

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO PM₁₀ EN LA ATMÓSFERA DE RIOHACHA-LA GUAJIRA COLOMBIA

Chemical particulate matter PM₁₀ in the atmosphere of Riohacha - La Guajira Colombia

Carlos Doria Argumedo^{1,2}, Juan Reynerio Fagundo Castillo²

¹Universidad de la Guajira, Facultad de Ingeniería, Colombia. Email: cdoria@uniguajira.edu.co

²Universidad de la Habana, Facultad de Química, Cuba. Email: Cuba.juan_fagundo@fq.uh.cu

(Recepción abril 20 de 2016 y aceptación septiembre 8 de 2016)

Resumen

Teniendo en cuenta la importancia desde el punto de vista de la contaminación ambiental, que tienen las partículas inhalables PM₁₀ en ambientes urbanos, y que los efectos que se puedan generar en la salud dependen de la composición química del material formado por partículas, se realizó este estudio con el objetivo de revelar la composición química de las partículas atmosféricas a través de técnicas de Espectrofotometría UV-VIS y Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento, generados principalmente por fuentes naturales y antrópicas en la ciudad de Riohacha al norte de Colombia; para ello se recolectaron 30 muestras de partículas atmosféricas por medio de filtros de cuarzo con una frecuencia mensual, durante el período de marzo a diciembre de 2014. Las PM₁₀ presentan una concentración promedio de 52,9 µg/m³ y los iones solubles de mayor concentración corresponden a Na⁺, Cl⁻, Ca⁺² y Mg⁺². Las diferencias entre los sitios de muestreo no fueron significativas (p > 0,6). El 70% del Ca⁺² es de origen no marino, atribuyéndose al suelo y al tráfico vehicular y peatonal. Conocer la composición química del material particulado, PM₁₀ tiene relevancia no sólo desde el punto de vista de la química de la atmósfera, sino también sobre la calidad del aire que se respira en las ciudades.

Palabras Clave: Partículas atmosféricas, iones solubles, aerosol marino, Riohacha

Abstract

Given the importance from the point of view of environmental pollution, which have inhalable particles PM10 in urban environments, and the effects that may arise health depend on the chemical composition of the material consists of particles, this study was conducted with the aim of revealing the chemical composition of atmospheric particles through techniques UV-VIS spectrophotometry and Mass Spectrometry Coupled Plasma source, generated mainly by natural and anthropogenic sources in the city of Riohacha north of Colombia; for that 30 samples of atmospheric particles they were collected by quartz filters on a monthly basis during the period from March to December 2014. PM₁₀ have an average concentration of 52.9 µg / m³ and the highest concentration of soluble ions correspond to Na⁺, Cl⁻, Ca⁺² and Mg⁺². The differences between sampling sites were not significant (p > 0.6). 70% of Ca⁺² is not of marine origin, attributed to soil and vehicular traffic and people. Knowing the chemical composition of particulate matter, PM₁₀ is relevant not only from the point of view of atmospheric chemistry, but also on the quality of the air we breathe in cities.

Key words: Atmospheric particles, soluble ions, marine aerosol, Riohacha

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire se define como la incorporación a la atmósfera de cualquier sustancia que altere sus propiedades físicas o químicas, en donde los contaminantes más comunes: el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, los hidro-

carburos, los oxidantes fotoquímicos y para efectos de este trabajo las de mayor interés son aquellas partículas cuya composición es muy variada. Las partículas atmosféricas, también denominadas aerosoles (suspensión de partículas en un gas), son importantes componentes de la atmósfera [1]. Intervienen activamente en la química y física de la atmósfera, especialmente en los procesos

Cómo citar este artículo:

C. Doria-A., & J.R. Fagundo – Castillo, "Caracterización química de material particulado PM10 en la atmósfera de Riohacha-la Guajira Colombia," Rev. Ingeniería Investigación y Desarrollo, vol. 17 N° 1, pp. 5-16, Enero, 2017.

de formación de nubes y en el balance radiactivo [2]. Los contaminantes pueden ser originados por fenómenos naturales o por diversas actividades humanas. Entre los procesos naturales se encuentran la actividad volcánica y algunas reacciones biológicas. Por otra parte, los procesos de combustión, las actividades industriales y el transporte hacen parte de las fuentes antrópicas más importantes en cuanto al tipo de contaminantes que se pueden generar. Las partículas menores a 10 μm o PM_{10} son partículas sólidas o líquidas dispersas en la atmósfera y están constituidas principalmente por sulfatos, nitratos, iones de amonio, ácidos, cloruros, agua, metales y carbón elemental y orgánico [3]. El principal problema de contaminación en las ciudades se debe a la presencia de partículas, las cuales pueden ser de suelo o estéril. Estas partículas son emitidas a la atmósfera por acción del viento, las fuentes de combustión, los puntos de transferencia de material u otras fuentes [4]. Los estudios que se han realizado sobre la calidad del aire de la ciudad de Riohacha han contemplado solo la concentración en masa del material particulado, pero no se ha tenido en cuenta la composición de iones solubles.

[5] realizó un estudio elemental de partículas respirables (PM_{10}) y Suspendidas Totales (PST) en la ciudad, indicando que la presencia de Zn, Cu y Co, tienen su origen a partir de fuentes antropogénicas, posiblemente del parque automotor y un enriquecimiento de Mg, Mn, V y K de procesos del suelo. Otros estudios en zonas cercanas a Riohacha, como es el caso del Estado Zulia (Venezuela) atribuyen la presencia de Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} en partículas ($>1,5 \mu\text{m}$) a un contraste entre emisiones naturales (rocío del mar, roca, arcilla y suelo) y antropogénicas (combustión de derivados del petróleo en los motores de vehículos, actividades industriales y empresas cementeras [6,7]).

