

Desarrollo de un método activo de medición de oxidantes en el aire

Marcos Luján Pérez, Carla Frege Issa

Departamento de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Católica Boliviana
Av. General Galindo s/n, Cochabamba, Bolivia

e-mail: lujan@ucbcba.edu.bo

Resumen

En el presente trabajo se postula que la medición de oxidantes en el aire debido a sustancias gaseosas y a la fracción torácica (MP₁₀) del material particulado podría ser un buen indicador de la calidad del aire. Se plantea un método activo para la medición de estos oxidantes utilizando una solución captora en base a sulfato ferroso amoniacal en medio ácido (denominada FAA). En esta solución los oxidantes del aire oxidan el Fe²⁺ en Fe³⁺ que luego es analizado por espectrofotometría. Con una disposición de dos *impingers* en serie y dos líneas de muestreo, una con un filtro y otra con un ciclón separador de partículas, fue posible medir los oxidantes gaseosos y los oxidantes asociados al material particulado. Además, la disposición en serie de dos *impingers* y un análisis, por separado, de la cantidad recolectada en cada uno de ellos, permite estimar el rendimiento de la captación. Se determinó que el rendimiento de captación del sistema es de 81% en promedio. Con este sistema activo se realizaron dos series de mediciones en la ciudad de Cochabamba; una en una zona con poca contaminación por material particulado, pero con elevado nivel de oxidantes y; otra serie en una zona con elevada contaminación. Los niveles de oxidantes se revelaron ser mucho más elevados en la zona de mayor contaminación, mientras que los niveles de ozono, en los dos sitios estudiados, eran muy similares. El aporte en oxidantes de PM₁₀ está entre un 12,3% y 42,5% en relación a los oxidantes totales, el aporte es mayor en las zonas con mayor contaminación por material particulado. La concentración de oxidantes en el aire que pueden ser asimilados por el organismo (gaseosos y asociados al material particulado) puede más que duplicar la concentración de ozono en determinados episodios de contaminación. La variación espacial y temporal del nivel de oxidantes está fuertemente correlacionada con zonas de mayor emisión de contaminantes y con episodios de baja y alta contaminación. Esto muestra que el nivel de oxidantes en el aire puede ser un buen indicador de la contaminación del aire y el método descrito en el presente trabajo es una buena opción para medirlos cuantitativamente. Esta opción es sobre todo interesante para los países que no tienen muchos recursos y poco desarrollo tecnológico ya que el sistema es de tecnología simple, confiable y de bajo costo, tanto en la implementación como en la operación.

Palabras clave: oxidantes, contaminación atmosférica, ozono, material particulado, rendimiento de captación, índice de calidad del aire.

1 Antecedentes

La contaminación atmosférica es, en la actualidad, la problemática ambiental que causa mayor efecto nocivo para la salud de la humanidad, teniendo un mayor impacto en países en vías de desarrollo y en sectores de la población más vulnerables como niños, ancianos y personas con afecciones respiratorias. De acuerdo a estimaciones de la OMS más de dos millones de personas mueren al año por causa de la contaminación atmosférica.

A pesar de que la contaminación atmosférica tuvo un incremento importante desde la Revolución Industrial, fue a partir del siglo XX que se dio un impulso importante al desarrollo de metodologías que permitieran identificar y cuantificar la concentración de contaminantes en el aire. De esta manera, a finales de 1940s y principios de 1950s las investigaciones demostraron la presencia de los oxidantes, incluyendo el ozono, como productos de las reacciones de la radiación solar con contaminantes primarios [8].

Durante las décadas 1950-1970 el interés por medir oxidantes dio lugar a la investigación de diferentes métodos de medición [8], sin embargo, éstos no se enfocaron en realizar una correlación entre los oxidantes totales con afecciones a la salud. Probablemente dicho enfoque fue orientado con el propósito de desarrollar métodos de medición de contaminantes específicos de manera a caracterizar luego su toxicidad para el ser humano.

