



Revista de CIENCIAS AMBIENTALES Tropical Journal of Environmental Sciences



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

Concentration and chemical composition of PM10 particles in the metropolitan area of Costa Rica in 2012

Jorge Herrera ^a, José Félix Rojas ^b, Víctor Hugo Beita ^c, Agustín Rodríguez ^d, David Solórzano ^e y Hazel Argüello ^f

^a Coordinador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, Costa Rica, jorge.herrera.murillo@una.cr. ^b Químico e Investigador s investigador en dicho Laboratorio, Costa Rica, jfrojas60@yahoo.com. ^c Investigador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, Costa Rica, victor.beita.guerrero@gmail.com. ^d Investigador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, Costa Rica, agustineltin@gmail.com. ^e Investigador del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, Costa Rica, david.solorzano.arias@una.cr. ^f Investigadora del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, Costa Rica, hazelrag@gmail.com.

Director y Editor:

Dr. Eduardo Mora-Castellanos

Consejo Editorial:

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

Asistente:

Rebeca Bolaños-Cerdas



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

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

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

J. F. Rojas, químico, es investigador en dicho Laboratorio.

V. H. Beita, químico industrial, es encargado de la Sección de Aire del mencionado Laboratorio.

A. Rodríguez, gestor ambiental, es muestreador en la misma Sección de Aire del Laboratorio.

D. Solórzano y H. Argüello, químicos industriales, son analistas en esta misma Sección.

Resumen

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

Abstract

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

Introducción

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Metodología

Muestreo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En este análisis, una porción de 0,68 cm² de cada filtro fue analizada para obtener las ocho fracciones de carbono presentes, de acuerdo con el protocolo de análisis IMPROVE TOR (Chow et al., 2004; Fung et al., 2002). La aplicación de este protocolo permite obtener cuatro fracciones de carbono orgánico (OC1, OC2, OC3 y OC4 a 120 °C, 250 °C, 450 °C y 550 °C, respectivamente, calentando la muestra en una atmósfera de helio), una fracción de carbón pirolizado (OP, determinado cuando se presenta una atenuación en la intensidad original de un láser que atraviesa la muestra, después de inyectar oxígeno en la cámara de combustión) y tres fracciones de carbono elemental (EC1, EC2 y EC3 a 550 °C, 700 °C y 800 °C, respectivamente, en una atmósfera de 2 % oxígeno y 98 % helio). El carbono orgánico se determinó como OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP y el carbono elemental se calculó a partir de EC1 + EC2 + EC3 - OP. Los límites de detección para OC y EC fueron 746 ng m⁻³ y 180 ng m⁻³, respectivamente.

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

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

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

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

A partir de los factores/fuentes, se estimó cuantitativamente la contribución diaria (de cada muestra) de cada factor a la masa total de PM_{10} diaria. Se utilizó la metodología descrita por Paatero (1997), que parte de los valores que al día toman los factores (*scores*) obtenidos a partir de las concentraciones diarias de los elementos.

Resultados y discusión

En el cuadro 1 se muestran los resultados obtenidos como promedio anual para los trece sitios de monitoreo de partículas PM_{10} en el área metropolitana de Costa Rica. Tal como se puede

Cuadro 1. Concentración promedio anual de partículas PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidas en el área metropolitana de Costa Rica, 2012

Sitio de muestreo	Promedio anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desviación estándar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor máximo registrado en 24 horas
SJ-01	27	15	117
SJ-02	29	12	124
SJ-03	27	7	45
SJ-04	29	8	50
SJ-05	22	6	38
ES-01	23	6	38
HE-01	42	15	84
BE-01	32	12	86
SA-01	22	7	43
AL-01	22	6	36
CA-01	25	8	56
MO-01	15	7	37
SD-01	18	6	39

observar, en las áreas industriales y comerciales de alto flujo vehicular (BE-01, HE-01, SJ-04) se presentaron concentraciones significativamente superiores ($42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a las registradas para zonas residenciales y comerciales de bajo flujo vehicular ($23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Durante el 2012, todos los sitios de monitoreo ubicados en el área metropolitana cumplieron tanto el límite de exposición aguda de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como el valor de exposición crónica de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contemplados en el decreto 30221-S “Reglamento de Inmisión de Contaminantes de Costa Rica”. En cuanto a la normativa internacional, las concentraciones superan el criterio emitido por la Organización Mundial de la Salud, con excepción de MO-01 y SD-01. Las mayores concentraciones de partículas PM_{10} en el área metropolitana se registraron durante los meses de agosto y setiembre (figura 1), en donde, por ejemplo, para el sitio de la Catedral Metropolitana se registraron promedios mensuales de hasta $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

