	10,29
29/08/2007	nd	0,11	0,03	0,09	nd	1,32	5,04	nd	nd	nd	nd	4,90	9,64
30/08/2007	0,07	2,12	0,03	0,39	nd	3,81	6,67	0,87	0,25	0,13	0,66	4,70	59,90
31/08/2007	nd	0,12	nd	0,08	nd	1,90	5,38	nd	nd	nd	nd	4,66	13,40
03/09/2007	nd	0,21	nd	0,10	nd	1,52	5,13	nd	nd	nd	nd	4,50	12,08
04/09/2007	nd	0,15	nd	0,06	nd	1,49	5,92	nd	nd	nd	nd	4,65	9,61
05/09/2007	nd	0,27	nd	0,09	nd	1,25	5,56	nd	nd	nd	nd	5,15	7,00
06/09/2007	nd	0,16	0,02	0,07	nd	1,71	5,52	nd	nd	nd	nd	5,44	8,10
07/09/2007	nd	1,13	0,03	0,68	nd	7,45	7,10	1,34	0,87	nd	1,06	5,02	9,72
10/09/2007	nd	0,16	nd	0,09	nd	2,69	5,30	0,24	nd	nd	nd	4,26	16,34
11/09/2007	nd	0,24	nd	0,13	nd	3,15	4,66	0,15	nd	nd	nd	4,90	12,87
17/09/2007	nd	0,23	nd	0,07	nd	1,01	5,04	nd	nd	nd	nd	5,63	5,96
18/09/2007	nd	0,33	nd	0,19	nd	1,62	5,70	0,24	nd	nd	nd	5,42	9,90
19/09/2007	nd	0,16	nd	0,12	nd	2,50	5,43	0,16	nd	nd	nd	4,15	21,40
20/09/2007	nd	0,15	nd	0,12	nd	2,48	4,71	0,21	nd	nd	nd	4,50	19,40
21/09/2007	nd	0,13	nd	0,14	nd	1,38	5,07	0,18	nd	nd	nd	4,57	9,98
24/09/2007	nd	0,12	nd	0,09	nd	1,64	5,01	0,31	nd	nd	nd	4,36	10,59
28/09/2007	nd	0,44	nd	0,16	nd	2,93	5,51	0,22	0,17	nd	nd	4,65	13,41
29/09/2007	nd	0,20	nd	0,89	nd	2,47	4,69	0,30	0,25	nd	0,41	4,25	32,20
01/10/2007	nd	0,12	0,02	0,18	nd	1,83	2,78	0,08	0,11	nd	nd	4,93	10,53
02/10/2007	nd	0,20	0,02	0,14	nd	0,99	3,18	0,15	0,25	nd	nd	4,78	8,07
04/10/2007	nd	0,47	0,02	0,41	nd	3,78	3,19	0,21	0,22	nd	0,49	4,55	21,80
05/10/2007	0,06	0,24	nd	0,21	nd	1,69	3,47	0,42	0,05	nd	nd	4,05	13,49
08/10/2007	0,05	0,16	nd	0,10	nd	1,87	4,05	0,24	nd	nd	0,10	5,40	10,23
09/10/2007	nd	0,15	0,03	0,08	nd	1,34	3,24	0,19	nd	nd	nd	5,30	11,20
10/10/2007	nd	0,39	0,02	0,10	nd	2,74	3,54	0,21	0,18	nd	nd	5,02	28,30
11/10/2007	nd	0,45	nd	0,24	nd	0,69	3,80	nd	nd	nd	nd	4,75	8,12
12/10/2007	nd	0,52	nd	0,32	nd	2,89	4,23	nd	nd	nd	nd	5,02	7,63
16/10/2007	nd	0,17	nd	0,06	nd	1,39	5,11	nd	nd	nd	nd	4,72	12,35
17/10/2007	nd	0,37	nd	0,41	nd	3,12	5,04	nd	nd	nd	nd	4,86	14,10
18/10/2007	nd	0,26	nd	0,27	nd	0,79	5,09	0,16	nd	nd	nd	5,12	8,97
19/10/2007	nd	1,03	nd	0,22	nd	7,63	6,67	1,81	0,74	nd	0,35	5,23	9,76
22/10/2007	nd	0,13	nd	0,06	nd	1,05	5,80	0,24	nd	nd	nd	5,51	6,46
29/10/2007	nd	0,85	nd	0,31	nd	3,45	4,85	0,21	nd	nd	nd	5,70	12,85
30/10/2007	nd	0,41	nd	0,22	nd	4,12	4,23	0,17	nd	nd	nd	4,97	11,03
31/10/2007	nd	0,39	nd	0,48	nd	3,02	4,31	0,35	nd	nd	nd	5,03	9,84
02/11/2007	nd	0,12	nd	0,06	nd	2,35	5,19	nd	nd	nd	nd	4,30	12,15
07/11/2007	nd	0,12	nd	0,05	nd	1,69	5,94	nd	nd	nd	nd	4,75	10,34

**nd: no detectable**

**Cuadro 3. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo MSP-SJ.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (µS/cm)
28/08/2007	nd	0,23	nd	0,12	nd	2,18	5,76	nd	nd	nd	nd	5,03	11,75
29/08/2007	nd	0,14	0,02	0,12	nd	1,92	5,35	0,23	nd	nd	nd	4,75	13,31
30/08/2007	nd	0,25	0,02	0,24	nd	3,20	5,92	0,37	nd	nd	nd	4,70	18,56
03/09/2007	nd	0,16	nd	0,09	nd	1,63	5,36	0,17	nd	nd	nd	4,76	10,96
04/09/2007	nd	0,13	nd	0,06	nd	1,30	5,57	nd	nd	nd	nd	4,60	9,28
05/09/2007	nd	0,89	0,05	0,23	nd	3,03	6,02	0,53	0,42	nd	0,32	6,00	41,50
06/09/2007	nd	0,27	0,02	0,06	nd	1,51	5,20	0,13	nd	nd	nd	5,45	13,80
07/09/2007	nd	0,62	0,05	0,50	nd	7,57	6,15	0,86	0,26	nd	1,45	4,64	14,52
10/09/2007	nd	0,17	nd	0,15	nd	2,20	5,35	0,19	nd	nd	nd	4,75	12,26
11/09/2007	nd	0,25	nd	0,08	nd	0,20	1,60	0,78	nd	nd	nd	4,81	12,37
17/09/2007	nd	0,13	nd	0,07	nd	0,83	4,81	0,14	nd	nd	nd	5,83	5,02
18/09/2007	nd	0,19	nd	0,25	nd	1,26	5,10	0,08	nd	nd	nd	4,89	21,70
19/09/2007	nd	0,20	nd	0,19	nd	2,82	5,48	0,14	nd	nd	nd	4,40	19,59
20/09/2007	nd	0,16	nd	0,14	nd	2,37	3,56	0,24	nd	nd	nd	4,55	17,10
21/09/2007	nd	0,15	nd	0,66	nd	1,92	4,86	0,11	nd	nd	nd	3,90	36,10
22/09/2007	nd	0,20	nd	0,05	nd	1,25	6,37	nd	nd	nd	nd	4,57	8,50
24/09/2007	nd	0,45	nd	0,12	nd	2,45	4,12	nd	nd	nd	nd	4,10	29,50
28/09/2007	nd	0,31	nd	0,16	nd	3,70	5,02	0,20	nd	nd	nd	4,21	19,18
29/09/2007	nd	0,77	nd	1,87	nd	2,49	4,53	0,34	0,22	nd	nd	5,10	11,80
01/10/2007	nd	0,16	nd	0,10	nd	1,44	3,15	0,12	nd	nd	nd	4,45	7,23
02/10/2007	nd	0,29	0,03	0,14	nd	1,53	3,06	0,16	nd	nd	nd	4,96	10,45
04/10/2007	nd	0,31	nd	0,23	nd	1,91	3,21	nd	0,42	nd	nd	4,16	14,15
05/10/2007	nd	0,38	nd	0,20	nd	2,11	3,82	0,06	0,23	nd	nd	4,10	15,40
08/10/2007	nd	0,57	nd	0,37	nd	2,63	4,30	0,37	0,20	nd	nd	4,55	11,20
09/10/2007	nd	0,09	0,04	0,18	nd	1,86	3,18	0,07	nd	nd	nd	4,41	10,58
10/10/2007	nd	0,10	nd	0,16	nd	1,92	4,02	0,11	nd	nd	nd	4,25	8,83
11/10/2007	nd	0,21	nd	0,23	nd	0,95	3,64	0,22	nd	nd	nd	5,10	5,50
16/10/2007	nd	0,15	nd	0,16	nd	1,53	5,18	nd	nd	nd	nd	4,32	8,64
17/10/2007	nd	0,41	nd	0,16	nd	3,25	5,94	0,24	0,26	nd	nd	4,89	9,65
18/10/2007	nd	0,18	nd	0,05	nd	1,20	5,39	0,17	0,22	nd	nd	5,08	8,63
19/10/2007	nd	0,56	nd	0,29	nd	2,81	6,53	1,31	0,48	nd	0,43	4,90	8,45
22/10/2007	nd	0,65	nd	0,17	nd	3,12	5,12	0,45	0,20	nd	nd	4,77	12,60
29/10/2007	nd	0,47	nd	0,19	nd	2,75	4,85	0,17	nd	nd	nd	5,40	30,30
30/10/2007	nd	0,33	nd	0,22	nd	1,89	3,98	nd	nd	nd	nd	5,03	17,23
31/10/2007	nd	0,56	nd	0,23	nd	2,24	4,12	nd	nd	nd	nd	5,07	25,40
02/11/2007	nd	0,13	nd	0,10	nd	2,18	4,92	nd	0,19	nd	nd	5,14	13,21
07/11/2007	nd	0,30	nd	0,08	nd	1,91	6,42	0,32	0,15	nd	nd	5,31	5,64

