

Validación de un método de análisis para la determinación de metales pesados en partículas PM_{10} colectadas en aire ambiente

Fecha de recepción: 02/12/2009

Fecha de aceptación: 21/01/2010

Jorge Herrera-Murillo¹
Susana Rodríguez Román²

Palabras clave

Partículas PM_{10} , metales, contaminación del aire.

y Cu presentan factores de enriquecimiento importantes debido al posible aporte de actividades antropogénicas en la ciudad.

Resumen

Se validó un método de análisis para la determinación del contenido de metales presentes en partículas PM_{10} colectadas del aire ambiente de la ciudad de San José. Las muestras se tomaron utilizando dos muestreadores de aire de alto volumen con controlador de flujo, sobre filtros de cuarzo (20,3 cm x 25,4 cm), con un flujo promedio de $1,13 \text{ m}^3\text{min}^{-1}$ durante 24 h en dos sitios de la ciudad capital: Catedral Metropolitana y Junta de Educación de San José. Para la determinación se utilizó espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. Al analizar las muestras colectadas se determinó que las especies metálicas más abundantes son: Al, Fe y Mn; sin embargo solamente el Pb

Key words

Particulate Matter PM_{10} , metals, Air Pollution.

Abstract

An analytical method for the determination of metals in PM_{10} collected of the ambient air was validated. The samples were collected using two high volumen air samplers with flow controller on quartz filters (20.3 cm x 25.4 cm), with an average flow of $1.13 \text{ m}^3\text{min}^{-1}$ for 24 h at two sites capital city: the Metropolitan Cathedral and Board of Education of San Jose. Atomic absorption spectrophotometry with graphite furnace was used to analyse the metal concentrations. The most abundant

1. Laboratorio de Análisis Ambiental, Escuela de Ciencias Ambientales, Universidad Nacional. Campus Omar Dengo. Tel (506) 2277-3292. Correo electrónico: jherrer@una.ac.cr.
2. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica. Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica. Tel (506) 2511-5376.

metal species in PM10 were: Al, Fe and Mn, but only the Pb and Cu had important enrichment factors because of the potential contribution of anthropogenic activities in the city.

Introducción

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. El diámetro de una partícula se puede determinar geoméricamente, a partir de microscopia 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 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.

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; 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 de los peligros para la salud humana asociados con el incremento en la inhalación de la masa de partículas (Moreno

El diámetro de una partícula se puede determinar geoméricamente, a partir de microscopia óptica o electrónica, por su movilidad eléctrica o por su comportamiento aerodinámico

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

et ál., 2005). Sin embargo, las correlaciones epidemiológicas generalizadas encontradas entre las concentraciones de partículas, y los efectos para la salud oscurecen el hecho de que estas al ser respiradas por 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 pueden ser asociados a ciertos componentes específicos presentes en las partículas y no tanto al incremento de masa de estas en el aire (Adamson *et ál.*, 2000).

Las diferencias en la toxicidad de los aerosoles puede ser asociada no solo al incremento en la concentración másica, sino también a las variaciones en el tamaño de las partículas (Schwartz y Meas, 2000), su forma y química (Richards, 1997; Adamson *et ál.*, 2000), y a la presencia de pequeñas cantidades de elementos altamente tóxicos (Nawrot *et ál.*, 2006), especialmente si estos son solubles en agua (Fernández Espinosa *et ál.*, 2002; Birmili *et ál.*, 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 biorreactivos. Así por ejemplo, los metales presentes en las partículas se encuentran en las fracciones fina y ultrafina de tamaño (Milford y Davidson, 1985; Utsunomiya *et ál.*, 2004; Birmili *et ál.*, 2006) circunstancia que facilita su ingreso a la región alveolar de los pulmones (Schaumann *et ál.*, 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 ál.*, 2005) mientras

que el As, Cr, Cu, Mn y Zn son relacionados con emisiones directas provenientes de industrias metalmeccánicas (Pacyna, 1986; Querol *et ál.*, 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 ál.*, 2006).

La evaluación de la composición química de las partículas determina no solo 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 ál.*, 2004; Simpson *et ál.*, 2003).

En el presente artículo se exponen los resultados del proceso de validación de un método analítico empleado en la determinación del contenido de metales en partículas PM₁₀ y su posterior aplicación a muestras colectadas en dos sitios de la ciudad de San José entre mayo 2007 y mayo 2008.