Por lo anterior este trabajo se realizó con el objetivo de revelar la composición química de iones solubles en las partículas respirables (PM_{10}), permitiendo asociarlas a fuentes naturales y antropogénicas; bajo la consideración que algunos componentes químicos se asocian con daños específicos a la salud, principalmente algunos compuestos orgánicos, metales pesados y una gran variedad de especies químicas [8].

2. METODOLOGÍA

2.1 Área de estudio y localización de sitios de muestreo

Para determinar la composición química de las partículas, se colectaron 30 muestras de PM_{10} en la ciudad de Riohacha capital del Departamento de La Guajira (Colombia), localizada entre los $11^\circ 32'$ y $12^\circ 39'$ de latitud Norte y los $72^\circ 06'$ y $54^\circ 23'$ de longitud Oeste (Figura 1); con una frecuencia mensual durante el período de marzo a diciembre de 2014, teniendo en cuenta lo establecido en el protocolo y seguimiento de la calidad del aire [9]. Para la ubicación de las estaciones de muestreo se consideraron tres puntos localizados estratégicamente, teniendo en cuenta el área de influencia directa del tráfico peatonal y vehicular: El punto "A", su localización es la Corporación Autónoma Regional de La Guajira – Corpoguajira (Carrera 7 No 12-15), el punto "B" en el Instituto de Bienestar Familiar – ICBF (Carrera 15 No 15-00), y el punto "C" en el campus de la Universidad de La Guajira (Kilómetro 5 vía a Maicao) (Figura 1).

Las muestras de partículas atmosféricas se recolectaron por medio de filtros de cuarzo de $23,3 \times 25,4 \text{ cm}$ mediante muestreadores de alto volumen PM_{10} (Hi-Vol VFC). Estos filtros cuentan con un pH ligeramente mayor a 7,5 y una eficiencia de colección del 99% de partículas $>0,3$ micrómetros de diámetro [10]. Los filtros fueron acondicionados 24 horas antes de pesarlos a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 45 %. El tiempo de muestreo fue 24 horas continuas con flujo entre $1,10$ y $1,34 \text{ m}^3/\text{min}$.

2.2 Análisis químico de filtros

Después de colectadas las muestras de PM_{10} , del acondicionamiento de los filtros y determinada la concentración de partículas mediante el método gravimétrico, se realizó la digestión en medio acuoso de los filtros. Para tal fin a $\frac{1}{2}$ del filtro se le realizó una extracción acuosa en caliente (80°C). Posterior a la extracción se realizó filtración al vacío (filtro Whatman de fibra de vidrio $0,45 \mu\text{m}$, $0,47 \text{ mm}\varnothing$) para obtener un extracto final de aproximadamente 200 ml el cual fue llevado a un balón aforado diluyendo a 250 ml con agua desionizada [11]. Finalmente los extractos se guardaron en envases de polipropileno para su posterior análisis en los equipos: Espectrofotómetro HACH DR5000 (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} y NH_4^+) y ICP-MS Agilent Technologies 7000 (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2}).

Para el análisis estadístico se aplicaron varios criterios como la prueba de rechazo de Chauvenet, pruebas de medias normales, con varianza y medias desconocidas

t-Student, coeficiente de correlación lineal, series de tiempo (para el caso de las concentraciones en los diferentes períodos de monitoreo), análisis de correlación (entre concentración de iones) y análisis de componentes principales para las concentraciones en los diferentes sitios de monitoreo con el objeto de determinar posibles asociaciones (procedimiento de rotación Varimax); mediante la utilización del software SPSS versión 21 IBM. Teniendo en cuenta que durante los procesos de extracción y análisis de las muestras se pierde cantidad de masa de cada ión, se procedió a determinar los respectivos porcentajes de recuperación en muestra preparada de concentración conocida y el respectivo análisis de un filtro de cuarzo en blanco.

2.3 Estandarización del método analítico

Para la validación del método y el tratamiento de las muestras se tuvo en cuenta la evaluación de los parámetros de linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y de cuantificación. Para la linealidad, se tomaron alícuotas correspondientes a seis concentraciones diferentes (0,0005, 0,001, 0,005, 0,01, 0,1 y 0,5 mg/L) de las disoluciones patrón en el rango de aplicación del método, la precisión fue realizada por determinación de la desviación estándar y coeficiente de variación (CV) de los resultados del análisis, para $n=10$, de muestras reales en condiciones de repetibilidad, la exactitud, fue definida en términos de porcentaje de error relativo, para los estándares analizados este porcentaje de error relativo fue menor a lo esperado (<5%) para dos analistas diferentes. La evaluación de los parámetros de calidad fue realizada para la concentración de 0,1 mg/L. Para la determinación de límite de detección y de cuantificación, se realizaron determinaciones en muestras de blancos o concentración baja del analito para $n=10$.

3. RESULTADOS

3.1 Control de Calidad

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los criterios tenidos en cuenta para la validación de método analítico. En general los valores registrados para este estudio, indicaron condiciones aceptables garantizando la confiabilidad de los resultados.