nd: no detectable

**Cuadro 4. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo ICE-SJ**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (μS/cm)
28/08/2007	nd	0,23	nd	0,14	nd	2,28	5,92	nd	nd	nd	nd	4,91	12,74
29/08/2007	nd	0,29	nd	0,12	nd	1,65	3,14	nd	nd	nd	nd	4,68	14,42
31/08/2007	nd	0,12	nd	0,18	nd	1,87	4,69	nd	nd	nd	nd	4,55	13,00
03/09/2007	nd	0,15	nd	0,11	nd	1,51	5,09	nd	nd	nd	nd	4,53	12,27
04/09/2007	nd	0,16	nd	0,16	nd	1,47	6,71	nd	nd	nd	nd	4,45	11,14
05/09/2007	nd	0,16	nd	0,19	nd	1,35	5,32	nd	nd	nd	nd	4,78	8,70
06/09/2007	nd	0,11	nd	0,08	nd	1,34	5,13	nd	nd	nd	nd	5,10	7,80
07/09/2007	nd	0,48	nd	0,74	nd	10,28	6,26	0,41	nd	nd	0,79	4,87	8,29
10/09/2007	nd	0,18	nd	0,12	nd	2,74	5,56	nd	nd	nd	nd	4,13	18,26
11/09/2007	nd	0,18	nd	0,32	nd	2,41	5,41	0,17	nd	nd	nd	4,33	20,70
17/09/2007	nd	0,21	nd	0,19	nd	1,43	5,36	nd	nd	nd	nd	5,10	8,12
18/09/2007	nd	0,22	0,03	0,17	nd	1,60	5,21	nd	nd	nd	nd	5,05	10,80
19/09/2007	nd	0,16	nd	0,10	nd	2,53	5,13	nd	nd	nd	nd	4,54	15,32
20/09/2007	nd	0,12	nd	0,16	nd	2,77	4,74	nd	nd	nd	nd	4,23	22,50
21/09/2007	nd	0,18	nd	0,23	nd	1,87	5,69	nd	nd	nd	nd	4,64	14,05
24/09/2007	nd	0,12	nd	0,09	nd	1,52	5,00	nd	nd	nd	nd	4,72	8,50
01/10/2007	nd	0,13	nd	0,20	nd	1,79	2,93	nd	nd	nd	nd	4,31	12,80
02/10/2007	nd	0,23	nd	0,15	nd	1,34	3,14	nd	nd	nd	nd	5,09	74,30
05/10/2007	nd	0,24	nd	0,30	nd	2,42	3,61	0,17	nd	nd	nd	3,90	30,80
08/10/2007	nd	0,20	nd	0,08	nd	1,61	3,19	nd	nd	nd	nd	4,55	9,54
09/10/2007	nd	0,07	nd	0,15	nd	1,07	3,45	0,20	nd	nd	nd	5,09	14,00
10/10/2007	nd	0,23	nd	0,18	nd	2,75	4,82	0,14	nd	nd	nd	4,90	23,15
11/10/2007	nd	0,31	nd	0,12	nd	0,57	3,55	nd	nd	nd	nd	5,25	14,00
16/10/2007	nd	0,12	nd	0,08	nd	1,63	4,54	nd	nd	nd	nd	5,14	12,36
17/10/2007	nd	0,27	nd	0,17	nd	2,12	5,53	0,38	nd	nd	nd	5,67	13,40
18/10/2007	nd	0,24	nd	0,55	nd	1,17	5,34	0,24	nd	nd	nd	4,56	14,23
19/10/2007	nd	1,69	nd	0,21	nd	5,72	6,86	1,22	nd	nd	nd	4,90	11,90
22/10/2007	nd	0,29	nd	0,08	nd	1,02	5,64	0,21	nd	nd	nd	5,00	8,50
02/11/2007	nd	0,13	nd	0,06	nd	2,21	4,73	nd	nd	nd	nd	4,58	16,33
07/11/2007	nd	0,14	nd	0,07	nd	1,81	4,71	nd	nd	nd	nd	4,32	12,76

**nd: no detectable**



**Cuadro 5. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo SP-SJ.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (μS/cm)
28/08/2007	nd	0,24	nd	0,16	nd	2,67	5,67	0,12	nd	nd	nd	4,83	14,59
29/08/2007	nd	0,16	nd	0,11	nd	1,85	5,43	0,17	nd	nd	nd	4,55	12,52
30/08/2007	nd	0,37	nd	0,30	nd	2,79	5,80	0,37	nd	nd	nd	4,66	18,63
31/08/2007	nd	0,19	nd	0,08	nd	2,01	5,18	0,12	nd	nd	nd	4,31	15,40
03/09/2007	nd	0,16	nd	0,10	nd	1,76	6,04	0,20	nd	nd	nd	4,40	11,97
04/09/2007	nd	0,10	nd	0,14	nd	1,17	5,23	nd	nd	nd	nd	4,70	6,78
05/09/2007	nd	0,21	nd	0,19	nd	1,79	6,35	0,21	nd	nd	nd	5,20	9,26
06/09/2007	nd	0,12	nd	0,07	nd	1,14	4,96	0,27	0,26	nd	nd	5,15	6,66
10/09/2007	nd	0,19	nd	0,13	nd	2,30	3,10	nd	nd	nd	nd	4,35	12,88
11/09/2007	nd	0,15	nd	0,23	nd	1,62	3,67	nd	nd	nd	nd	4,89	13,56
17/09/2007	nd	0,12	nd	0,15	nd	0,61	4,73	nd	nd	nd	nd	5,70	4,52
18/09/2007	nd	0,14	nd	0,16	nd	1,10	4,97	0,10	nd	nd	nd	4,99	8,05
19/09/2007	nd	0,18	nd	0,15	nd	2,63	5,09	0,25	nd	nd	nd	4,15	26,00
20/09/2007	nd	0,12	nd	0,69	nd	2,09	4,83	0,17	nd	nd	nd	4,07	39,40
21/09/2007	nd	0,13	nd	0,17	nd	1,42	5,21	0,35	nd	nd	nd	5,20	8,16
24/09/2007	nd	0,27	nd	0,24	nd	2,54	4,78	nd	nd	nd	nd	4,25	16,35
28/09/2007	nd	0,35	nd	0,13	nd	2,35	5,94	0,18	0,31	nd	nd	5,59	14,14
01/10/2007	nd	0,11	nd	0,10	nd	1,57	3,05	0,45	0,24	nd	nd	4,16	8,66
02/10/2007	nd	0,11	nd	0,14	nd	1,30	2,91	0,26	0,69	nd	nd	4,80	10,40
04/10/2007	nd	0,54	0,05	0,37	nd	6,03	3,54	0,36	0,74	0,25	1,78	4,71	9,27
05/10/2007	nd	0,29	nd	0,23	nd	1,93	4,05	nd	0,18	nd	nd	5,14	9,62
08/10/2007	nd	0,14	0,02	0,10	nd	1,69	3,75	nd	nd	nd	nd	5,03	8,67
09/10/2007	nd	0,13	nd	0,17	nd	1,56	2,53	nd	nd	nd	nd	4,36	17,60
10/10/2007	nd	0,10	0,02	0,16	nd	1,96	3,96	nd	nd	nd	nd	4,87	11,88
11/10/2007	nd	0,04	nd	0,23	nd	0,70	3,26	nd	nd	nd	nd	5,25	5,20
12/10/2007	nd	0,31	nd	0,17	nd	1,87	4,12	0,32	nd	nd	nd	4,87	12,41
16/10/2007	nd	0,33	nd	0,15	nd	1,40	4,96	nd	nd	nd	nd	4,95	11,27
17/10/2007	nd	0,29	nd	0,13	0,68	1,99	5,30	0,28	nd	nd	nd	4,73	10,48
18/10/2007	nd	0,22	nd	0,16	nd	0,89	5,02	nd	nd	nd	nd	4,57	11,25
19/10/2007	nd	0,37	nd	0,19	nd	4,59	6,32	0,59	0,42	nd	0,27	4,88	14,20
22/10/2007	nd	0,14	nd	0,17	nd	1,01	5,90	0,64	nd	nd	nd	5,20	16,46
29/10/2007	nd	0,47	nd	0,14	nd	2,68	4,56	0,55	nd	nd	nd	5,04	17,08
30/10/2007	nd	0,28	nd	0,21	nd	3,16	3,89	0,27	nd	nd	nd	5,34	11,23
31/10/2007	nd	0,25	nd	0,13	nd	3,89	5,01	0,84	nd	nd	nd	5,29	14,02
02/11/2007	nd	0,17	nd	0,06	nd	1,94	5,63	nd	nd	nd	nd	4,56	14,90
07/11/2007	nd	0,15	nd	0,06	nd	2,18	4,79	0,15	nd	nd	nd	4,17	15,69