Metodología

Muestreo de partículas PM₁₀

Para realizar el muestreo de partículas PM₁₀, se seleccionaron dos sitios de monitoreo ubicados en la Ciudad de San José (figura 1) que se caracterizan por ser categoría B de acuerdo con la clasificación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. 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 de alto flujo vehicular con buena ventilación natural. Las muestras se colectaron entre mayo 2007 y mayo 2008.



Figura 1. Diagrama de ubicación de los sitios de muestreo de metales en partículas PM_{10} en la Ciudad de San José.

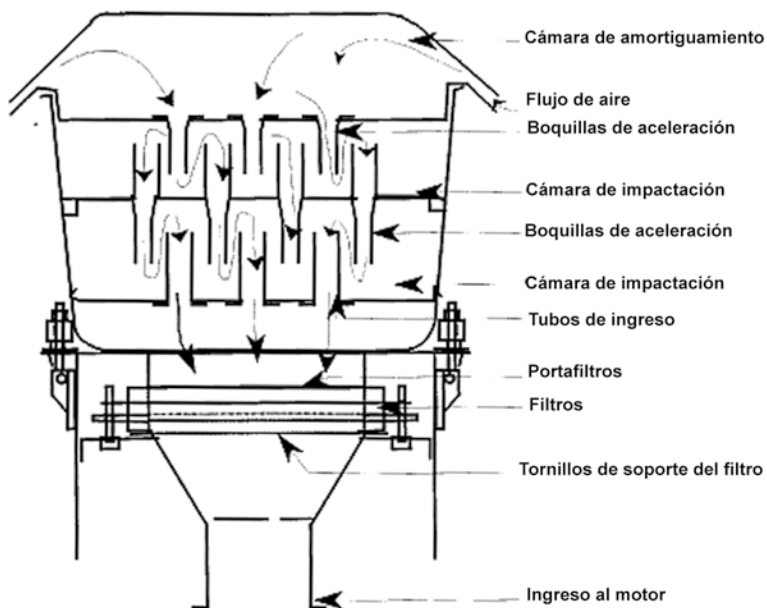


Figura 2. Esquema de un muestreador de aire de alto volumen empleado en la colección de partículas PM_{10} .

Primer sitio de muestreo

Localización: En las instalaciones de la Catedral Metropolitana de San José, a 10 m de la carretera y 3 m sobre el nivel del suelo.

Segundo sitio de muestreo

Localización: En la Junta de Educación de San José, a 12 m de la avenida 12 y 3 m sobre el nivel del suelo.

Para la colección de las muestras se utilizaron dos muestreadores de aire de alto volumen marca Thermo Andersen modelo MFC, en donde el aire ambiente es aspirado en forma simétrica (independientemente de la dirección del viento), durante 24 ± 1 horas, a través de la abertura circular ubicada en la parte superior del cabezal (Figura 2). Una vez dentro del cabezal de muestreo, el flujo de

Cada seis muestreos o cada cambio de caja de filtros, se trasladó 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

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 solo seleccionar el flujo de aire al cual se realiza el muestreo, sino que también regula la potencia de la bomba para mantenerlo constante a través de todo el período de muestreo. Además, el muestreador tiene incorporado un cronómetro con el fin de contabilizar el tiempo total de muestreo.

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

En la colección de las partículas, se utilizaron filtros de cuarzo (Whatman CAT 1851-865), para el análisis posterior de metales. Dichos filtros se acondicionaron al menos 24 horas en una desecadora bajo las siguientes condiciones: temperatura $15\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ y humedad menor al 40%, antes de ser pesados en balanza analítica, al inicio y después de cada uno de los muestreos.

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.

Cada seis muestreos o cada cambio de caja de filtros, se trasladó 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.

Análisis químico

De cada uno de los filtros de cuarzo, se cortó una tira de $2,54 \text{ cm}$ de ancho y $23,0 \text{ cm}$ 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 $2,5 \text{ ml}$ 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 $25,00 \text{ mL}$. 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, mediante el empleo de 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 1.

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 $\mu\text{g l}^{-1}$ para V, Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Al y de 5 a 30 $\mu\text{g l}^{-1}$ para Mn, a partir de disoluciones comerciales certificadas marca PERKIN ELMER. Las señales de

respuesta del detector fueron integradas utilizando el software ANALYST AA.

En cada set de análisis se corrió un blanco, compuesto por 25 ml de agua desionizada y 2,5 ml de HNO_3 concentrado y una tira de 2,54 cm de ancho por 23,0 cm de largo del filtro de campo correspondiente a ese lote de muestras. Los resultados del análisis del blanco fueron utilizados para realizar las correcciones a los resultados de los análisis de las muestras.