Hoy en día, la necesidad de medir la contaminación del aire con el fin de proteger la salud pública sigue siendo una cuestión sin resolver de manera práctica. De manera general, se ha optado por la estrategia de medir contaminantes criterio que son sustancias con un efecto tóxico probado y cuya presencia en el aire está relacionada con las emisiones de las principales fuentes de emisión de contaminantes. Bajo este concepto se han establecido varios contaminantes criterio; en muchos países éstos contaminantes son material particulado (PM_{10} y $PM_{2,5}$), óxido nítrico (NO_2), óxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3) y Plomo en material particulado. Sin embargo, la cantidad de contaminantes presentes en el aire es en realidad una lista mucho más larga de cientos hasta miles de sustancias. Esto complica enormemente la tarea de evaluar el riesgo de la contaminación del aire para la salud; los estudios toxicológicos muestran que contaminantes importantes como el material particulado y el ozono, no tienen un umbral de toxicidad [17].

A medida que ha mejorado nuestro conocimiento de la complejidad de la mezcla de contaminantes en el aire, se han puesto cada vez más de manifiesto las limitaciones de la evaluación del riesgo de la contaminación del aire mediante contaminantes criterio específicos [17]. Debido a que cada contaminante tiene un comportamiento independiente, influenciado por las condiciones del medio difusor y específico en cuanto a su efecto; se dificulta el establecer índices de calidad de aire entendidos como valores representativos de la contaminación del aire y los efectos en la salud. Los métodos empleados para definir los índices de calidad de aire se basan en cálculos

matemáticos que carecen de un fundamento empírico de asociación entre el índice y las afecciones en la salud. Además, el cálculo de estos índices requiere de información detallada sobre los contaminantes presentes en el aire que sólo puede ser generada mediante redes de monitoreo de elevado costo de instalación y operación. En muchos casos, la tecnología para estas mediciones no está disponible en países en vías de desarrollo, lo que complica más todavía la tarea de efectuar estas mediciones.

Por otra parte, el evaluar los riesgos de la contaminación mediante contaminantes criterio específicos hace muy complicado el estudio de algunos efectos sinérgicos que se han probado que existen [14] y pueden ser muy significativos.

Desde esta perspectiva se ve la necesidad de desarrollar nuevos criterios y métodos para evaluar la contaminación del aire y su riesgo para la salud de la población. Para ello es necesario encontrar indicadores que, en vez de proporcionar información específica, (concentración de determinados contaminantes) puedan determinar, de manera global, la correlación con los efectos en la salud de la población que estén asociados a la contaminación del aire. Probablemente este parámetro sea la concentración de oxidantes totales en el aire ya que la mayoría de las emisiones de contaminantes primarios reaccionan en la atmósfera con el oxígeno (en gran medida catalizadas y provocadas por la radiación solar), para formar una serie de compuestos oxidantes reactivos que tienen efectos nocivos para los organismos por su poder oxidante [9]. Estas sustancias oxidantes se pueden encontrar en forma de gases o adsorbidas al material particulado. Por lo tanto, la medición de la concentración de estas sustancias oxidantes, podría ser un buen indicador de la calidad del aire.

Para que se pueda utilizar la concentración de oxidantes como un indicador de la calidad del aire, es necesario contar con un método de medición confiable de estas sustancias en la atmósfera. Por ello, el objetivo del presente trabajo se centra en el desarrollo de un método de medición de oxidantes en el aire que permita medir tanto oxidantes gaseosos como oxidantes adsorbidos en la fracción torácica del material particulado PM_{10} .

2 Marco teórico

A pesar de que los contaminantes atmosféricos pueden proceder de diversas fuentes y tener diferentes características físicas y químicas, casi todos comparten el tener un carácter oxidante. Este factor común es favorecido por las propiedades de químicas oxidantes de la atmósfera y la radiación solar, las cuales provocan la transformación de los contaminantes por reacciones de oxidación. Es así, que una vez emitidos, los contaminantes primarios, orgánicos e inorgánicos, se transforman en una diversidad de sustancias oxidantes reactivas.