nd: no detectable

**Cuadro 6. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo ILA-HE.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (µS/cm)
30/08/2007	0,05	9,68	0,06	0,23	nd	2,09	6,48	0,81	0,48	0,61	2,46	5,55	20,30
31/08/2007	nd	2,15	0,06	0,19	nd	3,42	5,26	0,24	0,25	nd	0,78	4,90	55,40
03/09/2007	nd	0,49	nd	0,14	nd	1,24	5,48	nd	nd	nd	nd	5,17	9,50
04/09/2007	nd	0,19	nd	0,07	nd	1,53	6,24	nd	nd	nd	nd	4,94	24,30
06/09/2007	nd	0,40	0,03	0,12	nd	2,64	5,68	nd	nd	nd	0,14	5,52	11,73
07/09/2007	nd	0,76	0,05	0,59	nd	6,59	7,85	0,49	0,32	0,28	2,18	4,87	12,90
10/09/2007	nd	0,21	nd	0,11	nd	2,07	5,30	nd	nd	nd	nd	4,55	12,37
11/09/2007	nd	0,25	nd	0,29	nd	2,03	5,55	0,08	nd	nd	nd	5,01	32,00
14/09/2007	nd	0,24	nd	0,08	nd	1,77	5,05	nd	nd	nd	0,39	5,83	9,41
17/09/2007	nd	0,13	nd	0,14	nd	0,63	4,80	nd	nd	nd	nd	6,10	4,20
18/09/2007	nd	0,26	0,04	0,17	nd	1,02	4,97	nd	nd	nd	nd	5,32	13,56
19/09/2007	nd	0,13	nd	0,17	nd	1,30	5,66	nd	nd	nd	nd	4,70	7,96
20/09/2007	nd	0,12	nd	0,11	nd	1,84	5,00	nd	nd	nd	nd	4,72	22,00
21/09/2007	nd	0,35	nd	0,40	nd	2,19	5,70	0,27	nd	nd	0,12	5,06	14,56
24/09/2007	nd	0,11	nd	0,09	nd	1,88	4,99	nd	nd	nd	nd	5,45	8,89
25/09/2007	nd	0,24	nd	0,10	nd	3,90	6,27	nd	nd	nd	nd	4,70	7,80
26/09/2007	nd	0,21	nd	0,20	nd	1,52	6,20	0,25	nd	nd	nd	5,15	16,30
27/09/2007	nd	0,43	0,05	0,17	nd	3,19	6,05	0,43	0,14	nd	0,42	4,90	12,56
28/09/2007	nd	0,58	nd	0,21	nd	2,85	5,47	nd	nd	nd	nd	4,28	17,54
01/10/2007	nd	0,08	nd	0,14	nd	1,50	3,05	nd	nd	nd	nd	4,15	9,40
02/10/2007	nd	0,08	nd	0,10	nd	0,90	4,92	nd	nd	nd	nd	5,01	6,71
03/10/2007	nd	0,22	nd	0,15	nd	2,03	3,18	nd	nd	nd	nd	4,29	11,09
10/10/2007	nd	0,08	nd	0,15	nd	1,02	3,79	nd	nd	nd	nd	4,95	16,60
11/10/2007	nd	0,08	nd	0,24	nd	0,52	4,15	nd	nd	nd	nd	5,30	8,00
12/10/2007	nd	0,04	nd	0,32	nd	0,96	3,18	nd	nd	nd	nd	5,23	12,60
16/10/2007	nd	0,23	nd	0,19	nd	2,13	4,50	nd	nd	nd	nd	4,98	14,57
17/10/2007	nd	1,17	nd	0,56	nd	2,49	6,81	0,45	0,16	nd	nd	4,64	15,23
18/10/2007	nd	0,42	nd	0,24	nd	2,53	6,17	0,71	0,23	nd	0,33	5,07	17,32
19/10/2007	nd	0,28	nd	0,10	nd	2,89	6,03	0,88	nd	nd	0,55	5,21	8,97
22/10/2007	nd	0,10	nd	0,15	nd	0,85	5,54	nd	nd	nd	nd	4,77	5,30
26/10/2007	nd	0,32	nd	0,19	nd	2,78	5,87	0,49	nd	nd	0,82	5,26	7,84
29/10/2007	nd	0,72	nd	0,27	nd	3,02	4,45	nd	nd	nd	nd	5,40	11,06
31/10/2007	nd	0,53	nd	0,19	nd	3,12	5,02	nd	nd	nd	nd	5,01	13,59
01/11/2007	nd	0,13	nd	0,13	nd	1,73	3,30	nd	nd	nd	nd	4,51	13,04
05/11/2007	nd	0,87	nd	0,12	nd	2,58	3,89	nd	nd	nd	nd	4,67	16,72
06/11/2007	nd	0,24	nd	0,24	nd	2,14	4,27	nd	nd	nd	nd	4,78	15,38
07/11/2007	nd	0,12	nd	0,06	nd	0,85	4,91	nd	nd	nd	nd	4,61	12,78

**nd: no detectable**

**Cuadro 7. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo REC-HE**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (μS/cm)
27/08/2007	0,05	0,14	nd	0,09	nd	1,86	5,78	0,12	nd	nd	nd	4,40	12,04
28/08/2007	nd	0,09	nd	0,06	nd	1,70	6,03	nd	nd	nd	nd	5,04	9,84
29/08/2007	nd	0,10	0,04	0,11	nd	2,80	5,07	0,29	nd	nd	nd	4,90	13,83
30/08/2007	nd	0,11	nd	0,16	nd	1,56	5,08	0,19	nd	nd	nd	4,84	13,40
31/08/2007	nd	0,21	nd	0,24	nd	1,37	4,94	0,30	nd	nd	nd	4,25	21,50
03/09/2007	nd	0,09	nd	0,07	nd	0,88	5,23	nd	nd	nd	nd	4,90	5,71
04/09/2007	nd	0,10	nd	0,16	nd	1,49	5,64	nd	nd	nd	nd	5,06	29,00
06/09/2007	nd	0,20	nd	0,13	nd	1,58	3,03	nd	nd	nd	nd	4,67	10,89
07/09/2007	nd	0,34	0,03	0,57	nd	11,10	6,77	0,76	0,14	nd	2,01	4,53	17,23
10/09/2007	nd	0,17	nd	0,19	nd	2,11	5,14	nd	nd	nd	nd	4,60	11,80
11/09/2007	nd	0,41	nd	0,22	nd	2,85	5,18	0,30	nd	nd	nd	4,40	19,61
16/09/2007	nd	0,57	0,02	0,31	nd	2,56	5,25	nd	nd	nd	nd	5,00	11,52
17/09/2007	nd	0,11	nd	0,06	nd	0,87	4,68	nd	nd	nd	nd	5,97	4,67
18/09/2007	nd	0,28	0,03	0,17	nd	1,98	5,62	0,10	0,11	0,12	0,44	4,81	12,57
19/09/2007	nd	0,14	nd	0,09	nd	1,97	5,61	0,23	nd	nd	nd	4,63	8,75
20/09/2007	nd	0,15	nd	0,46	nd	2,78	5,87	0,24	nd	nd	nd	4,27	29,70
21/09/2007	nd	0,19	0,04	0,34	nd	4,56	5,00	0,54	nd	nd	0,31	4,44	21,9
24/09/2007	nd	0,15	nd	0,19	nd	2,45	5,55	0,32	nd	nd	nd	5,10	10,85
25/08/2007	nd	0,15	nd	0,11	nd	3,01	5,37	nd	nd	nd	nd	4,57	20,70
26/09/2007	nd	0,21	nd	0,20	nd	1,37	5,47	0,11	nd	nd	nd	5,30	8,29
27/09/2007	nd	0,43	0,05	0,20	nd	3,59	5,59	0,57	0,15	nd	0,28	4,15	17,54
01/10/2007	nd	0,15	nd	0,13	nd	2,26	4,87	0,32	0,12	nd	0,15	4,25	12,36
02/10/2007	nd	0,12	nd	0,10	nd	1,07	3,02	nd	nd	nd	nd	4,89	5,80
03/10/2007	nd	0,23	0,19	0,24	nd	7,71	3,15	1,19	0,11	nd	1,26	4,78	13,20
05/10/2007	nd	0,18	nd	0,09	nd	1,26	3,78	0,87	0,37	nd	nd	5,10	10,20
10/10/2007	nd	0,07	nd	0,14	nd	1,23	3,66	nd	nd	nd	nd	5,21	5,91
11/10/2007	nd	0,07	nd	0,12	nd	0,86	3,61	nd	nd	nd	nd	4,97	12,35
16/10/2007	nd	0,20	nd	0,09	nd	2,29	5,24	nd	nd	nd	nd	5,32	7,89
17/10/2007	nd	0,18	nd	0,97	nd	5,21	5,63	0,26	nd	nd	0,07	4,67	13,45
18/10/2007	nd	0,45	nd	0,27	nd	5,56	5,91	0,13	0,14	0,12	2,64	4,90	17,09
19/10/2007	nd	0,19	nd	0,12	nd	5,46	5,23	0,79	0,14	nd	1,28	4,76	16,30
26/10/2007	nd	0,45	nd	0,29	nd	5,87	7,15	0,42	0,18	nd	1,84	5,12	15,77
29/10/2007	nd	0,37	nd	0,17	nd	4,12	5,14	0,34	nd	nd	0,75	5,85	6,18
30/10/2007	nd	0,52	nd	0,25	nd	4,23	4,95	0,27	nd	nd	1,12	5,22	11,45
31/10/2007	nd	0,24	nd	0,14	nd	5,21	5,31	0,86	0,15	nd	1,04	4,57	13,76
01/11/2007	nd	0,14	nd	0,22	nd	1,93	4,30	nd	nd	nd	nd	4,39	14,86
05/11/2007	nd	0,19	nd	0,18	nd	3,15	5,12	0,24	nd	nd	1,15	4,90	15,23
06/11/2007	nd	0,13	nd	0,10	nd	2,59	4,58	0,17	nd	nd	nd	4,25	16,56
07/11/2007	nd	0,30	nd	0,14	nd	1,91	6,42	0,32	0,15	nd	nd	4,78	17,40