Cuadro 1. Condiciones instrumentales empleadas en la determinación de metales pesados presentes en las muestras de PM_{10}

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

*Etapa de la atomización donde se realiza la lectura de absorbancia.

Resultados y discusión

Parámetros de desempeño del método analítico

Límites de detección

Con el propósito de realizar la validación del método analítico, se determinó el nivel de concentración al cual la detección resulta problemática para los metales seleccionados de acuerdo con el método de análisis descrito anteriormente. 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 cuarzo en blanco, con el mismo procedimiento de análisis usado para las muestras colectadas en los sitios de monitoreo. Los resultados obtenidos se muestran en el cuadro 2.

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. 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 metales analizados se muestran en el cuadro 3. En forma adicional, se determinó el límite de cuantificación, para cada uno de los metales, que estrictamente es la concentración más baja que puede ser determinada con un nivel aceptable de veracidad y esta determinada por

Cuadro 2. 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 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
Promedio concentración del blanco	0,0033	0,007	0,014	0,075	0,012	0,0109	0,022	0,0153
Desviación estándar del blanco	0,0007	0,0009	0,0007	0,006	0,003	0,0011	0,002	0,0014

Cuadro 3. Límites de detección (LD) y cualificación (LC) ($\mu\text{g l}^{-1}$) obtenidos para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica con horno de grafito, utilizando filtros de cuarzo como medio de colección.

	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al	Fe
LD	0,90	2,2	6,1	4,9	3,2	2,7	5,5	3,4
LC	1,5	2,7	7,1	7,4	5,2	2,7	8,5	6,2

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 cuadro 3.

Si se supone que se ejecuta un muestreo promedio de partículas PM_{10} 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, tal como se muestra en el cuadro 4.

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

Cuadro 4. Límites de detección (ngm^{-3}) para el análisis de la concentración de metales por absorción atómica con horno de grafito en partículas 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

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 el cuadro 5.

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. 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.

Estudio de recuperación

Los métodos analíticos no siempre miden todo el analito de interés presente en la muestra. Debido a que no es usual conocer cuánto de un analito está presente en la muestra, es difícil estar seguros de cuán 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). Los resultados se muestran en el cuadro 6.

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

Cuadro 5. Resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de las desviaciones estándar en las señales de absorbancia para 3 niveles de concentración de los metales analizados

Concentración (ugl ⁻¹)	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Desviación estándar
VANADIO						
10	0,089	0,089	0,088	0,087	0,087	0,0009
30	0,259	0,255	0,251	0,257	0,253	0,0032
50	0,442	0,437	0,444	0,445	0,439	0,0034
PLOMO						
10	0,077	0,077	0,077	0,078	0,078	0,0005
30	0,201	0,207	0,205	0,204	0,207	0,0025
50	0,342	0,338	0,340	0,345	0,346	0,0033
NIQUEL						
5	0,037	0,038	0,038	0,036	0,037	0,0008
30	0,201	0,203	0,202	0,200	0,210	0,0040
50	0,337	0,328	0,335	0,338	0,341	0,0049
CROMO						
5	0,014	0,015	0,015	0,016	0,014	0,0008
30	0,086	0,085	0,087	0,089	0,088	0,0016
50	0,143	0,147	0,144	0,146	0,147	0,0018
COBRE						
5	0,074	0,073	0,073	0,073	0,072	0,0007
30	0,449	0,451	0,450	0,446	0,454	0,0029
50	0,607	0,609	0,609	0,609	0,610	0,0011
MANGANESO						
5	0,104	0,105	0,105	0,105	0,104	0,0005
15	0,298	0,301	0,296	0,295	0,298	0,0023
25	0,526	0,530	0,528	0,533	0,531	0,0027

Cuadro 6. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en partículas PM₁₀, enriquecimientos a bajo y alto 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)
Baja concentración								
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
Alta concentración								
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

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.

Precisión del método de análisis

Antes de aplicar este método se le realizó un estudio de la precisión, para lo cual se enriquecieron 7 tiras de un mismo filtro con partículas a dos niveles de concentración (5 y 30 µg/l) durante 4 días consecutivos. Para realizar este estudio se siguieron las disposiciones de la norma ISO 5725-2: 1999 “Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproductibilidad de un método de medición”. En el cuadro 7, se muestran los resultados del límite de repetibilidad y reproducibilidad para cada uno de los metales analizados.