3.2 Condiciones meteorológicas durante el período de muestreo

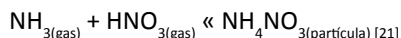
En Riohacha la dispersión de las partículas suspendidas y su disolución en la atmósfera está condicionada por los factores climáticos característicos de una zona costera que presenta temperatura promedio de 29,8°C (con intervalo 24, 8°C – 33,9°C), humedad relativa de 66,7%, velocidad del viento de 53,6 m/s en las direcciones principalmente oeste y noroeste, y promedio de lluvia de 124 mm [12]. La humedad en la atmósfera origina un problema de dispersión de la luz, reduciendo la visibilidad. Asimismo, cuando la humedad relativa excede el 70 %, muchos tipos de partículas presentan un cambio de fase y se convierten en gotas de niebla, lo cual también disminuye la visibilidad [13] y favorece la aparición de contaminantes secundarios peligrosos, tales como las sustancias responsables de la lluvia ácida. La fracción de compuestos solubles en el agua de las partículas suspendidas en la atmósfera contienen la mayoría de las especies biogeoquímicamente activas, y cuya evaluación constituye un aporte importante al estudio de los ciclos de los nutrientes en una región determinada [14].

3.3 Concentraciones de partículas y de iones solubles

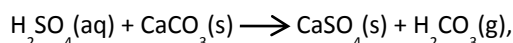
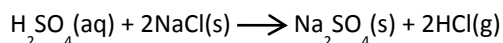
En una atmósfera urbana los aerosoles y las partículas sólidas en suspensión son los principales constituyentes, las cuales son fruto de diferentes actividades antropogénicas entre las que se tienen como de mayor importancia la combustión de carburantes fósiles, el tráfico y las combustiones fijas. Para el caso de Riohacha, la influencia de los vientos y el clima semidesértico de La Guajira, también favorecen la emisión y resuspensión de partículas en el aire, lo que explica una concentración media anual de 52,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabla 2A). Como se observa este valor supera el límite máximo permitido de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ propuesto por la OMS, y de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de acuerdo con la Norma Oficial Colombiana [15]. En cuanto a su contenido químico, los iones solubles de mayor concentración corresponden a Na^+ (3,75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Cl^- (0,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Ca^{+2} (0,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y Mg^{+2} (0,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 2A y 2B). De manera general se observa que en los puntos "A" y "B" se presentan las mayores concentraciones de los iones con respecto al punto "C" (Figuras 2 y 3), lo que indica la derivación de estas especies del tráfico peatonal y vehicular, y del aerosol marino, teniendo en cuenta que este último punto se encuentra a 5 km de la ciudad. La correlación significativa entre Na^+ y NO_3^- ($P=0,05$ $r=0,498$), Na^+ y NO_2^- ($P=0,05$ $r=0,735$), Na^+ y K^+ ($P=0,05$ $r=0,682$), Na^+ y Mg^{+2} ($P=0,05$ $r=0,894$), y Na^+ y Ca^{+2} ($P=0,05$ $r=0,458$); indican que de manera natural

el Na^+ , NO_3^- , NO_2^- , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} se derivan del aerosol marino (Tabla 3) [16].

Como se puede observar en la Tabla 4, el sulfato se encuentra en exceso con respecto al agua de mar, el cual fue calculado usando Na^+ como referencia y la composición del agua de mar dada por [17]: $X^* = X_{\text{total}} - \text{Na}_{\text{total}}$ ($X_{\text{agua de mar}} / \text{Na}_{\text{agua de mar}}$), lo cual puede indicar que está asociado a la oxidación atmosférica de H_2O y otros gases o compuestos de azufre, producidos por el proceso de combustión de los vehículos automotores, como principales constituyentes del sulfato en la ciudad [18]. El estudio realizado por [7] en la ciudad de Maracaibo (Venezuela) indica que el exceso de sulfato con respecto al agua de mar es consecuencia del complejo Petroquímico y otras refinerías cercanas a la ciudad. Las emisiones de SO_2 y NO_2 proveniente de las áreas industriales se oxidan en la atmósfera a SO_4^{-2} y NO_3^- respectivamente, por reacciones homogéneas y heterogéneas durante su transporte [19]. Estos iones inorgánicos pueden ser neutralizados por NH_4^+ que es formado por el NH_3 gaseoso emitido en las áreas agrícolas. Ellos usualmente existen en la forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 y NH_4NO_3 [20]. El NH_4^+ que se encuentra en baja concentración ($0,030 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 2A), indica que es poco probable la formación de NH_4NO_3 . La formación de nitrato de amonio en la atmósfera está regida por el equilibrio



La presencia de NH_4^+ en las partículas puede ser producto de las actividades pecuarias (cría de caprinos) que se desarrollan en las comunidades rurales indígenas cerca de la ciudad lo cual produce altas emisiones atmosféricas de NH_3 proveniente de los desechos o excretas del ganado [17] y que conducen finalmente a la formación de amonio por conversión química. En ambientes con concentraciones bajas de NH_4^+ y elevadas de Na^+ y/o Ca^{+2} es posible obtener también la neutralización del sulfato según las reacciones:



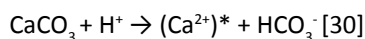
y la consecuente formación de sulfato sódico y cálcico particulado en suspensión [23].

El fosfato se encuentra en concentraciones relativamente bajas ($0,012 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sugiriendo al menos dos fuentes diferentes. El origen del PO_4^{-3} en las partículas podría ser a través de la oxidación de la PH_3 gaseosa [24] que es producida en los ambientes reductores y las heces [25-27], la otra fuente podría corresponder a procesos biológicos que ocurren en la vegetación o en los suelos [28].