nd: no detectable

**Cuadro 8. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo MEC-HE.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (µS/cm)
27/08/2007	Nd	1,12	nd	0,22	nd	2,91	7,16	0,49	0,64	nd	nd	5,34	10,73
28/08/2007	Nd	0,10	nd	0,15	nd	1,19	3,23	nd	nd	nd	nd	5,23	8,51
29/08/2007	Nd	0,11	nd	0,10	nd	1,25	4,96	nd	nd	nd	nd	4,90	9,13
30/08/2007	nd	0,13	nd	0,17	nd	1,37	5,76	nd	nd	nd	nd	4,75	10,85
31/08/2007	0,08	0,17	nd	0,17	nd	2,85	4,88	0,20	nd	nd	nd	4,30	19,92
03/09/2007	nd	0,16	nd	0,14	nd	1,21	5,59	nd	nd	nd	nd	5,30	9,95
04/09/2007	nd	0,10	nd	0,15	nd	1,37	5,25	nd	nd	nd	nd	5,36	28,90
06/09/2007	nd	0,14	nd	0,10	nd	1,11	5,20	0,11	nd	nd	nd	5,30	6,48
07/09/2007	nd	0,21	nd	0,44	nd	5,93	3,87	0,12	nd	nd	nd	5,21	7,74
10/09/2007	nd	0,10	nd	0,09	nd	2,18	3,31	nd	nd	nd	nd	4,70	16,36
11/09/2007	nd	0,16	nd	0,27	nd	2,20	5,35	0,13	nd	nd	nd	5,03	17,45
14/09/2007	nd	0,31	nd	0,14	nd	2,04	5,46	nd	0,10	nd	nd	5,60	9,98
17/09/2007	nd	0,11	nd	0,05	nd	0,68	4,92	nd	nd	nd	nd	5,45	4,64
18/09/2007	nd	0,17	nd	0,17	nd	1,16	4,99	nd	nd	nd	nd	5,64	5,72
19/09/2007	nd	0,14	nd	0,09	nd	1,64	6,25	nd	nd	nd	nd	4,49	10,40
20/09/2007	nd	0,15	nd	0,15	nd	2,59	5,12	nd	nd	nd	nd	5,45	20,40
21/09/2007	nd	0,19	nd	0,18	nd	1,83	5,57	nd	nd	nd	nd	5,80	20,90
24/09/2007	nd	0,14	nd	0,11	nd	2,30	4,86	nd	nd	nd	nd	4,58	15,34
25/09/2007	nd	0,20	nd	0,11	nd	2,78	5,81	nd	nd	nd	nd	4,36	17,41
27/09/2007	nd	0,33	nd	0,26	nd	2,69	6,06	0,34	nd	nd	nd	4,62	16,03
28/09/2007	nd	0,27	nd	0,17	nd	3,52	5,39	0,29	nd	nd	0,13	4,78	15,93
01/10/2007	nd	0,11	nd	0,15	nd	1,54	3,61	nd	nd	nd	nd	5,10	8,96
02/10/2007	nd	0,12	nd	0,08	nd	0,52	3,78	nd	nd	nd	nd	5,10	11,38
03/10/2007	nd	0,09	nd	0,14	nd	1,47	3,27	nd	nd	nd	nd	4,99	6,85
10/10/2007	nd	0,08	nd	0,16	nd	0,86	3,89	nd	nd	nd	nd	5,05	4,44
11/10/2007	nd	0,09	nd	0,10	nd	0,48	3,98	nd	nd	nd	nd	5,15	3,70
12/10/2007	nd	0,03	nd	0,22	nd	0,52	3,20	nd	nd	nd	nd	4,65	9,56
16/10/2007	nd	0,19	nd	0,19	nd	2,22	4,29	nd	nd	nd	nd	4,87	10,23
17/10/2007	nd	0,20	nd	0,19	nd	1,47	5,08	0,23	nd	nd	nd	5,10	5,96
18/10/2007	nd	0,24	nd	0,15	nd	2,86	5,88	0,25	nd	nd	nd	4,52	12,39
19/10/2007	nd	0,15	nd	0,16	nd	2,49	5,18	0,76	nd	nd	nd	5,09	9,85
22/10/2007	nd	0,13	nd	0,17	nd	1,24	4,97	nd	nd	nd	nd	5,30	6,49
26/10/2007	nd	0,46	nd	0,20	nd	2,35	4,01	nd	nd	nd	nd	5,09	7,01
29/10/2007	nd	0,25	nd	0,09	nd	2,25	3,78	nd	nd	nd	nd	5,26	8,66
31/10/2007	nd	0,13	nd	0,21	nd	2,87	3,96	0,24	nd	nd	nd	5,28	22,40
01/11/2007	nd	0,32	nd	0,16	nd	3,15	4,12	nd	nd	nd	nd	4,47	13,36
06/11/2007	nd	0,10	nd	0,15	nd	1,77	2,98	nd	nd	nd	nd	4,33	13,74
07/11/2007	nd	0,09	nd	0,23	nd	0,88	5,01	nd	nd	nd	nd	4,50	20,36

nd: no detectable

**Cuadro 9. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo CBN-HE.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (μS/cm)
28/08/2007	nd	0,11	nd	0,09	nd	1,73	5,30	nd	nd	nd	nd	4,30	12,52
30/08/2007	nd	0,16	nd	0,17	nd	1,88	5,83	nd	nd	nd	nd	5,60	9,20
31/08/2007	nd	0,14	nd	0,10	nd	2,17	5,32	nd	nd	nd	nd	4,34	14,70
04/09/2007	nd	0,17	nd	0,06	nd	1,02	5,47	nd	nd	nd	nd	4,64	7,06
05/09/2007	nd	0,18	nd	0,12	nd	1,47	5,12	0,07	nd	nd	nd	4,72	10,41
11/09/2007	nd	0,13	nd	0,11	nd	2,01	4,67	0,17	nd	nd	nd	4,65	12,78
17/09/2007	nd	0,17	nd	0,17	nd	1,16	4,87	0,24	nd	nd	nd	4,23	13,65
19/09/2007	nd	0,11	nd	0,17	nd	1,16	4,47	nd	nd	nd	nd	5,63	6,21
20/09/2007	nd	0,15	nd	0,11	nd	1,95	5,12	nd	nd	nd	nd	4,40	15,90
21/09/2007	nd	0,20	nd	0,28	nd	2,60	5,02	0,09	nd	nd	nd	4,35	14,30
01/10/2007	nd	0,12	nd	0,13	nd	1,28	5,12	nd	nd	nd	nd	4,86	9,30
08/10/2007	nd	0,12	nd	0,17	nd	1,03	3,35	nd	nd	nd	nd	5,15	5,62
09/10/2007	nd	0,09	nd	0,24	nd	1,22	3,62	nd	nd	nd	nd	5,35	13,20
12/10/2007	nd	0,24	nd	0,17	nd	1,35	3,07	nd	nd	nd	nd	4,67	14,20
16/10/2007	nd	0,17	nd	0,07	nd	1,73	5,27	nd	nd	nd	nd	4,85	15,15
17/10/2007	nd	0,17	nd	0,17	nd	1,49	6,03	0,47	0,12	nd	0,74	4,07	17,65
22/10/2007	nd	0,14	nd	0,15	nd	1,93	5,87	nd	nd	nd	nd	4,75	14,95
07/11/2007	nd	0,12	nd	nd	nd	1,30	5,74	nd	nd	nd	nd	4,52	15,97

**nd: no detectable**

**Cuadro 10. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo CCLR-BE.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (µS/cm)
28/08/2007	nd	0,26	nd	0,05	nd	1,32	3,24	nd	nd	nd	nd	5,20	15,19
29/08/2007	nd	0,34	nd	0,18	nd	2,11	5,36	0,10	0,10	nd	nd	5,20	12,73
30/08/2007	nd	0,18	nd	0,06	nd	1,84	4,84	nd	nd	nd	nd	4,88	25,70
31/08/2007	nd	0,17	nd	0,12	nd	1,40	5,12	nd	nd	nd	nd	4,72	25,90
01/09/2007	nd	0,25	nd	0,18	nd	1,28	5,06	nd	nd	nd	nd	5,05	11,54
02/09/2007	nd	0,06	nd	0,14	nd	0,98	3,40	nd	nd	nd	nd	4,24	8,48
05/09/2007	nd	0,13	nd	0,06	nd	0,90	3,87	nd	nd	nd	nd	4,73	5,96
07/09/2007	nd	0,62	nd	0,16	nd	2,98	5,46	nd	0,14	nd	nd	4,35	16,97
10/09/2007	nd	0,18	nd	0,14	nd	3,29	5,25	nd	nd	nd	nd	4,28	16,86
18/09/2007	nd	0,14	nd	0,06	nd	1,81	5,23	nd	nd	nd	nd	5,03	4,65
19/09/2007	nd	0,12	nd	0,09	nd	1,59	4,65	nd	nd	nd	nd	5,23	9,32
20/09/2007	nd	0,12	nd	0,14	nd	2,35	4,97	nd	nd	nd	nd	4,53	20,60
21/09/2007	nd	0,25	nd	0,30	nd	2,65	5,27	0,25	0,22	nd	0,15	5,33	14,13
11/09/2007	nd	0,71	nd	0,22	nd	1,60	6,79	nd	0,15	nd	nd	5,65	11,91
14/09/2007	nd	0,43	nd	0,28	nd	5,51	6,31	0,60	0,27	nd	0,95	5,23	24,20
15/09/2007	nd	0,13	nd	0,06	nd	1,98	5,84	nd	nd	nd	nd	4,85	5,63
22/09/2007	nd	0,15	nd	0,09	nd	2,26	5,88	nd	nd	nd	nd	4,22	14,89
28/09/2007	nd	0,18	nd	0,21	nd	3,02	3,80	nd	nd	nd	0,27	4,55	14,30
29/09/2007	nd	0,17	nd	0,18	nd	2,69	3,43	nd	nd	nd	nd	4,67	30,80
01/10/2007	nd	0,11	nd	0,16	nd	1,37	3,84	nd	nd	nd	nd	4,85	11,50
02/10/2007	nd	0,07	nd	0,06	nd	1,72	3,51	nd	nd	nd	nd	5,39	4,30
03/10/2007	nd	0,27	nd	0,09	nd	1,16	3,83	nd	1,60	nd	nd	5,85	35,60
04/10/2007	nd	0,16	nd	0,08	nd	2,83	3,68	nd	nd	nd	nd	5,34	10,20
08/10/2007	nd	0,07	nd	0,15	nd	1,05	3,44	nd	nd	nd	nd	4,31	21,74
09/10/2007	nd	0,07	nd	0,15	nd	1,05	3,32	nd	nd	nd	nd	4,87	17,65
10/10/2007	0,06	0,04	nd	0,27	nd	1,49	3,22	nd	nd	nd	nd	4,65	13,90
11/10/2007	nd	0,02	nd	0,24	nd	1,29	3,40	0,10	nd	nd	nd	5,23	9,54
15/10/2007	0,04	1,60	nd	0,12	nd	1,63	7,08	0,77	0,72	nd	nd	5,40	8,36
16/10/2007	nd	0,42	nd	0,26	nd	3,05	5,87	0,44	nd	nd	nd	4,15	24,10
17/10/2007	nd	0,16	nd	0,08	nd	1,23	5,76	0,21	nd	nd	nd	5,52	7,43
18/10/2007	nd	0,22	nd	0,07	nd	1,82	6,03	nd	nd	nd	nd	5,35	4,96
19/10/2007	nd	0,22	nd	0,05	nd	1,70	5,28	nd	nd	nd	nd	5,27	10,04
22/10/2007	nd	0,10	nd	0,24	nd	1,89	6,00	0,15	nd	nd	nd	4,90	12,88
26/10/2007	nd	0,10	nd	0,28	nd	1,73	5,46	0,21	nd	nd	nd	4,71	13,46
01/11/2007	nd	0,19	nd	0,07	nd	1,98	5,65	nd	nd	nd	nd	4,97	12,45
02/11/2007	nd	0,32	nd	0,16	nd	1,56	5,29	0,31	nd	nd	nd	5,25	9,87
05/11/2007	nd	0,18	nd	0,10	nd	2,34	5,29	0,21	nd	nd	nd	4,49	14,27
06/11/2007	nd	0,14	nd	0,12	nd	2,15	5,50	0,21	nd	nd	nd	5,09	9,56