2.1 La atmósfera como medio oxidante

La atmósfera se comporta como un sistema dinámico en el que sus constituyentes gaseosos son continuamente intercambiados en ciclos que envuelven una gran variedad

de procesos físicos y químicos [18]. De esta manera los gases presentes en la atmósfera son producidos y removidos por la misma además de otras fuentes, ya sean naturales o antropogénicas.

Uno de los procesos más importantes en la remoción de gases contaminantes es la oxidación. Una vez en la atmósfera, las especies químicas son convertidas a varios tipos de sustancias caracterizadas, casi siempre, por un estado de oxidación elevado, mayor al de sus precursores [18]. Muchos gases entre los que se incluye monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles (COVs), óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre son removidos de la atmósfera por oxidación [9]. Aunque la atmósfera está compuesta predominantemente por N_2 , un gas inerte, es en realidad un medio bastante oxidante por la presencia de un 20% de oxígeno [9] [18], por tanto, la comprensión de los procesos por los cuales las diferentes especies son oxidadas, es decir, la capacidad o poder oxidante de la atmósfera, es crucial en la evaluación del riesgo para la salud de la contaminación atmosférica [9].

Los principales oxidantes en la atmósfera son O_3 , OH y H_2O_2 , sin embargo, existen muchas sustancias oxidantes que se forman a partir de contaminantes primarios. Estos oxidantes interactúan entre sí y con otras especies de diversas maneras por lo que juegan un papel muy importante en la química atmosférica siendo de especial interés la variación de concentración que puedan tener [19].

2.1.1 Radical hidroxilo (OH)

El radical libre más importante en química de la troposfera es el radical hidroxilo (OH), el cual reacciona con casi todas las especies moleculares en la atmósfera [19]. El radical OH es un elemento clave en la química troposférica, ya que define en gran medida el poder oxidante de la atmósfera [10] e interactúa con muchas especies, desencadenando series de reacciones que por lo general forman nuevos radicales libres y oxidantes [18].

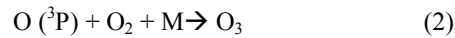
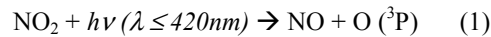
2.1.2 Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

El H_2O_2 es uno de los oxidantes más efectivos para el azufre (S^{4+}) en nubes y niebla [18]. Bajo típicas condiciones ambiente, el H_2O_2 es muy soluble en agua, siendo su concentración en fase acuosa seis veces más elevada que la del O_3 disuelto [18]; así, el H_2O_2 , es el oxidante más importante de deposiciones ácidas [19].

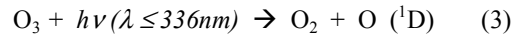
2.1.3 Ozono

El ozono tiene un rol central en la química troposférica, no sólo porque es una especie altamente tóxica y reactiva, sino porque puede absorber radiación tanto en el infrarrojo (IR) como en el ultravioleta (UV) [6]. En el proceso de absorción UV el O_3 genera átomos de oxígeno electrónicamente excitados que reaccionan para formar OH [6].

El O_3 troposférico es formado principalmente a partir de la fotólisis de NO_2 en el aire como fue sugerido por Blacet en 1952 [6].



La fotólisis del O_3 (reacción 3) produce oxígeno molecular y atómico, cada uno u ambos pueden presentar estados electrónicamente excitados, en función de la energía de excitación.



Éste es el principal proceso fotoquímico para el O_3 [6]. Esta es la reacción que posibilita la formación del radical OH por la reacción con vapor de agua (reacción 4) [6].

2.1.4 Oxidación en la superficie del material particulado

Los contaminantes atmosféricos pueden ser clasificados según su naturaleza química, todos, excepto el material particulado. Este contaminante puede presentar características demasiado variables en cuanto a su composición química lo que dificulta el comprender su comportamiento en la atmósfera y sus efectos en la salud.

Mientras algunos autores clasifican el material particulado como un contaminante reductor [14], otros lo consideran oxidante [6] y aún otros consideran que puede tener ambos comportamientos [13]. Así, la gama de reacciones que puede presentar el material particulado es tan amplia como variedades de naturaleza y características físico- químicas que pueda tener.