El cloruro no presenta un exceso con respecto al aerosol marino, sino más bien existe un déficit de este ión en las partículas. Algo similar fue observado en los Llanos Centrales de Venezuela [28], [17]. Esto muestra que no existen fuentes significativas de Cl^- en la región. El déficit de Cl^- puede ser explicado por la liberación de HCl de las partículas, debido a su reacción con ácidos fuertes, según la reacción:



La Tabla 4 muestra que el exceso del Ca^+ con respecto al aerosol marino es muy alto, mayor del 50%, lo que permite indicar que la resuspensión del suelo provocada por el tráfico vehicular, se presenta como una fuente principal de emisión. Es decir que las concentraciones de Ca^{+2} deben estar relacionadas con la contribución importante del suelo de esta región tropical. Se considera que además de la influencia del aerosol marino, el material particulado puede provenir de la zona desértica, principalmente en la época de sequía, bajo la influencia del viento. El calcio presente en el polvo atmosférico se encuentra en la forma de carbonatos e interviene en forma significativa en la neutralización de los ácidos atmosféricos:



3.4 Distribución espacial y temporal de iones solubles en PM_{10}

En términos generales no se observa una variación significativa de las concentraciones de los iones contenidos en las partículas en los distintos puntos de estudio de la ciudad (Tabla 5), indicando en principio que estas especies son producidas por una misma fuente, la cual debe ser el aerosol marino y la formación de aerosoles calcáreos de Mg^{+2} y Ca^{+2} provenientes del suelo por turbulencia del viento y el tráfico vehicular.

Con relación a la asociación de los iones, en la Figura 4, que corresponde a los análisis de rotación indica que en el factor 1 las variables Na^+ , Ca^+ , Mg^{+2} , K^+ , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{-3} estadísticamente corresponden a iones asociados; esto podría corresponder a su relación basada en que estas especies provienen de las mismas fuentes naturales como lo son el aerosol marino y el suelo. En cambio la variable correspondiente a SO_4^{-2} , ubicada en el factor 2, resulta independiente al no presentar asociaciones.

La Figura 5 ilustra mayores concentraciones de iones durante el período de sequía o verano que en el de invierno. El aumento en la concentraciones atmosféricas de los iones durante el verano, puede proponerse que se debe a factores como los vientos que tienen su mayor intensidad, con predominancia en la dirección nornordeste, lo cual favorece la resuspensión de partículas al suelo y el transporte de aerosoles marinos, además posibilita el transporte de partículas suspendidas de la región desértica del norte del territorio de La Guajira; durante la época de invierno el lavado de las partículas solubles disminuye su concentración atmosférica total, y finalmente las quemaduras o incendios de material vegetal que se suceden en la época de verano, en las zonas agrícolas de las áreas rurales, producen emisiones primarias de K^+ y Ca^{+2} [31].

En Colombia la Resolución 610 de 2010 que corresponde a la norma de calidad del aire no incluye límites de concentración para los iones determinados en este estudio a nivel de partículas atmosféricas. Al comparar las concentraciones de los iones de las partículas en la atmósfera de Riohacha con otras regiones del mundo se observa (Tabla 6) que la concentración de Cl^- es muy baja (entre 10 y 60 veces menor), pero el Na^+ se presenta en concentración parecida, con las reportadas en zonas de Venezuela muy cerca de La Guajira colombiana, como es el caso de Paraguaipoa y Maracaibo, cuyas atmósferas están influenciadas fuertemente por el aerosol marino [31], [7]. El SO_4^{-2} también es menor su concentración que el reportado para Valencia (Venezuela), [32], Brasil [32], Atenas [33], India y Portugal [22].

CONCLUSIONES

Los niveles encontrados de partículas PM_{10} , están por encima de la norma nacional, lo que indica un nivel del aire no limpio. Los resultados obtenidos en este estudio ponen de manifiesto que en el aire de la ciudad de

Riohacha, hay presencia de metales alcalinos como Na^+ y K^+ , de metales alcalino-térreos como Ca^{+2} y Mg^{+2} , y de iones solubles como Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , y NH_4^+ , asociados a las PM_{10} provenientes de fuentes naturales y antrópicas.

La presencia de sodio, potasio y cloro proceden de fuentes naturales (aerosol marino). El calcio, el magnesio y el sulfato proceden de fuentes naturales (aerosol marino) y antrópicas (principalmente el tráfico peatonal y vehicular)

La concentración de las especies químicas presentes en las partículas atmosféricas disminuyen en la época de lluvias (Agosto- Diciembre) en comparación con la época de sequía (Marzo- Julio).

El conocimiento generado en este tipo de estudios puede utilizarse como una herramienta de control y prevención en beneficio de la calidad del aire en localidades ubicadas en zonas costeras, y en donde se desarrolla una alta movilidad peatonal y vehicular; ya que la identificación y cuantificación de la composición química de las partículas atmosféricas, aporta valiosa información para establecer la influencia de actividades de origen natural o antrópico.

REFERENCIAS

- [1] B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments, and applications*. EEUU, Nueva York: Academic Press, 2000.
- [2] J. Penner, M. Andreae, M. Annegan, H. Barrie, L., Feichter, J., Heg et al., "Aerosols, their direct and indirect effects," In *En Climate Change 2001, the Scientific Basis*. Cambridge, RU: Cambridge University Press, pp. 289-348.
- [3] O. Amador, A. Delgado, R. Villalobos, Z. Munive, R. Ortiz, G. Díaz, et al., "Partículas suspendidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el Suroeste de la Ciudad de México," Trabajo de grado, Universidad Autónoma Metropolitana de México, México, 2001.
- [4] K.Juda-Rezler, M. Reizer, J. Oudinet, "Determination and analysis of PM_{10} source apportionment during episodes of air pollution in central eastern European urban areas: The case of wintertime 2006," *Atmospheric Environment*, vol. 45(36), pp. 6557-6566, Nov 2011.