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

(2008-2011), mientras que únicamente los sitios SJ-03, SJ-04, SA-01, MO-01 y AL-01 presentaron una disminución significativa con respecto al 2011. En los cuadros 3 y 4 se presentan los valores medios y la desviación estándar de la concentración de los componentes mayores, carbono orgánico y elemental, así como los metales traza analizados en las muestras de PM_{10} colectadas en las estaciones del área metropolitana de Costa Rica. En promedio se ha podido determinar el 92 % de la masa total de PM_{10} , a partir del conjunto de componentes analizados y de aquellos obtenidos con las relaciones estequiométricas. Parte de la masa no determinada podría atribuirse a un cierto contenido de agua que, o bien forma parte de la composición de las partículas, o bien ha sido absorbida por estas, y otra parte a elementos formadores del material orgánico no determinados (como azufre, hidrógeno y nitrógeno).

En las muestras de PM_{10} el componente inorgánico secundario fue el más abundante gracias al aporte del sulfato no marino (nm SO_4^{2-}), el nitrato (NO_3^-) y el amonio (NH_4^+). Estos valores indican el carácter antrópico del material particulado atmosférico registrado en las estaciones de monitoreo.

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

Cuadro 2. Evolución de los promedios anuales de partículas PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidas en el área metropolitana de Costa Rica, 2008-2012

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

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

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

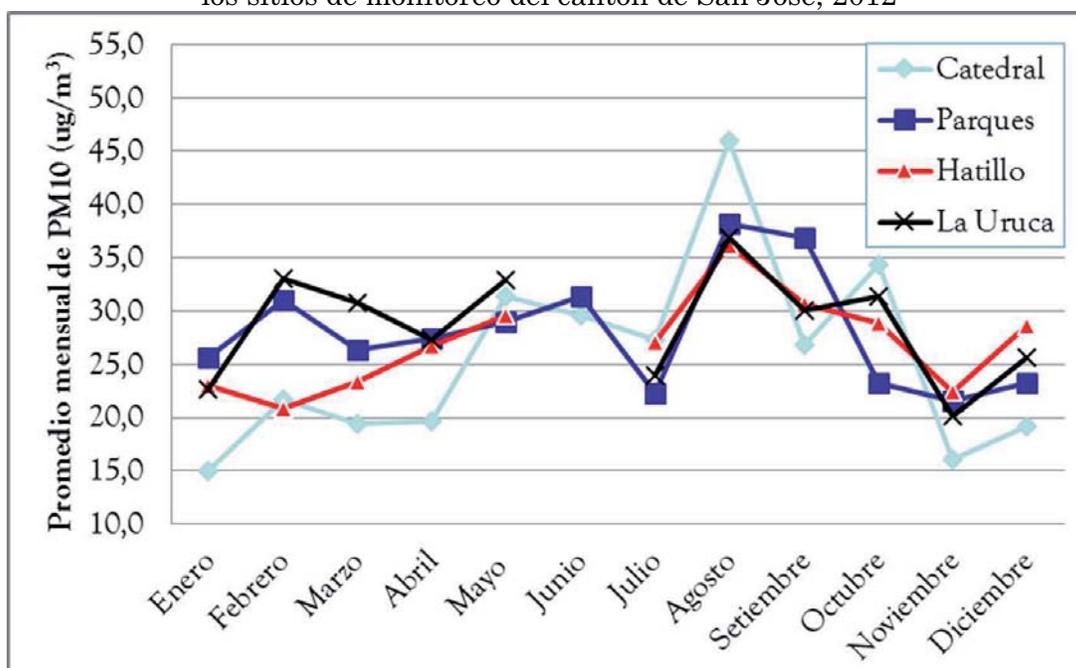
Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar del dato.