**nd: no detectable**

**Cuadro 11. Concentración de especies iónicas (mg/l), pH y conductividad de las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo ZI-BE.**

Fecha	F <sup>-</sup> (±0,02)	Cl <sup>-</sup> (±0,07)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (±0,02)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (±0,05)	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (±0,03)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (±0,06)	Na <sup>+</sup> (±0,07)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (±0,03)	K <sup>+</sup> (±0,05)	Mg <sup>2+</sup> (±0,07)	Ca <sup>2+</sup> (±0,08)	pH (±0,04)	CE (±0,08) (µS/cm)
29/08/2007	nd	0,21	nd	0,18	nd	2,23	5,49	0,22	nd	nd	nd	4,90	40,40
30/08/2007	nd	0,14	nd	0,07	nd	1,65	5,32	nd	nd	nd	nd	4,75	35,00
31/08/2007	nd	0,30	nd	0,13	nd	1,58	5,45	nd	nd	nd	nd	4,86	30,10
01/09/2007	nd	0,20	nd	0,16	nd	1,58	5,84	nd	nd	nd	nd	4,75	16,68
03/09/2007	nd	0,14	nd	0,13	nd	1,05	6,32	nd	nd	nd	nd	4,96	12,37
05/09/2007	nd	0,16	nd	0,11	nd	1,28	5,28	nd	nd	nd	nd	4,83	8,13
07/09/2007	nd	0,25	nd	0,24	nd	4,43	5,28	0,10	nd	nd	0,49	4,95	18,40
10/09/2007	nd	0,28	nd	0,16	nd	4,00	5,45	nd	nd	nd	nd	4,60	15,70
18/09/2007	nd	0,12	nd	0,08	nd	0,96	5,36	nd	nd	nd	nd	4,90	5,93
19/09/2007	nd	0,13	nd	0,09	nd	1,91	5,12	nd	nd	nd	nd	4,60	11,54
20/09/2007	nd	0,34	nd	0,14	nd	2,03	4,90	nd	nd	nd	nd	4,52	17,90
21/09/2007	nd	0,17	nd	0,17	nd	1,60	7,08	nd	nd	nd	nd	4,55	11,53
11/09/2007	nd	0,27	nd	0,21	nd	2,37	8,29	0,17	nd	nd	nd	5,50	10,47
14/09/2007	nd	0,39	nd	0,25	nd	4,95	6,89	0,38	0,13	nd	0,60	5,06	28,70
15/09/2007	nd	0,10	nd	0,16	nd	0,69	5,07	nd	nd	nd	nd	5,16	14,25
22/09/2007	nd	0,15	nd	0,27	nd	2,00	4,72	nd	nd	nd	nd	4,44	14,16
26/09/2007	nd	0,21	nd	0,22	nd	3,27	6,02	0,21	nd	nd	nd	4,32	19,83
28/09/2007	nd	0,20	nd	0,19	nd	2,89	3,65	0,10	nd	nd	nd	4,43	19,49
29/09/2007	nd	0,15	nd	0,17	nd	2,66	3,62	nd	nd	nd	nd	5,12	25,30
01/10/2007	nd	0,10	nd	0,15	nd	1,42	3,44	nd	nd	nd	nd	4,74	10,30
02/10/2007	nd	0,67	nd	0,15	nd	3,68	4,68	0,12	0,26	nd	nd	4,56	12,90
03/10/2007	nd	0,45	nd	0,14	nd	0,93	4,80	nd	0,16	nd	nd	5,95	9,90
04/10/2007	nd	0,07	nd	0,09	nd	0,98	3,80	nd	nd	nd	nd	5,37	23,30
08/10/2007	nd	0,12	nd	0,05	nd	1,19	3,59	nd	nd	nd	nd	4,52	17,65
09/10/2007	nd	0,16	nd	0,07	nd	1,26	3,59	nd	nd	nd	nd	4,02	18,59
10/10/2007	nd	0,11	nd	0,04	nd	0,81	3,37	nd	nd	nd	nd	4,67	19,04
11/10/2007	nd	0,19	nd	0,08	nd	1,88	3,39	0,23	nd	nd	nd	4,90	14,34
15/10/2007	nd	0,67	nd	0,08	nd	1,52	5,60	nd	0,14	nd	nd	5,10	8,62
16/10/2007	nd	0,35	nd	0,18	nd	3,53	5,58	0,51	nd	nd	nd	3,86	28,40
17/10/2007	nd	0,35	nd	0,14	nd	2,08	5,36	0,51	nd	nd	nd	4,75	11,35
18/10/2007	nd	0,39	nd	0,10	nd	3,16	5,42	0,75	nd	nd	nd	4,69	12,09
19/10/2007	nd	0,34	nd	0,37	nd	3,47	5,09	0,47	nd	nd	nd	5,10	5,09
22/10/2007	nd	0,17	nd	0,14	nd	0,79	4,97	nd	nd	nd	nd	4,15	5,18
25/10/2007	nd	0,51	nd	0,16	nd	2,53	5,61	0,34	0,11	nd	0,51	4,80	14,86
26/10/2007	nd	0,18	nd	0,23	nd	1,03	5,57	0,13	nd	nd	nd	4,57	17,30
01/11/2007	nd	0,18	nd	0,06	nd	2,21	5,23	nd	nd	nd	nd	5,09	10,76
02/11/2007	nd	0,36	nd	0,06	nd	1,51	6,00	nd	nd	nd	nd	5,29	11,05
05/11/2007	nd	0,17	nd	0,09	nd	2,44	3,27	0,23	0,10	nd	nd	4,85	14,58
06/11/2007	nd	0,25	nd	0,12	nd	2,36	5,51	0,49	0,16	nd	nd	4,37	16,39

**nd: no detectable**

**Cuadro 12. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo BN-SJ.**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
28/08/2007	nd	3,9	2,1	3,1	nd	8,3	127	53
29/08/2007	nd	5,2	3,2	4,8	2,0	11,3	230	67
30/08/2007	nd	3,7	2,4	3,7	nd	15,5	175	44
31/08/2007	nd	nd	nd	3,3	2,8	7,2	205	57
04/09/2007	nd	4,2	nd	4,2	2,7	10,4	188	32
05/09/2007	nd	4,4	3,2	2,8	3,1	17,2	248	88
06/09/2007	nd	3,4	2,4	2,9	nd	9,8	306	61
17/09/2007	nd	4,8	3,6	3,6	nd	17,1	265	34
19/09/2007	3,0	6,6	4,6	4,8	nd	20,3	321	40
20/09/2007	2,5	5,8	3,7	3,9	2,9	14,2	403	52
21/09/2007	3,1	5,0	3,9	3,6	2,6	16,1	389	67
28/09/2007	3,9	6,4	2,3	4,2	2,1	9,4	479	32
01/10/2007	nd	3,5	3,2	4,7	2,8	20,5	320	48
02/10/2007	3,2	5,2	4,0	3,8	3,2	17,0	336	55
04/10/2007	4,6	6,7	3,6	5,2	3,3	25,7	534	61
09/10/2007	3,8	5,1	4,7	5,8	nd	14,3	409	73
10/10/2007	3,2	3,4	2,5	7,0	2,4	15,9	620	79
11/10/2007	3,2	4,2	3,1	6,3	2,3	32,1	372	64
12/10/2007	3,3	4,5	3,4	5,4	2,8	21,4	375	61
16/10/2007	nd	3,1	nd	10,2	2,6	19,5	250	52
17/10/2007	4,1	4,7	3,7	4,3	nd	13,6	326	40
19/10/2007	3,3	3,2	4,1	4,9	nd	16,1	418	56
22/10/2007	3,7	3,5	5,2	5,9	2,0	12,7	334	38
02/11/2007	4,8	3,2	nd	2,7	2,4	19,3	309	67
07/11/2007	3,2	3,4	3,4	4,2	2,6	8,8	476	59

**nd: no detectable**



**Cuadro 13. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo MSJ-SJ.**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
28/08/2007	nd	nd	nd	3,3	nd	11,2	166	45
29/08/2007	nd	2,1	nd	4,2	1,2	8,7	234	32
30/08/2007	nd	1,8	nd	2,8	nd	6,2	189	52
31/08/2007	nd	2,4	nd	4,7	nd	5,7	238	48
03/09/2007	nd	2,7	nd	5,1	1,4	7,3	313	39
04/09/2007	nd	2,6	nd	6,0	nd	10,2	292	76
05/09/2007	nd	nd	nd	4,0	nd	15,3	356	59
06/09/2007	nd	nd	1,2	3,7	2,2	11,7	352	60
07/09/2007	nd	1,9	1,6	6,8	nd	13,5	410	41
10/09/2007	2,1	nd	2,4	7,5	2,0	8,7	328	86
11/09/2007	2,3	2,4	2,1	6,4	1,8	12,4	366	73
17/09/2007	2,2	nd	1,9	2,1	1,5	25,0	207	60
18/09/2007	2,3	1,3	2,3	3,3	nd	16,2	370	39
19/09/2007	nd	3,4	1,7	3,7	nd	22,3	343	68
20/09/2007	2,5	5,7	3,0	2,8	2,2	15,8	105	45
21/09/2007	2,0	2,3	1,8	3,4	2,4	14,6	207	56
24/09/2007	2,1	3,3	2,5	4,0	2,6	16,1	288	77
28/09/2007	2,5	7,2	2,2	5,4	2,0	8,9	309	92
29/09/2007	2,0	5,5	3,2	2,1	nd	17,3	469	50
01/10/2007	nd	3,8	2,7	3,4	nd	18,1	378	68
02/10/2007	nd	4,7	2,4	3,9	1,3	15,2	356	55
04/10/2007	2,3	5,1	2,0	4,5	1,7	23,8	319	71
05/10/2007	nd	4,8	3,9	6,3	2,3	30,2	353	68
08/10/2007	1,5	2,6	1,8	4,2	2,1	18,7	405	64
09/10/2007	2,0	3,5	2,4	3,8	2,4	13,4	324	79
10/10/2007	1,7	2,4	2,6	5,1	2,0	27,4	355	81
11/10/2007	nd	4,3	1,9	2,6	1,9	6,9	380	45
12/10/2007	3,6	2,8	2,3	4,3	1,5	11,7	263	73
16/10/2007	2,7	8,4	2,0	9,7	2,4	22	314	89
17/10/2007	2,3	3,7	1,3	4,9	2,1	13,4	204	65
18/10/2007	3,1	2,9	2,2	7,2	1,7	7,9	329	77
19/10/2007	2,5	1,8	2,0	6,3	1,4	16,4	367	82
22/10/2007	nd	1,5	1,8	5,9	2,3	25,9	287	64
29/10/2007	1,4	2,8	1,4	4,3	2,0	34,3	385	71
30/10/2007	2,3	4,4	2,1	3,8	2,4	17,8	423	85