Las reacciones en la atmósfera son fuertemente afectadas por el tamaño de las partículas suspendidas y sus propiedades químicas. Las partículas proveen las superficies sobre las que pueden ocurrir una serie de reacciones, activadas en parte por la radiación solar, actuando así como catalizadores [1]. Es importante notar que cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es la superficie específica disponible para adsorber sustancias y provocar reacciones que transformen éstas sustancias.

Los estudios del material particulado confirman algunas características que hacen necesario un enfoque particular para este contaminante, entre ellas las más relevantes desde una perspectiva toxicológica, son el tamaño de la partícula y el área superficial [16]. Sin embargo, estos estudios indican que el carácter tóxico de las partículas puede estar más relacionado con la superficie que con cualquier otra propiedad, inclusive, la composición misma de la partícula [6].

La superficie actúa como sitio activo para reacciones heterogéneas en la atmósfera, como cuerpos de nucleación, siendo las más frecuentes: adsorción, condensación y reacción con especies presentes en la atmósfera [13] [15]. Es importante notar que, la luz solar induce a que las partículas participen de reacciones de oxidación y reducción [13]. Estos procesos, además de causar un incremento en la toxicidad de las partículas, actúan sobre el potencial de oxidación de éstas [15].

La interacción del material particulado con otros componentes en la atmósfera, provocan cambios en las propiedades fisicoquímicas y de estructura de la partícula que

pueden aumentar su efecto tóxico. El área superficial determina el número potencial de grupos (elementos o sustancias) que pueden adherirse a la partícula y convertirse en sitios activos [16].

2.2 Efecto de oxidantes en la salud

En función a las características químicas del contaminante, los oxidantes presentan efectos de diferente carácter y alcance en el cuerpo humano. Sin embargo, de manera general los oxidantes tienen un efecto irritante y tóxico a nivel celular.

Varios estudios han demostrado que la mayoría de los organismos vivos reacciona a la presencia de sustancias oxidantes generando antioxidantes que reaccionen con estos compuestos. Si esto no es suficiente protección, se produce una reacción inflamatoria que permita disminuir el efecto nocivo de los oxidantes sobre el organismo al reducir la cantidad de aire inspirado [3] [11]. Sin embargo, no se conoce muy bien el mecanismo de acción de los oxidantes.

En general se considera al ozono como el principal compuesto oxidante de la atmósfera, pero su efecto tóxico no debe ser directo pues esta sustancia es tan reactiva que debe reaccionar inmediatamente con sustancias antioxidantes y moléculas biológicas presentes en los fluidos que cubren el tracto respiratorio, de modo que el efecto tóxico debe ser causado por sustancias que son producto de esta reacción. Estos productos pueden incluir hidro-peróxidos, ozónidos, aldehídos, peróxidos, etc., sustancias que también están presentes en la atmósfera como productos de la oxidación de contaminantes primarios orgánicos [3]. Por lo tanto, las sustancias oxidantes que se forman en la atmósfera a través de las reacciones de contaminantes primarios con el oxígeno de la atmósfera y la activación de la radiación solar, pueden también tener un efecto tóxico para el ser humano.

Los síntomas del efecto tóxico de los oxidantes sobre el ser humano son muy similares independientemente de la sustancia tóxica. Los efectos agudos se revelan como irritación en las mucosas, inflamación pulmonar, crisis de asma y otros. A nivel crónico los efectos muestran una depresión de las defensas frente a agentes infecciosos, cambios en la función y estructura pulmonar, cáncer y otros. Todos estos efectos parecen estar relacionados esencialmente con el poder oxidante de estas sustancias. Estudios recientes han demostrado que existen efectos sinérgicos entre oxidantes como el ozono y la presencia de aerosoles ácidos en la atmósfera [11]. Esto se debe eventualmente a que el potencial redox de los compuestos oxidantes es mayor en medios ácidos, por la influencia del pH sobre el potencial, lo que corrobora la hipótesis de que la principal característica tóxica es el poder oxidante de estas sustancias.