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

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

Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar del dato.

Figura 1. Evolución de los promedios mensuales de partículas PM_{10} registrados en los sitios de monitoreo del cantón de San José, 2012



medio de $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los elementos traza más abundantes son Cu, Mn y Cr, y estos se encuentran en un rango de entre $4,5 \text{ ng}/\text{m}^3$ y $328 \text{ ng}/\text{m}^3$. Del conjunto de los elementos traza, el único que posee legislación específica en Costa Rica es el plomo (Pb), para el que se ha establecido un límite anual de $500 \text{ ng}/\text{m}^3$. En el nivel internacional, la Directiva europea 2004/107/CE contempla un valor objetivo para níquel (Ni) ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$). Los niveles medios de estos elementos detectados en la fracción PM_{10} del área metropolitana de Costa Rica han sido de $5,4 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Pb y de $3,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ para el Ni, todos ellos por debajo de los valores límite y objetivo indicados.

Por otra parte, el Mn ($136 \text{ ng}/\text{m}^3$, concentración media anual para las trece estaciones) supera los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, $150 \text{ ng}/\text{m}^3$) en las estaciones HE-01, BE-01, AL-01 y CA-01. En este análisis, merece especial atención el caso del Mn, ya que para al menos el 80 % de las estaciones de monitoreo se presentan incrementos importantes

en la concentración de este elemento con respecto al 2011, tal es el caso de las estaciones AL-01 (2011: 140, 2012: $328 \text{ ng}/\text{m}^3$), ES-01 (2011: 94, 2012: $126 \text{ ng}/\text{m}^3$), CA-01 (2011: 102, 2012: $290 \text{ ng}/\text{m}^3$), HE-01 (2011: 78, 2012: $215 \text{ ng}/\text{m}^3$), SJ-01 (2011: 20, 2012: $46 \text{ ng}/\text{m}^3$) y SJ-04 (2011: 27, 2012: $65 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Por último, la Guía de calidad del aire de la OMS propone un valor límite diario de $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$ de V, que no debería superarse nunca y tampoco se supera en las estaciones de estudio.

Para estimar la cantidad de SO_4^{2-} y NO_3^- neutralizada por NH_4^+ en cada muestra de material particulado obtenida, se realizó un análisis basado en el balance iónico entre los ng/m^3 existentes de estos componentes, en las distintas muestras obtenidas. En el cuadro 5 se observa que existe un déficit de NH_4^+ , ya que los factores de correlación presentan valores no cercanos a uno, lo que indica que gran parte de las especies ácidas, sobre todo el SO_4^{2-} y NO_3^- , han debido estar asociadas a otros cationes, o bien han debido existir como especies