<b>Fecha</b>	<b>V (±0,1)</b>	<b>Pb (±0,5)</b>	<b>Cr (±0,3)</b>	<b>Cu (±0,7)</b>	<b>Ni (±0,3)</b>	<b>Mn (±0,8)</b>	<b>Al (± 9)</b>	<b>Fe (± 4)</b>
31/10/2007	1,8	3,7	nd	4,5	2,6	23,9	431	91
02/11/2007	1,7	4,0	2,3	7,2	1,6	10,5	321	66
07/11/2007	2,6	2,5	1,9	6,4	2,1	16,7	294	72

**nd: no detectable**

**Cuadro 14. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo MSP-SJ.**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
28/08/2007	nd	2,3	nd	2,2	nd	8,4	276	34
29/08/2007	nd	1,4	1,2	1,2	nd	9,2	235	45
30/08/2007	nd	2,5	1,5	2,4	1,1	6,7	292	37
03/09/2007	nd	2,6	nd	1,9	nd	10,3	316	57
04/09/2007	nd	1,3	nd	1,6	nd	13,0	357	28
05/09/2007	1,8	nd	1,5	2,3	1,4	14,7	302	53
06/09/2007	2,3	2,7	1,2	1,6	1,8	15,1	320	59
07/09/2007	1,5	1,4	2,1	1,5	1,2	7,6	315	86
10/09/2007	nd	nd	1,3	2,3	1,6	9,5	310	62
11/09/2007	nd	1,5	nd	1,8	nd	24,6	160	78
17/09/2007	2,0	1,9	2,2	3,2	2,1	43,0	327	57
18/09/2007	1,8	2,4	2,3	2,5	1,8	33,6	310	63
19/09/2007	2,7	2,3	1,7	1,9	3,2	22,8	248	74
20/09/2007	3,1	4,2	2,5	5,3	4,5	34,2	158	48
21/09/2007	1,9	1,5	3,3	6,6	2,4	29,5	286	51
22/09/2007	2,4	2,0	3,8	4,5	2,7	21,3	337	69
24/09/2007	2,8	4,5	4,6	6,2	3,2	14,6	312	88
28/09/2007	3,0	5,2	5,4	5,8	4,4	18,0	331	65
29/09/2007	2,3	3,7	2,8	4,8	3,5	23,2	453	44
01/10/2007	2,0	3,6	3,6	6,1	4,2	24,4	315	62
02/10/2007	2,4	2,9	2,8	7,1	3,8	15,9	306	56
04/10/2007	3,0	3,1	3,5	5,2	2,9	19,1	321	47
05/10/2007	2,2	5,2	4,2	2,9	3,1	12,7	407	55
08/10/2007	1,9	3,5	3,3	3,7	2,7	18,4	430	37
09/10/2007	2,6	4,6	2,9	4,8	3,6	19,5	318	46
10/10/2007	3,1	7,5	2,5	6,7	4,0	18,7	322	63
11/10/2007	1,9	6,2	3,1	3,7	3,5	9,5	364	52
16/10/2007	2,4	7,4	2,7	4,2	4,4	6,8	285	67
17/10/2007	1,7	4,2	3,9	6,5	3,7	13,2	394	44
18/10/2007	nd	3,8	3,1	7,3	2,8	12,0	339	77
19/10/2007	2,3	2,6	2,7	5,9	3,1	28,1	453	31
22/10/2007	2,4	3,5	3,1	6,3	3,8	24,7	412	49
29/10/2007	1,6	4,7	4,0	6,9	3,2	17,5	485	57
30/10/2007	2,7	3,3	2,8	2,2	2,3	13,2	398	61
31/10/2007	2,5	5,6	3,3	3,8	2,1	22,1	412	45

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
02/11/2007	1,9	4,6	4,5	13,0	3,5	14,5	328	59
07/11/2007	2,7	3,0	3,6	10,1	2,8	19,1	442	42

nd: no detectable

**Cuadro 15. Concentración de metales (µg/l) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo ICE-SJ.**

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
28/08/2007	nd	nd	nd	2,1	nd	2,8	192	32
29/08/2007	nd	1,1	1,4	1,7	nd	3,6	114	21
31/08/2007	nd	nd	2,0	2,0	nd	4,8	169	40
03/09/2007	nd	nd	1,7	1,5	nd	3,5	209	27
04/09/2007	nd	1,3	1,3	3,0	nd	2,4	171	35
05/09/2007	nd	1,0	2,1	2,3	1,1	3,3	232	18
06/09/2007	nd	nd	1,5	1,4	1,0	3,4	213	27
07/09/2007	nd	nd	2,0	2,8	0,9	2,2	226	41
10/09/2007	nd	1,4	nd	2,0	nd	5,3	218	30
11/09/2007	nd	1,1	nd	2,3	nd	4,4	141	17
17/09/2007	nd	1,3	1,8	2,6	nd	2,9	178	25
18/09/2007	nd	1,1	1,3	1,7	1,0	3,6	221	32
19/09/2007	nd	nd	nd	1,0	nd	4,5	213	20
20/09/2007	nd	1,0	1,5	2,6	nd	3,7	174	39
21/09/2007	nd	nd	nd	2,3	1,2	4,8	269	28
24/09/2007	nd	nd	nd	1,9	1,5	2,5	200	24
01/10/2007	nd	1,1	1,7	2,0	0,9	3,8	193	31
02/10/2007	nd	1,5	1,5	2,4	1,6	5,3	214	40
05/10/2007	nd	1,7	1,0	3,0	1,3	8,1	186	44
08/10/2007	1,1	1,9	1,3	1,8	0,9	5,6	219	37
09/10/2007	nd	2,2	2,0	2,5	1,3	4,0	345	22
10/10/2007	nd	2,6	1,8	1,8	1,2	5,7	382	34
11/10/2007	nd	2,3	2,5	1,2	nd	3,5	355	26
16/10/2007	nd	2,7	1,8	1,7	2,3	7,7	302	30
17/10/2007	nd	2,7	2,3	2,4	1,2	5,1	253	38
18/10/2007	nd	2,4	2,1	2,5	1,5	6,7	234	24
19/10/2007	nd	1,7	2,6	2,1	1,3	5,7	386	22

22/10/2007	1,3	3,0	3,0	3,6	2,0	4,9	327	19
02/11/2007	nd	3,6	2,5	4,7	1,7	3,8	349	32
07/11/2007	nd	2,1	1,8	3,5	0,9	3,1	271	27

nd: no detectable

**Cuadro 16. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo SP-SJ**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
28/08/2007	nd	2,2	nd	7,6	1,5	16,7	267	29
29/08/2007	nd	1,6	nd	5,1	2,0	18,5	243	44
30/08/2007	nd	2,3	nd	3,0	nd	17,9	280	37
31/08/2007	nd	1,9	nd	4,8	nd	20,1	318	52
03/09/2007	nd	1,6	2,4	3,1	nd	17,6	304	60
04/09/2007	1,8	2,0	1,8	2,4	2,3	11,7	323	48
05/09/2007	2,3	2,5	2,9	3,9	1,4	17,9	335	71
06/09/2007	1,5	2,2	3,1	4,7	1,7	11,4	396	57
10/09/2007	2,0	3,1	2,9	5,3	2,3	28,8	260	49
11/09/2007	1,4	2,1	3,0	4,8	1,7	16,2	367	58
17/09/2007	1,9	2,4	2,7	5,0	2,1	32,0	306	66
18/09/2007	2,1	1,4	1,5	4,6	1,8	21,0	297	50
19/09/2007	1,8	1,8	4,2	5,5	1,5	26,3	309	65
20/09/2007	nd	2,3	6,0	4,2	2,4	10,9	229	53
21/09/2007	1,5	6,3	5,7	5,7	1,7	14,2	321	35
24/09/2007	2,1	4,7	4,3	3,4	1,3	25,4	378	62
28/09/2007	2,0	6,8	2,8	3,8	2,3	18,5	366	54
01/10/2007	1,4	5,4	3,4	4,1	2,1	15,7	305	45
02/10/2007	2,0	6,1	2,3	4,4	2,5	13,0	291	68
04/10/2007	1,7	4,5	1,5	3,7	2,7	16,3	354	60
05/10/2007	1,3	5,7	3,0	5,3	2,3	32,5	312	55
08/10/2007	2,8	6,1	2,2	4,1	2,0	16,9	375	49
09/10/2007	3,5	7,3	2,7	3,2	2,5	15,6	253	38
10/10/2007	4,2	6,4	3,6	4,2	1,9	24,3	264	57
11/10/2007	2,9	4,4	3,2	4,3	1,8	17,0	326	52
12/10/2007	3,8	5,3	2,1	3,1	2,1	15,3	266	64
16/10/2007	3,3	5,9	1,9	3,9	2,0	17,8	294	50
17/10/2007	2,7	2,9	2,8	4,3	1,8	19,9	330	38
18/10/2007	3,5	2,2	3,4	4,6	2,4	18,9	302	42