2.3 Medición de oxidantes en el aire

La literatura en el tema de oxidantes atmosféricos, muestra que las investigaciones tuvieron mayor relevancia durante las décadas de 1950-1970, como resultado de las conclusiones de fines de 1940s cuando se demostró la formación de oxidantes como

contaminantes secundarios, producto de la reacción de contaminantes primarios y la radiación solar [8].

Los métodos desarrollados para la medición de oxidantes durante esos años fueron diversos: químicos, electroquímicos o quimioluminiscentes [8]. Todos los métodos consideraron como parámetro la concentración de ozono, como el oxidante atmosférico más fuerte y más importante, y en efecto, la variación de los niveles de concentración del ozono y los oxidantes totales mostraron una fuerte correlación. Estos estudios mostraron que el ozono representa entre el 85 al 90% de los oxidantes gaseosos presentes en la atmósfera, por lo que algunos métodos desarrollados para la medición de ozono en muchos estudios fueron catalogados como métodos de medición de oxidantes, como es el caso del NBKI. Posteriormente se optó por medir solamente el ozono como un indicador de la presencia de oxidantes en el aire y se lo consideró también como un contaminante criterio de la contaminación atmosférica [8] [17].

Por sus ventajas en cuanto a simplicidad, costos y eficiencia en captación, los métodos químicos tuvieron mayor relevancia. Éstos estaban basados en el uso de pares oxido reductores. Las soluciones preparadas contenían formas reducidas de algún compuesto que, durante el muestreo activo, se oxidaban, de modo que la oxidación estaba en función de la concentración de oxidantes captados. Es así, que los métodos activos en la medición de oxidantes en el aire, se basan en el análisis de la cantidad de oxidantes presentes en la atmósfera capaces de oxidar una especie química con un cierto potencial oxido reductor (o potencial redox), esta especie química está presente en la solución de muestreo que se utiliza como solución captora. Entre las especies más relevantes empleadas en estos estudios están formas reducidas de aniones, cationes, olefinas e indicadores redox. Las formas reducidas en toda solución de muestreo activo para oxidantes, deben ser estables en presencia del oxígeno, es decir, que el oxígeno no debe ser capaz de oxidar dicha forma reducida.

3 Metodología

El estudio se inició con ensayos en laboratorio de soluciones que contenían una forma reducida que durante el muestreo se oxidara. Posteriormente, el análisis de la forma oxidada o del remanente de la forma reducida en la solución permitía cuantificar la concentración de oxidantes en el aire. Algunos de los pares oxido-reductores ensayados fueron yoduro, nitritos, indicadores redox y complejos de Fe^{2+} . Los posteriores ensayos de las soluciones en sitios de muestreo y los análisis correspondientes, permitieron aceptar o descartar soluciones de captación a tiempo de establecer las condiciones óptimas durante el monitoreo.

3.1 Muestreo

Para obtener datos confiables, los colectores de muestra fueron de teflón o vidrio, a fin de evitar que los oxidantes presentes en la corriente de entrada pudieran reaccionar con los materiales del sistema de captación.

Durante el muestreo se usaron dos líneas de medida, cada una conformada por dos *impingers* conectados en serie, por los que se hizo circular el flujo de aire. Los *impingers* contenían 25 ml de la solución de captación. La diferencia entre las dos líneas de medición está únicamente en la toma de aire: una emplea filtro de fibra de vidrio con el fin de impedir el paso de material particulado, mientras que en la otra se tiene el separador ciclónico, el cual permite el paso de material particulado de acuerdo al diámetro de corte de $10\ \mu\text{m}$ para un flujo diseño de $1\ \text{l}\ \text{min}^{-1}$.

El sistema antes mencionado, como se muestra en la Figura 1, comprende la siguiente secuencia:

- Ingreso del aire por el separador ciclónico (línea A) o filtro de fibra de vidrio (línea B)
- Inyección de aire a la solución captora contenida en los *impingers* de forma secuencial (de *impinger* A₁ a A₂ y de *impinger* B₁ a B₂).
- Captación de partículas que puedan haber sido arrastradas por la corriente. Para esto se emplea el kitasato en cuyo interior se tiene gel de sílice.

El flujo de aire es controlado empleando el compresor y el regulador de caudal.