- [5] R. Rojano, H. Arregocés, G. Restrepo, Composición Elemental y Fuentes de Origen de Partículas Respirables (PM₁₀) y Partículas Suspendidas Totales (PST) en el Área Urbana de la Ciudad de Riohacha, Colombia. *Información Tecnológica*. Vol. 25(6), pp. 13-12, 2014.
- [6] J. Morales, D. Pirela, and J. Durán, "Determinations of levels of Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn and Cu in aerosols of the western Venezuelan Savannah Region," *Sci. Tot. Env.*, vol. 180(2), pp. 155-164, 1995.
- [7] L. Sánchez, "Estudio sobre la remoción de contaminantes atmosféricos en el aire de la ciudad de Maracaibo", Trabajo de grado, Posgrado en Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, 1998.
- [8] M. Castillejos, "Caracterización de las circunstancias clínicas y epidemiológicas que rodean las muertes en días de alta y baja concentración de partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) y otros contaminantes atmosféricos en la zona suroeste del área metropolitana de la ciudad de México", Trabajo de grado, Universidad Autónoma Metropolitana de México, México, 1999.
- [9] *Protocolo para muestreo de partículas respirables (PM₁₀) utilizando el equipo muestreador de alto volumen PM₁₀ de flujo constante*. REDAIRE- Red de Vigilancia de la calidad del aire, 2013, disponible en: <http://www.unalmed.edu.co/redaire/.10/07/2013>
- [10] *Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire*, K-2 Ingeniería. MAVDT- Ministerio de Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Bogotá, Colombia, 2008.
- [11] C. Doria, *Estudio sobre la composición química de la lluvia y partículas suspendidas en un sitio del área de influencia de las actividades de explotación del carbón mineral en La Guajira Colombiana*, Trabajo de grado. Posgrado en Química. Facultad Experimental de Ciencias. Maracaibo: Universidad del Zulia, 2002.
- [12] *Tiempo y clima*, IDEAM- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2014, Disponible en: www.ideam.gov.co/web/tiempoyclima.10/12/2014
- [13] ICLAM, "Evaluación de la calidad del aire en los municipios Maracaibo, San Francisco y Páez. Niveles y Tendencias.1995–2003", Estado Zulia, Venezuela, 2004.
- [14] X. Doménech, *Química Atmosférica. Origen y efectos de la contaminación*, Miraguano Ediciones: Madrid, 1995.
- [15] MAVDT-Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, *Resolución 610 "Por la cual se modifica la Resolución 601 del 4 de abril de 2006" "la Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión, para todo el territorio nacional*, Bogotá, 2010.
- [16] M. Pacheco, E. Sanhueza, J. Romero, "Química atmosférica en la Gran Sabana II: Distribución de tamaño y composición de los aerosoles solubles en agua," *Interciencia* vol 30, n°. 10, pp. 602-610, Oct. 2005.
- [17] E. Sanhueza, and A. Rondón, "Particle-Size Distribution of inorganic water soluble ions in the Venezuelan Savannah atmosphere during burning and non-burning periods," *J. Atmospheric. Chem.*, vol. 7, n° 4, pp. 369-388, Noviembre. 1988.
- [18] C.A. Pope, M.J. Thun, M.M. Namboodiri, D.W. Dockery, J.S. Evans, F.E. Speizer, and C.W. Heath Jr, "Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S adults," *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, vol. 151, pp. 669-674, 1995.
- [19] Z. Kai, W. Yuesi, W. Tianxue, M. Yousef, M. Frank, "Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric (PM₁₀)," in *Beijing. Atmos. Res.*, vol. 84, pp. 67-77, March, 2007.
- [20] Y. Ham, J. Kobori, H. Kang, J. Kim, "Ammonium nitrogen deposition as a dominant source of nitrogen in a forested watershed experiencing acid rain in central Japan," *Water, Air, Soil Poll.*, vol. 212, pp. 337-344, 2010.
- [21] H.B. Singh, "Reactive nitrogen in the troposphere," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, (4), pp. 320-327, April, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00158a001>.
- [22] E. Sanhueza, P. Crutzen, "Budget of fixed nitrogen in the Orinoco savannah region: The role of pyrodenitrification," *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 12, n° 4, pp. 653-666, December, 1998.
- [23] D. Hitchcock, L. Spiller, W. Wilson, "Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres: evidence of rapid formation on sulfuric acid particulates," *Atmosphere Environment*, vol.14 n° 1, pp. 65-182, 1980.
- [24] I. Dévai, L. Felföldy, I. Wittner, S. Plósz, "Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere," *Nature*, vol. 333, pp. 343-345, May. 1988. DOI: <https://doi.org/10.1038/333343a0>.
- [25] A. Mehlmann, P. Warneck, "Atmospheric gaseous HNO₃. Particulate nitrate and aerosol size distribution of major ionic species at a rural site in Western