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
19/10/2007	2,6	3,7	2,7	3,9	2,5	15,9	332	59
22/10/2007	3,7	2,4	1,9	4,2	1,9	20,1	390	64
29/10/2007	2,2	4,7	3,1	5,1	2,2	26,8	456	55
30/10/2007	1,8	3,8	4,0	4,2	2,4	31,6	389	27
31/10/2007	3,4	3,5	3,5	5,3	1,9	28,9	401	44
02/11/2007	3,6	3,2	2,4	3,7	2,2	30,7	427	58
07/11/2007	2,9	4,5	1,9	4,6	1,9	21,8	379	65

nd: no detectable

**Cuadro 17. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo ILA-HE.**

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
30/08/2007	nd	nd	nd	2,3	nd	29,1	448	71
31/08/2007	nd	2,1	nd	2,9	nd	32,6	426	64
03/09/2007	1,1	1,9	nd	2,4	1,2	12,4	498	88
04/09/2007	nd	1,5	nd	3,7	nd	15,3	524	63
06/09/2007	1,4	2,0	1,3	4,2	nd	26,4	568	91
07/09/2007	1,8	1,7	1,5	5,9	nd	25,9	485	49
10/09/2007	1,5	2,6	2,0	8,1	1,1	20,5	574	82
11/09/2007	nd	2,5	2,2	6,9	1,5	23,2	555	88
14/09/2007	nd	2,1	1,8	7,8	1,2	17,7	505	84
17/09/2007	nd	1,7	3,7	4,4	2,0	20,6	325	92
18/09/2007	1,3	2,6	3,2	5,7	1,8	12,8	497	72
19/09/2007	1,8	3,7	1,9	4,1	2,3	13,0	566	53
20/09/2007	2,0	8,5	4,8	5,3	1,4	51,3	352	86
21/09/2007	1,5	6,4	3,7	7,4	2,1	21,9	470	103
24/09/2007	1,3	5,7	4,2	5,9	2,7	18,8	499	93
25/09/2007	2,0	4,3	3,5	6,1	2,4	39,0	527	105
26/09/2007	1,8	6,1	2,6	5,2	1,8	15,2	520	87
27/09/2007	2,2	4,8	4,1	4,1	2,2	31,9	505	94
28/09/2007	1,4	5,7	3,3	3,2	2,0	28,5	547	90
01/10/2007	1,5	3,9	4,7	4,4	1,9	15,0	305	101
02/10/2007	2,1	5,3	2,9	5,1	nd	9,3	492	77
03/10/2007	2,5	3,5	3,4	4,2	nd	20,8	418	65
10/10/2007	2,4	4,9	2,8	2,3	2,1	32,6	465	93
11/10/2007	1,9	6,0	1,8	1,7	2,3	14,5	414	85
12/10/2007	2,5	5,7	2,4	3,2	1,9	11,6	318	49
16/10/2007	2,3	4,6	2,8	3,9	nd	21,3	450	67

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
17/10/2007	3,0	6,8	6,7	5,2	2,0	19,6	385	78
18/10/2007	2,6	7,4	4,5	4,2	1,8	25,3	517	71
19/10/2007	2,8	5,2	3,0	5,0	2,3	28,9	403	88
22/10/2007	2,1	3,3	4,7	5,1	2,8	33,2	554	92
26/10/2007	2,3	3,0	4,4	2,9	1,7	27,8	477	89
29/10/2007	2,9	4,9	2,3	2,7	2,0	30,2	445	65
31/10/2007	2,0	5,3	2,8	3,9	2,5	31,5	502	74
01/11/2007	2,3	3,8	4,1	6,2	1	40,1	486	58
05/11/2007	1,9	2,9	5,0	4,8	nd	25,8	389	87
06/11/2007	1,6	2,4	4,7	5,4	nd	21,4	427	90
07/11/2007	2,1	2,1	3,9	4,2	nd	18,5	481	63

nd: no detectable

**Cuadro 18. Concentración de metales (µg/l) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo REC-HE.**

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
27/08/2007	nd	1,4	nd	9,3	nd	8,6	378	82
28/08/2007	1,3	1,9	nd	6,7	nd	17,0	403	74
29/08/2007	1,7	1,1	1,4	11,3	1,9	28,0	417	69
30/08/2007	2,0	1,1	nd	16,4	1,6	15,4	408	89
31/08/2007	nd	2,1	nd	4,8	2,1	13,2	394	93
03/09/2007	nd	1,9	1,8	5,7	nd	8,8	323	70
04/09/2007	nd	1,0	nd	6,2	nd	14,9	364	82
06/09/2007	1,1	2,0	nd	7,3	nd	15,8	403	84
07/09/2007	nd	3,4	2,3	5,7	1,8	11,10	577	76
10/09/2007	2,0	2,7	1,9	6,6	2,3	22,1	280	63
11/09/2007	2,2	4,1	2,7	4,2	2,7	28,5	418	95
16/09/2007	1,8	5,7	3,2	3,1	1,3	25,6	535	102
17/09/2007	2,5	3,8	4,5	5,0	2,5	18,1	394	91
18/09/2007	1,7	2,8	2,5	4,7	2,0	19,8	462	87
19/09/2007	1,4	3,4	3,5	3,9	1,7	19,3	361	93
20/09/2007	2,0	3,7	2,9	4,8	3,0	10,7	437	67
21/09/2007	1,9	1,9	2,4	3,4	2,1	25,3	503	54
24/09/2007	nd	2,5	3,6	5,9	1,4	24,8	455	82
25/08/2007	nd	3,2	2,7	6,1	2,0	30,1	437	93
26/09/2007	2,2	2,1	3,0	4,2	1,8	17,6	443	91
27/09/2007	2,6	4,3	2,5	5,4	1,5	25,3	459	107
01/10/2007	1,8	1,5	nd	3,8	2,3	22,8	487	103

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
02/10/2007	2,8	1,2	nd	4,0	2,7	20,3	502	89
03/10/2007	2,5	2,3	2,9	2,4	1,8	17,7	415	99
05/10/2007	3,0	4,4	3,4	4,0	2,3	24,5	396	127
10/10/2007	2,8	3,5	4,7	1,8	1,8	27,9	426	84
11/10/2007	2,9	2,7	2,6	2,3	2,7	18,6	361	59
16/10/2007	3,6	2,0	2,2	4,9	3,1	22,4	424	74
17/10/2007	4,1	9,6	10,1	12,0	3,4	27,0	422	60
18/10/2007	3,4	4,5	8,7	7,8	2,8	25,6	391	83
19/10/2007	2,7	3,9	6,3	9,2	2,9	34,7	423	79
26/10/2007	4	13,0	5,9	13,4	3,6	31,8	472	88
29/10/2007	nd	3,7	6,8	17,5	2,7	24,2	514	94
30/10/2007	nd	5,2	2,7	25,2	2,2	18,1	495	77
31/10/2007	nd	4,4	3,1	14,6	3,8	25,6	531	86
01/11/2007	nd	3,6	2,8	6,9	1,9	20,8	405	101
05/11/2007	nd	2,8	3,0	7,8	2,4	23,5	512	74
06/11/2007	nd	5,3	4,2	9,0	2,9	25,9	458	87
07/11/2007	nd	4,8	5,6	6,4	3,3	19,1	542	92

nd: no detectable

**Cuadro 19. Concentración de metales (µg/l) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo MEC-HE.**

Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
27/08/2007	nd	nd	nd	4,2	nd	9,1	216	49
28/08/2007	nd	nd	2,1	2,5	nd	7,5	323	55
29/08/2007	1,0	nd	2,4	3,0	nd	6,2	296	32
30/08/2007	nd	nd	1,8	2,7	nd	5,4	376	41
31/08/2007	1,8	nd	2,0	2,7	nd	2,8	288	28
03/09/2007	nd	nd	1,5	3,4	nd	6,2	359	39
04/09/2007	nd	nd	2,7	2,5	nd	3,7	325	42
06/09/2007	nd	1,4	2,2	3,0	nd	4,1	320	51
07/09/2007	nd	1,8	2,9	2,4	nd	5,9	387	62
10/09/2007	nd	1,3	1,7	2,0	nd	7,3	295	38
11/09/2007	nd	1,2	2,0	2,7	1,1	2,2	335	43
14/09/2007	nd	1,1	2,5	1,4	nd	2,0	346	36
17/09/2007	nd	2,0	1,9	1,5	nd	6,8	292	30
18/09/2007	nd	1,7	2,7	2,1	1,0	5,6	299	28
19/09/2007	nd	1,4	3,0	1,9	1,2	6,4	325	20