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

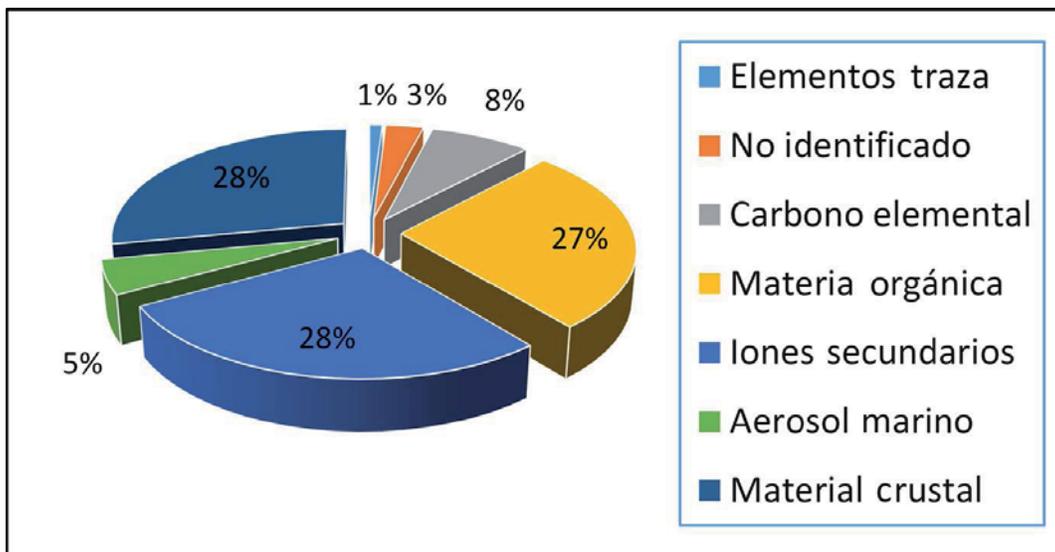
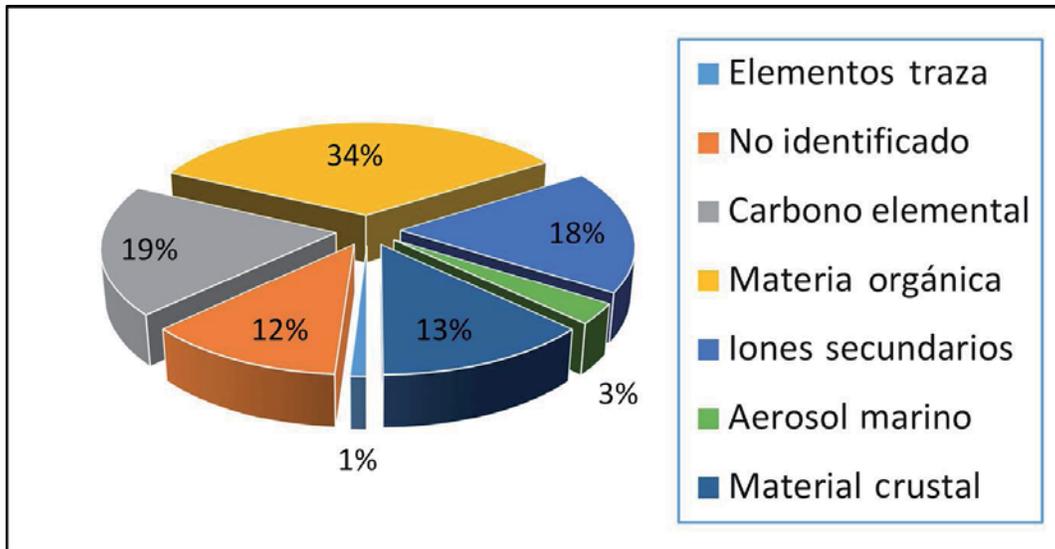
$$\text{Metales traza} = 1,47[\text{V}] + 1,29[\text{Mn}] + 1,27[\text{Ni}] + 1,25[\text{Cu}] + 1,08[\text{Pb}] + 1,31[\text{Cr}] \quad (2)$$

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

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

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

Figura 2. Composición media de las partículas PM_{10} en dos sitios del área metropolitana de Costa Rica, 2012