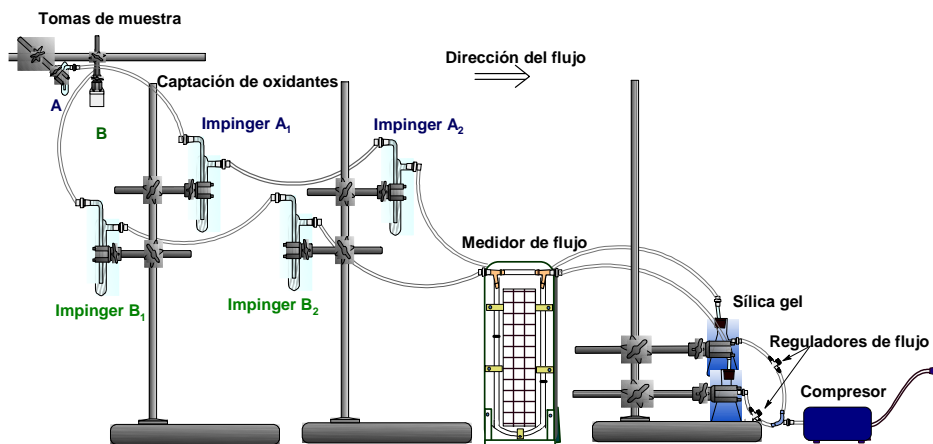


Figura 1: Sistema de medición activo de oxidantes en el aire

Los ensayos, así como otros estudios [7], mostraron que existe una variación del rendimiento de captación de acuerdo al flujo y la estabilidad del mismo. Por tanto, fue necesaria la construcción de un medidor de flujo sensible a corrientes muy bajas y que pudiese ser conectado a la línea de muestreo. El medidor fue construido usando un orificio crítico de $5 \cdot 10^{-4}\ \text{m}$ por el que pasa la corriente de aire. El flujo es proporcional a la diferencia de presión antes y después del orificio crítico; esta diferencia de presión se

midió con un manómetro con agua destilada. El medidor fue calibrado con un medidor de flujo de burbuja que tiene una precisión en la medición de flujo de 0,2%. De esta manera se estableció la relación entre el flujo de aire y la diferencia de presión que tiene la forma:

$$\dot{V} = a\Delta h^c$$

En esta ecuación a y c son constantes empíricas que fueron determinadas mediante la calibración; Δh es la diferencia de presión medida en cm de columna de agua.



Figura 2: Medidor de flujo construido

3.2 Solución captora y análisis de las muestras

Se ensayaron varias opciones de sustancias reducidas que podrían operar como sustancias activas en la captación de oxidantes del aire. Después de ensayar algunos indicadores redox, nitritos, yoduros y complejos de Fe^{2+} , se seleccionó la solución de sulfato ferroso amoniacal como la mejor opción.

En base a los estudios descritos por Cohen *et al.* [2] y Todd [20] se realizaron ensayos con la solución de sulfato ferroso amoniacal o sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) $3,52 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en medio ácido con H_2SO_4 0,22 M, como solución captora. En esta solución los oxidantes de la atmósfera oxidan el Fe^{2+} en Fe^{3+} . Después del muestreo, el ión Fe^{3+} formado fue analizado por espectrofotometría, gracias al complejo de color rojo intenso que forma en presencia del anión tiocianato (SCN^-), con un pico de absorción a 458 nm. La curva de calibración se realizó añadiendo cantidades conocidas de una solución de H_2O_2 a la solución captora.

Los ensayos preliminares con la solución de sulfato ferroso amoniacal fueron realizados primeramente en la Universidad Católica Boliviana durante más de dos meses, tiempo en el que pudo observarse resultados coherentes, reproducibilidad, sensibilidad y eficiencia en el método, a tiempo de mejorar las condiciones de muestreo.

El método fue nombrado FAA por las principales características de la solución: la presencia del ión ferroso con amonio en medio ácido.