Concentración de metales presentes en las partículas PM₁₀ de la ciudad de San José

Los promedios y desviación estándar, tanto de la concentración de PM₁₀ como de los metales analizados, para cada uno de los sitios de muestreo, se presentan en el cuadro 8. Para los dos sitios de muestreo, el

Fe, Al, Mn y Cu mostraron las concentraciones mayores en las partículas PM₁₀, mientras que el Cr y el Ni fueron las especies menos abundantes. Las concentraciones de metales presentes en las partículas para ambos sitios de muestreo resultaron no ser significativamente diferentes a un nivel de significancia del 5%.

Tal como se puede observar en el cuadro 8, para ambos sitios de monitoreo, la concentración de PM₁₀ 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 las brisas del Pacífico (responsables de la generación de lluvias), lo cual causa un descenso en la velocidad del viento cercano al 42% con respecto a la época seca, esto desfavorece el transporte de contaminantes a otras regiones.

Factores de enriquecimiento

Las relaciones elementales en muestras de partículas pueden proporcionar información

Cuadro 7. Límites de repetibilidad y reproducibilidad (ngm⁻³) obtenidos para el método analítico empleado en la determinación de metales en partículas PM₁₀ para dos niveles de concentración

Metal	V	Pb	Cr	Ni	Cu	Mn	Al	Fe
Concentración baja								
Repetibilidad	0,5	1,1	1,7	0,9	1,3	2,5	3,2	4,7
Reproducibilidad	0,9	1,4	2,0	1,2	1,7	2,9	3,6	5,2
Concentración alta								
Repetibilidad	0,4	0,9	1,2	0,6	0,9	2,1	2,7	3,9
Reproducibilidad	0,8	1,3	1,8	1,0	1,5	2,7	3,0	4,6

Cuadro 8. Concentración promedio de metales presentes en las partículas PM₁₀ 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 (µg/m ³)	Junta de Educación de San José		Catedral Metropolitana	
	Época seca	Época lluviosa	Época seca	Época lluviosa
PM ₁₀	26	30	28	47
Metales (ng/m³)				
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

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 PM₁₀ (Duce *et ál.*, 1975; Zoller *et ál.*, 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:

$$FE = (E/R)_{Aire} / (E/R)_{suelo} \quad (1)$$

donde R es el elemento de referencia.

Los valores de factores de enriquecimiento calculados a partir de los datos de concentración de metales presentes en las partículas colectadas en la ciudad de San José se muestran en el cuadro 9 y siguen la siguiente secuencia: Pb > Cu > V > Mn > Ni > Fe > Al > Cr. 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

Cuadro 9. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en los sitios de muestreo de partículas PM₁₀ ubicados en la ciudad de San José: mayo 2007-mayo 2008

Sitio de muestreo	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Al
Catedral Metropolitana	5,4	84,6	0,5	40,5	2,9	3,4	0,7
Junta de Educación	7,6	139,9	0,6	51,4	4,2	4,2	0,4

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.

Conclusiones

Los parámetros de desempeño obtenidos en la validación del método de análisis utilizado en la determinación de la concentración de metales presentes en las partículas PM₁₀, garantizan que este es apto para el fin propuesto, ya que tanto su sesgo como la evaluación de la precisión se encuentran entre los valores recomendados para un método analítico.

Las concentraciones de metales presentes en las partículas PM₁₀ se ven afectadas por las condiciones climatológicas de la ciudad de San José, de forma tal que las concentraciones más altas se presentan en la época de lluvias, cuando la velocidad de los vientos disminuye y por ende la capacidad de remoción de contaminantes.

Mediante los factores de enriquecimiento se pudo evidenciar que únicamente en el caso del Pb y Cu se nota un aporte de actividades antropogénicas a la concentración de estas especies metálicas presentes en el aire de la ciudad de San José.

Agradecimientos

Se agradece a los funcionarios de la Sección de Parques de la Municipalidad de San José por la colaboración en la toma de muestras durante el monitoreo.

Bibliografía

- 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
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Lioussé, C., Rouil, L., 2004. Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38, 2803–2817.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- IUPAC Recommendations. *Pure & Appl. Chem.* 1995, 67: 1699-1723
- Meinrat, O., Andreae, Crutzen, Paul, J., 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052–1058.
- Milford, J., Davidson, C., 1985. The sizes of particulate trace elements in the atmosphere. *Journal of Air Pollution Control Association* 35, 1249–1260.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Querol, X., Alastuey, A., Rosa, J., Sáchez 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.
- Richards, R.J., 1997. Small particles, big problems. *Biologist* 44, 249–251.
- 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.
- 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.
- 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.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, UK.
- 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.
- 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.
- 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.