- Germany," *Atmospheric Environment*, vol. 29, pp. 2359-2373, Sep. 1995.
- [26] D. Glindemann, A. Bergmann, U. Stottmeister, G. Gassmann, "Phosphine in the lower terrestrial troposphere," *Naturwissensch*, vol. 83, pp. 131-133, 1996.
- [27] S. Han, Y. Zhuang, J. Liu, D. Glindemann, "Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields," *Sci. Total En.*, vol. 258, pp. 195-203, 2000.
- [28] Arias, M. (1989). Depositiones atmosféricas de Compuestos solubles en agua en la Sabana Venezolana. Charuaras, Estado Guárico. Trabajo de grado. Instituto venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Estudios Avanzados. Caracas.
- [29] M. Huo, Q. Sun, Y. Bai, P. Xie, Z. Liu, X. Wang, J. Li, "Acidic and basic properties and buffer capacity of airborne particulate matter in an urban area of Beijing," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 176, pp. 355-364, 2011.
- [30] R. Wayne, *Chemistry of atmosphere*, Clarendon Press, USA: Oxford University press, 1985.
- [31] J. Morales, "Estudio sobre la composición química de las deposiciones atmosféricas en la cuenca del Lago de Maracaibo," Trabajo de grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Caracas, Caracas, 1992.
- [32] Y.J. Martínez, "Partículas suspendidas totales y contenido de nitrato, cloruro y sulfato en el aire de dos zonas de valencia," Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, pp. 163-174, 1997.
- [33] D. Sikiotis, P. Kirkitos, "The adverse effects of nitrates on stone monuments," *Sci. Total Env.* vol. 171 (1-3) pp. 173-182, October, 1995.
- [34] Corpoguajira - Corporación Autónoma Regional de La Guajira, "Condiciones climáticas de La Guajira año 2013", División de Control y Monitoreo Ambiental, Reporte Anual, Riohacha, 2014.

Tabla 1. Resultados de los parámetros de control de calidad de los métodos analíticos correspondientes a los iones

Parámetro	R	Desviación Estándar	Coeficiente de variación (%)	Exactitud	LDM = X+t*s	LCM= X+3*s
				(%)		
NH ₄ ⁺	0,99967	0,07	0,056	4,23	0,0009	0,0011
NO ₃ ⁻	0,99997	0,06	0,047	4,01	0,0009	0,0011
PO ₄ ⁻³	0,99998	0,08	0,052	3,98	0,0032	0,0055
Cl ⁻	0,99986	0,04	0,044	4,25	0,020	0,043
NO ₂ ⁻	0,99996	0,07	0,067	4,09	0,00002	0,00004
SO ₄ ⁻²	0,99995	0,03	0,045	3,88	0,0001	0,0003
Ca ⁺²	0,99993	0,06	0,055	3,35	0,030	0,053
Na ⁺	0,99998	0,05	0,049	3,89	0,017	0,040
K ⁺	0,99993	0,04	0,061	4,12	0,0005	0,0028
Mg ⁺²	0,99996	0,04	0,059	4,16	0,012	0,035

Tabla 2A. Concentraciones partículas y del contenido químico (µg/m³)

Sitio	No de observaciones	µg/m ³	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³ (µg/m ³)	SO ₄ ⁻²
			(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
A	10	53,2	0,22	0,00063	0,0046	0,013	0,07
B	10	53,1	0,21	0,00070	0,0063	0,013	0,13
C	10	52,6	0,19	0,00053	0,0043	0,011	0,25
<i>Promedio</i>	<i>10</i>	<i>52,9</i>	<i>0,20</i>	<i>0,0015</i>	<i>0,005</i>	<i>0,012</i>	<i>0,15</i>

Tabla 2B. Concentración del contenido químico (µg/m³) en partículas

Sitio	No de observaciones	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²
		(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
A	10	4,15	0,030	0,15	0,99	0,41
B	10	4,42	0,032	0,12	1,04	0,48
C	10	2,70	0,029	0,033	0,34	0,18
<i>Promedio</i>	<i>10</i>	<i>3,76</i>	<i>0,030</i>	<i>0,098</i>	<i>0,79</i>	<i>0,35</i>

Tabla 3. Matriz de correlaciones entre los iones de las partículas atmosféricas

	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²
Cl ⁻	1	0,068	-0,023	0,196	-0,131	-0,241	0,136	0,167	0,136	0,162
NH ₄ ⁺		1	0,020	-0,143	0,138	-0,036	0,002	0,280	0,158	0,154
NO ₂ ⁻			1	0,424	0,062	0,034	0,735	0,412	0,202	0,620
NO ₃ ⁻				1	-0,018	-0,250	0,498	0,372	0,235	0,493
PO ₄ ⁻³					1	0,034	0,237	0,187	0,036	0,244
SO ₄ ⁻²						1	-0,084	-0,125	-0,027	-0,177
Na ⁺							1	0,682	0,458	0,894
K ⁺								1	0,773	0,838
Ca ⁺²									1	0,664
Mg ⁺²										1

Tabla 4. Exceso de concentración de los iones de las partículas con respecto al agua de mar

Ion	Concentración Atmosférica	Concentración Exceso	% Exceso
Na ⁺	2,38	-	-
K ⁺	0,098	0,077	7,7
Ca ⁺²	0,79	0,746	74,6
Mg ⁺²	0,36	0,108	10,8
SO ₄ ⁻²	0,15	0,03	3,0

Tabla 5. Valores de los coeficientes de variación de las concentraciones de los iones en los sitios de muestreo.