Fecha	V (±0,1)	Pb (±0,5)	Cr (±0,3)	Cu (±0,7)	Ni (±0,3)	Mn (±0,8)	Al (± 9)	Fe (± 4)
20/09/2007	nd	1,0	2,8	2,1	1,5	20,0	316	45
21/09/2007	1,2	1,9	3,2	2,1	nd	8,3	357	37
24/09/2007	nd	1,4	2,1	2,5	nd	7,0	386	33
25/09/2007	nd	1,2	1,8	3,4	1,8	7,8	381	45
27/09/2007	nd	1,3	2,7	2,6	2,0	6,9	206	54
28/09/2007	1,6	2,4	3,5	3,3	2,2	10,0	317	32
01/10/2007	nd	1,1	1,9	2,1	nd	7,5	361	27
02/10/2007	nd	1,2	2,4	1,8	nd	8,2	378	38
03/10/2007	nd	1,9	1,7	2,4	nd	5,7	327	30
10/10/2007	2,1	1,4	2,3	2,6	2,4	10,5	280	42
11/10/2007	2,3	1,9	1,8	3,0	nd	4,8	398	37
12/10/2007	2,6	1,5	2,1	2,7	1,9	8,9	265	44
16/10/2007	2,8	1,2	2,2	2,9	2,6	2,2	329	32
17/10/2007	2,2	nd	3,4	3,8	2,1	8,7	275	26
18/10/2007	2,7	1,2	1,8	2,5	2,0	7,6	288	35
19/10/2007	1,8	1,5	2,1	3,2	1,7	2,9	318	76
22/10/2007	2,0	1,3	3,4	2,7	1,6	5,4	297	48
26/10/2007	2,4	1,0	2,7	4,1	3,0	6,3	317	32
29/10/2007	2,0	1,5	3,1	2,9	2,1	7,5	378	49
31/10/2007	1,8	1,3	1,8	2,2	2,0	2,7	396	24
01/11/2007	2,2	2,0	2,2	3,5	2,4	6,3	288	31
06/11/2007	2,7	1,8	3,7	4,5	1,8	7,2	298	27
07/11/2007	2,3	1,9	2,6	2,3	1,3	5,8	301	20

nd: no detectable

**Cuadro 20. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo CBN-HE.**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
28/08/2007	nd	2,1	nd	9,3	nd	17,3	230	26
30/08/2007	1,8	2,6	2,6	7,6	nd	18,8	283	34
31/08/2007	2,3	2,4	3,2	7,1	1,4	21,7	332	38
04/09/2007	2,7	2,7	4,5	8,6	nd	10,5	347	41
05/09/2007	2,4	3,8	2,2	5,2	nd	17,3	312	47
11/09/2007	3,1	3,3	3,1	7,1	1,3	10,5	267	53
17/09/2007	2,8	2,5	2,8	6,4	2,1	7,9	319	38
19/09/2007	3,7	2,1	3,4	7,3	2,0	11,6	247	31
20/09/2007	2,5	6,2	5,1	6,2	2,7	14,7	284	47
21/09/2007	3,4	4,2	2,7	8,0	2,3	16,4	302	39
01/10/2007	1,8	3,8	4,1	9,3	1,8	12,8	312	28
08/10/2007	2,5	2,1	2,3	7,8	2,0	10,3	335	33
09/10/2007	2,3	3,9	3,7	6,4	1,4	12,7	362	40
12/10/2007	2,8	2,7	4,2	6,8	1,8	11,0	258	29
16/10/2007	3,0	2,5	3,3	10,3	2,4	14,6	250	32
17/10/2007	2,7	2,8	5,0	9,5	1,7	13,9	303	27
22/10/2007	1,9	2,5	2,7	8,8	1,9	24,2	287	30
07/11/2007	2,6	3,1	4,0	4,9	2,0	18,6	274	39

nd: no detectable

**Cuadro 21. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo CCLR-BE.**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
28/08/2007	2,1	3,6	2,7	15,2	nd	13,2	324	123
29/08/2007	2,5	3,4	3,2	18,1	1,8	21,1	436	98
30/08/2007	3,2	4,8	4,0	6,7	2,1	18,6	484	85
31/08/2007	3,7	5,7	3,3	12,4	nd	14,7	512	102
01/09/2007	2,8	2,5	2,8	18,3	nd	18,3	506	134
02/09/2007	3,0	3,6	3,9	14,5	2,5	19,4	440	187
05/09/2007	2,5	4,3	3,0	16,3	2,8	19,5	387	95
07/09/2007	4,1	5,2	4,2	15,4	3,2	19,8	446	107
10/09/2007	5,2	1,8	3,8	14,0	2,6	23,9	525	119
18/09/2007	3,8	6,4	3,6	12,8	4,0	30,4	517	126
19/09/2007	3,2	8,2	2,8	9,5	3,7	15,9	465	95

<b>Fecha</b>	<b>V (±0,1)</b>	<b>Pb (±0,5)</b>	<b>Cr (±0,3)</b>	<b>Cu (±0,7)</b>	<b>Ni (±0,3)</b>	<b>Mn (±0,8)</b>	<b>Al (± 9)</b>	<b>Fe (± 4)</b>
20/09/2007	4,4	5,6	2,5	14,3	3,0	23,8	497	87
21/09/2007	3,7	5,0	3,1	10,9	3,9	26,5	527	105
11/09/2007	3,0	7,1	4,3	12,1	4,6	16,0	579	120
14/09/2007	2,8	4,3	2,9	8,9	3,3	25,1	531	96
15/09/2007	3,4	7,5	3,7	16,2	3,8	21,9	584	105
22/09/2007	4,0	6,5	2,8	9,3	3,2	22,6	588	111
28/09/2007	2,8	4,7	2,6	14,5	4,0	34,0	640	127
29/09/2007	3,1	7,3	2,3	18,6	3,5	26,9	543	132
01/10/2007	2,7	8,1	2,0	16,0	4,2	27,2	584	117
02/10/2007	1,9	7,7	2,9	8,6	3,8	25,6	551	98
03/10/2007	2,5	6,4	3,3	9,3	3,2	11,6	583	107
04/10/2007	3,3	5,4	3,8	8,4	4,2	28,3	468	132
08/10/2007	4,1	3,4	2,9	15,7	2,9	30,5	544	120
09/10/2007	3,8	4,7	3,4	14,9	3,7	33	673	124
10/10/2007	2,6	5,4	5,7	12,7	4,0	24,9	522	119
11/10/2007	3,2	6,6	3,3	13,8	3,5	29,7	492	97
15/10/2007	3,4	5,0	4,8	12,4	2,3	26,3	508	87
16/10/2007	2,8	4,2	2,7	9,7	3,4	30,5	587	104
17/10/2007	3,9	5,6	3,0	8,3	4,1	23,5	576	101
18/10/2007	2,7	7,2	2,9	9,5	3,3	18,2	403	90
19/10/2007	2,9	6,5	3,6	10,2	5,0	17,0	558	118
22/10/2007	3,5	8,1	3,3	8,4	4,5	18,9	400	115
26/10/2007	2,9	9,5	4,5	9,1	4,3	27,3	546	121
01/11/2007	4,5	7,9	4,0	7,4	5,2	29,8	575	144
02/11/2007	5,0	6,2	3,2	16,2	3,9	25,6	529	106
05/11/2007	3,4	7,8	3,7	10,7	4,6	23,4	589	110
06/11/2007	3,1	5,4	3,4	12,4	4,3	21,5	550	99

**Cuadro 22. Concentración de metales ( $\mu\text{g/l}$ ) en las muestras de precipitación total colectadas en el sitio de muestreo ZI-BE**

Fecha	V ( $\pm 0,1$ )	Pb ( $\pm 0,5$ )	Cr ( $\pm 0,3$ )	Cu ( $\pm 0,7$ )	Ni ( $\pm 0,3$ )	Mn ( $\pm 0,8$ )	Al ( $\pm 9$ )	Fe ( $\pm 4$ )
29/08/2007	2,3	2,8	nd	18,4	nd	22,3	349	85
30/08/2007	4,2	3,4	2,2	17,8	nd	16,5	332	93
31/08/2007	3,8	4,0	3,0	13,2	nd	15,8	445	74
01/09/2007	2,7	6,5	2,4	16,8	1,4	14,2	484	102
03/09/2007	3,3	7,4	2,7	13,0	2,2	10,5	432	95
05/09/2007	5,4	5,6	3,1	11,6	3,1	12,8	428	88
07/09/2007	4,6	2,9	2,5	24,1	2,7	14,3	475	90
10/09/2007	3,8	4,7	3,3	23,5	1,9	30,7	524	97
18/09/2007	6,3	5,2	2,1	17,3	2,3	33,5	529	110
19/09/2007	5,8	3,3	1,8	19,6	1,4	29,1	512	82
20/09/2007	4,2	4,4	2,7	14,5	2,8	20,3	490	93
21/09/2007	3,8	5,7	3,5	17,3	2,1	26,0	378	87
11/09/2007	2,9	5,0	2,0	21,2	3,4	23,7	429	107
14/09/2007	4,3	3,9	2,1	25,7	2,6	19,5	589	98
15/09/2007	5,5	6,0	3,0	16,4	1,5	16,9	607	85
22/09/2007	5,3	5,5	2,5	27,1	2,7	20,1	472	94
26/09/2007	3,1	3,8	2,8	22,5	3,0	22,7	532	102
28/09/2007	4,4	5,4	4,3	16,8	2,1	16,9	479	90
29/09/2007	3,5	4,9	3,8	17,4	2,5	26,6	362	86
01/10/2007	2,7	6,0	3,5	15,5	1,9	14,2	344	94
02/10/2007	3,4	5,7	2,9	15,2	2,7	25,8	468	105
03/10/2007	4,4	4,5	2,4	14,3	2,3	23,1	480	83
04/10/2007	3,0	3,4	3,8	19,0	3,0	19,8	281	77
08/10/2007	5,1	6,2	4,3	15,8	1,9	15,9	359	90
09/10/2007	4,8	5,3	4,8	13,4	1,5	11,0	368	86
10/10/2007	2,7	7,2	3,2	17,3	2,0	18,1	337	97
11/10/2007	2,8	4,9	3,7	16,9	2,5	19,8	439	113
15/10/2007	3,4	6,3	2,8	18,5	3,0	15,2	560	105
16/10/2007	4,1	3,5	3,9	17,1	2,7	25,3	458	94
17/10/2007	2,7	4,6	2,8	11,9	3,1	26,7	417	76
18/10/2007	4,9	3,8	3,1	15,6	1,9	31,6	542	85
19/10/2007	3,8	3,4	1,9	13,7	2,2	34,7	456	97
22/10/2007	2,5	5,6	2,7	14,4	3,4	28,9	497	105
25/10/2007	4,3	5,1	4,3	16,2	2,7	25,3	561	94
26/10/2007	4,8	4,3	3,8	12,5	1,8	17,3	557	88
01/11/2007	5,0	3,7	4,5	11,6	2,4	21,6	533	97

<b>Fecha</b>	<b>V (±0,1)</b>	<b>Pb (±0,5)</b>	<b>Cr (±0,3)</b>	<b>Cu (±0,7)</b>	<b>Ni (±0,3)</b>	<b>Mn (±0,8)</b>	<b>Al (± 9)</b>	<b>Fe (± 4)</b>
02/11/2007	4,2	4,4	3,3	23,8	3,1	18,4	489	102
05/11/2007	5,5	5,7	2,8	15,9	2,6	24,3	327	93
06/11/2007	4,4	6,5	3,5	12,4	2,9	23,6	451	98

**ANEXO V**  
**Artículo publicado**