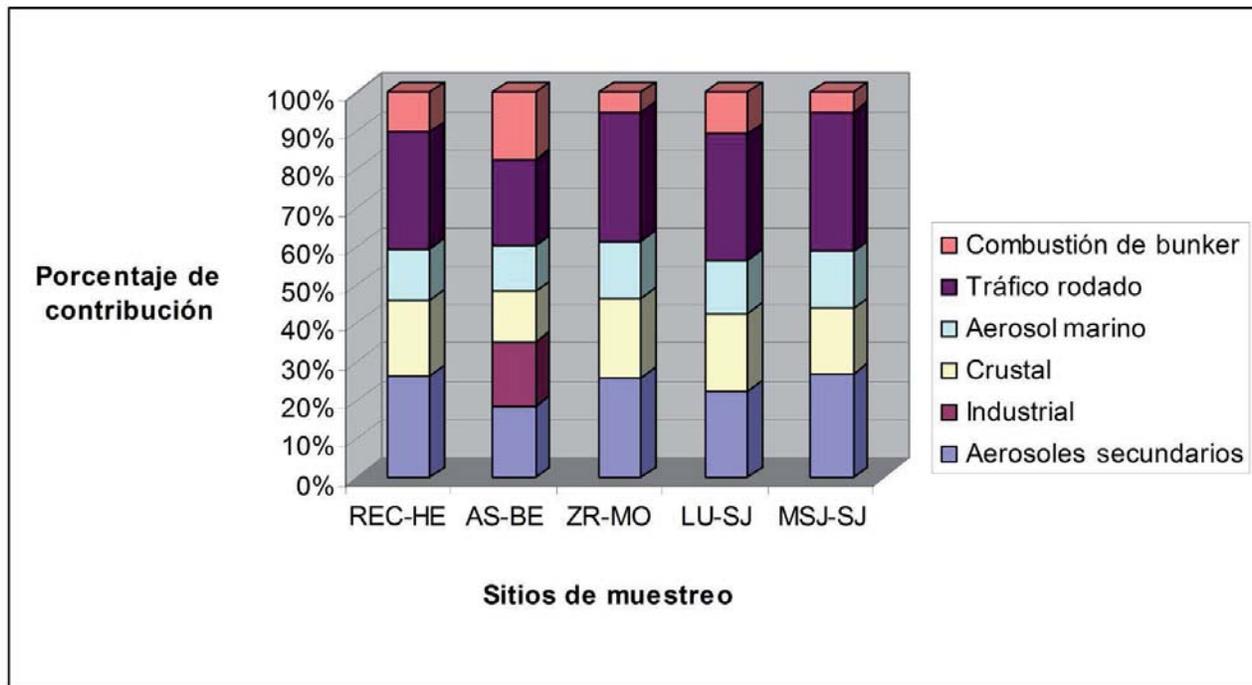
Cuadro 6. Factores identificados en PM_{10} mediante PCA en BE-01, que muestran los factores *loadings* asociados a cada componente químico, para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza explicado

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Conclusiones

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

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

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

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

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

Referencias

- Berg Jr., W. W. y Winchester, J. W. (1978). Aerosol chemistry of marine atmosphere. En: Riley, J. P. y Chester, R. (Eds.) *Chemical Oceanography* 7 (pp. 173-231). London: Academic Press.
- Chen, L. W. A., Doddridge, B. G., Dickerson, R. R., Chow, J. C. y Henry, R. C. (2002). Origins of fine aerosol mass in the Baltimore-Washington corridor: implications from observation, factor analysis and ensemble air parcel back trajectories. *Atmospheric Environment* 36, 4541-4554.
- Cheng, M. T., Lin, Y. C., Chio, C. P., Wang, C. F. y Kuo, C. Y. (2005). Characteristics of aerosols collected in central Taiwan during Asian dust event in spring 2000. *Chemosphere* 61, 1439-1450.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H. D., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H. y Crow, D. J. (2004). Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational (BRAVO) study. *Chemosphere* 54, 185-208.
- Duce, R. A., Arimoto, R., Ray, B. J., Unni, C. K. y Harder, P. J. (1983). Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll, concentrations, sources and temporal variability. *Journal of Geophysical Research* 88, 5321-5342.
- Fung, K. K., Chow, J. C. y Watson, J. G. (2002). Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52 (11), 1333-1341.
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC). (2012). *Anuario 2011*. Disponible en <http://www.inec.gov.cr/Web/Home/GeneradorPagina.aspx>
- Marcazzan, S., Vaccaro, G. y Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM_{10} and $PM_{2.5}$ particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, 4639-4650.
- Paatero P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Perrino, C., Canepari, S., Catrambone, M., Dalla Torre, S., Rantica, E. y Sargolini, T. (2009). Influence of natural events on the concentration and the chemical composition of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 43, 4766-47790.
- Pope III, C. A., Dockery, J., y Douglas, W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of Air & Waste Management Association* 56, 709-742.
- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. y Samara, C. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM_{10} at urban sites. *Atmospheric Environment* 44, 2231-2239.
- US Environmental Protection Agency. (2010). Our Nation's Air. Status and trends through 2008 [Publicación no. EPA-454/R-09-002].
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernandez-Patier, R., Garcia dos Santos, S. y Herce, M. D. (2008). Characterizing exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric Environment* 42, 1552-1568.