Ion/Sitio	A	B	C
Cl ⁻	0,018	0,06	0,036
NO ₃ ⁻	*	*	*
NO ₂ ⁻	*	0,07	*
SO ₄ ⁻²	0,84	0,24	1,19
PO ₄ ⁻³	*	*	*
NH ₄ ⁺	0,34	0,047	*
Na ⁺	0,42	3,54	0,26
K ⁺	0,13	0,12	0,12
Ca ⁺	0,24	0,22	0,12
Mg ⁺	0,28	0,49	0,17

*Varianza = 0

Tabla 6. Comparación de concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de iones solubles en partículas atmosféricas de Riohacha con otras zonas del mundo

Lugar	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NH ₄ ⁺
Riohacha Este estudio	0,20	0,15	0,005	3,75	0,098	0,79	0,36	0,030
Paraguaipoa (Ven) [31]	12,5	1,2	0,1	4,1	0,3	0,5	0,9	
Maracaibo [7]	2,8	3,2	1,5	2,5	0,2	6,6	0,8	
Valencia Martínez 1977	2,2	1,71	9,28					
India [30]	4,3	2,0	1,32					
Amazonas (Brasil) (Martínez, 1977)	0,10	0,42	0,21	0,13	0,10			2,0
Portugal [30]	11,7	5,71	1,77					
Atenas [33]		14,64	4,84					
Alemania (zona rural) [25]			5,20					

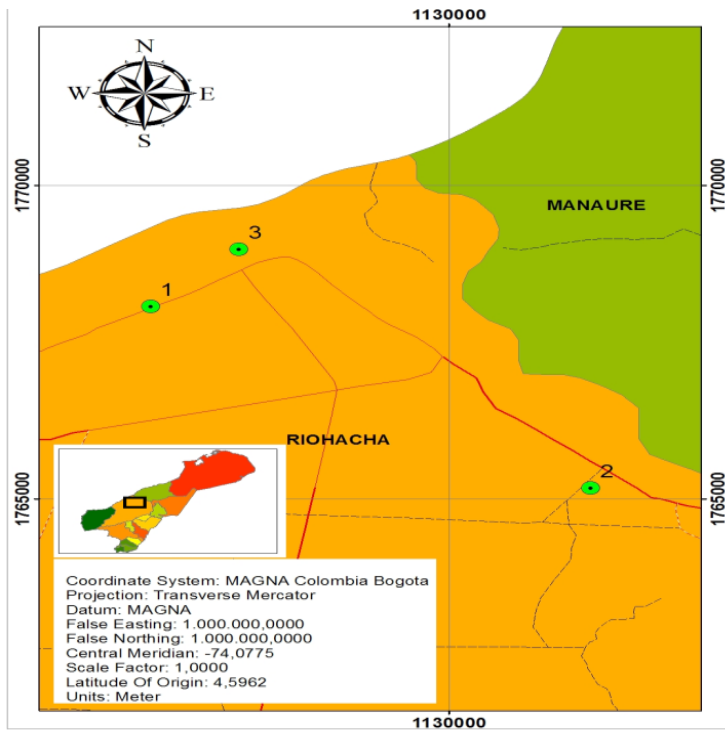


Figura 1. Mapa de Riohacha y ubicación de puntos de muestreo de partículas atmosféricas (Esc 1:10000).

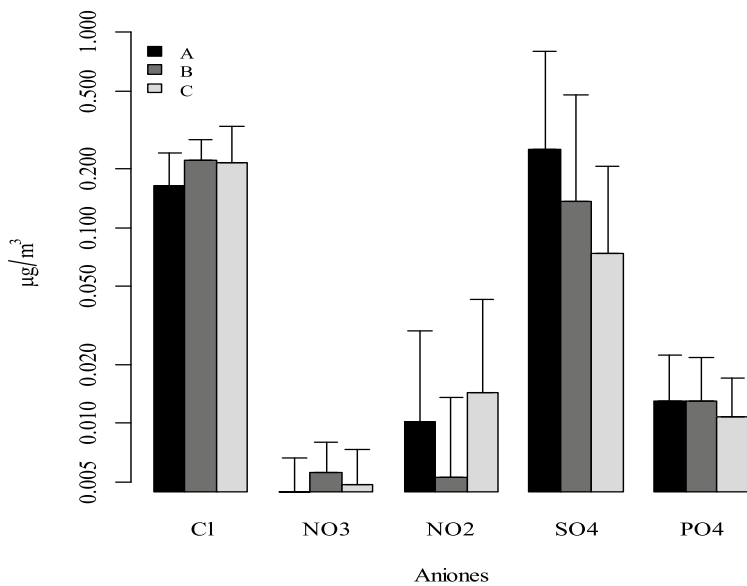


Figura 2. Variación de la concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los aniones en los sitios de muestreo.

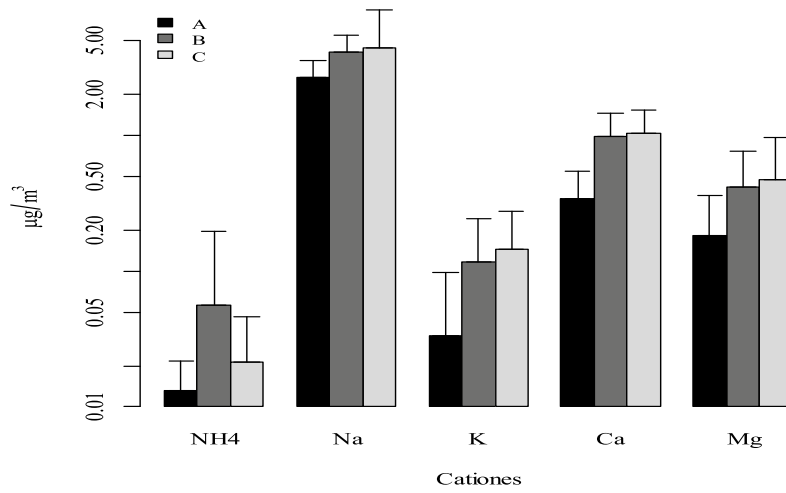


Figura 3. Variación de la concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los cationes en los sitios de muestreo.

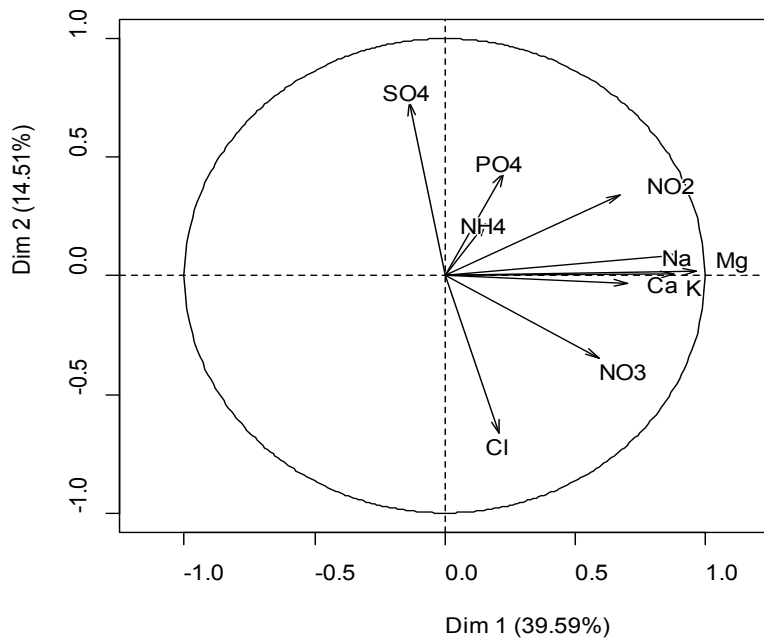


Figura 4. Matriz de factores rotados correspondiente a los iones

Caracterización química de material particulado PM10 en la atmósfera de Riohacha-la Guajira Colombia

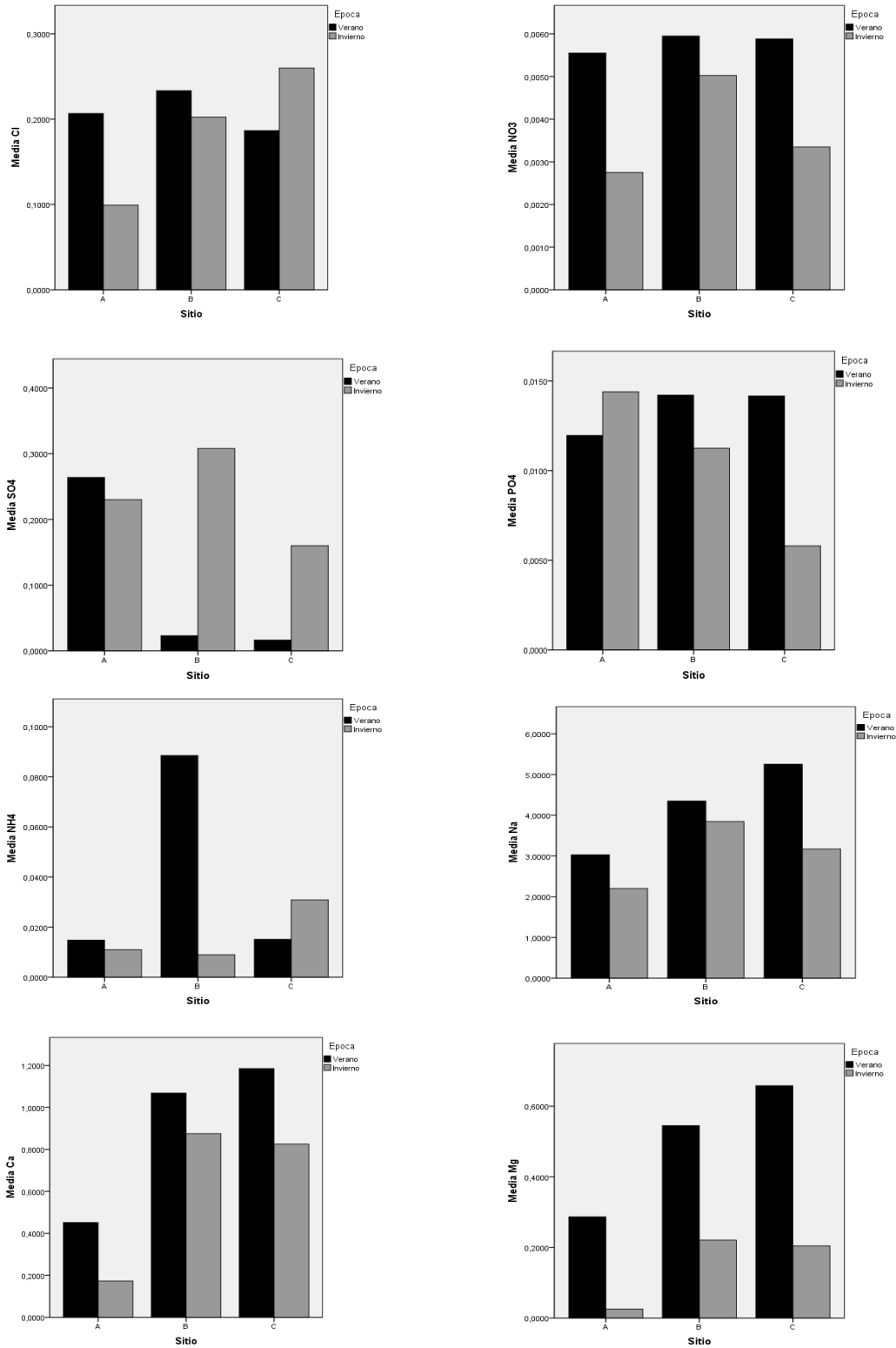


Figura 5. Variación estacional de las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de iones en las Partículas atmosféricas PM₁₀ Riohacha. Colombia.