3.3 Rendimiento de captación

La conexión de dos *impingers* en serie en cada línea de muestra y el análisis de la cantidad de contaminante captada en cada uno de ellos, de manera independiente, permite estimar el rendimiento en la captación de oxidantes en cada una de las dos líneas de muestreo. Para ello, se parte de la suposición de que el rendimiento (η) en el primer y segundo *impinger* de una misma línea será el mismo. Esta suposición es plausible dado que se tiene el mismo volumen de solución captora, la misma velocidad de flujo y las mismas características geométricas del *impinger* [4]. Así, evaluando la captación de cada *impinger* de manera individual, es posible calcular el rendimiento global por medio del siguiente razonamiento.

Si asumimos que el rendimiento de captación, η , es el mismo en cada *impinger* y Q_T es la cantidad total de contaminante que ingresa a la línea de captación en el tiempo de muestreo; entonces la cantidad de contaminante captada en cada *impinger* será:

$$\text{Primer } \textit{impinger}: Q_1 = Q_T \eta$$

$$\text{Segundo } \textit{impinger}: Q_2 = (Q_T - Q_T \eta) \eta \Rightarrow Q_2 = Q_T (1 - \eta) \eta$$

Estas cantidades pueden ser medidas en el laboratorio. De la relación entre estas cantidades se puede estimar el rendimiento de captación en cada *impinger*, con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_T \eta}{Q_T (1 - \eta) \eta} = \frac{1}{(1 - \eta)} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (\text{ec. 1})$$

Así, el rendimiento global η_g sería:

$$\eta_g = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_T} \Rightarrow \eta_g = \frac{Q_T \eta + Q_T \eta (1 - \eta)}{Q_T}$$

$$\eta_g = \frac{Q_T \eta}{Q_T} (2 - \eta) \Rightarrow \eta_g = \eta (2 - \eta) \quad (\text{ec. 2})$$

De esta manera es posible calcular el rendimiento global de captación para cada línea en todos los muestreos y corregir las concentraciones medidas.

3.4 Influencia del material particulado en la concentración de oxidantes

Para analizar la posible influencia que tiene el material particulado en la concentración de oxidantes global se realizaron mediciones paralelas, una línea A con un selector de partículas de tipo ciclónico que permite separar las partículas con un diámetro de corte de 10 μm para un flujo de 1,0 L min^{-1} . Gracias a este dispositivo, las partículas con un diámetro menor a 10 μm y los oxidantes gaseosos presentes en la atmósfera, pasan hasta los *impingers* donde entran en contacto con la solución captora.

De esta manera medimos la cantidad de oxidantes que están asociadas a la fracción torácica del material particulado y los oxidantes gaseosos (OG + MP₁₀). La línea B posee un filtro de fibra de vidrio a la entrada de manera que se retienen todas las partículas suspendidas en el aire; en esta línea se miden solamente los oxidantes gaseosos presentes en la atmósfera (OG).

4 Resultados y discusión

De todas las soluciones ensayadas, incluida la solución de NBKI, como solución captora, la solución de sulfato ferroso amoniacal en medio ácido, denominada FAA, produjo los mejores resultados en los ensayos. Esta solución es estable frente a la oxidación por el oxígeno del aire y, de acuerdo a mediciones de pE realizadas, esta estabilidad se puede incrementar añadiendo amoníaco en una concentración molar 10 veces mayor a la concentración de Fe²⁺. El análisis del Fe³⁺ formado es simple y no presenta mayores dificultades, la curva de calibración se la construye añadiendo cantidades crecientes de una solución de H₂O₂.

Fue con la solución de FAA con la que se realizaron series de muestreos en las estaciones de monitoreo de SEMAPA y Parque Kanata. Es importante mencionar que los dos sitios de muestreo presentan características muy diferentes en cuanto a contaminación atmosférica, en especial en lo referente a material particulado.

La zona Temporal, en la que está la estación de SEMAPA, se encuentra ubicada al norte de la ciudad. Esta zona se caracteriza por un tráfico vehicular medio a alto con velocidades altas y se encuentra en una avenida de doble vía [5]. La concentración de material particulado en esta zona es relativamente baja, pero la concentración de oxidantes es una de las más elevadas de la ciudad, según los monitoreos con equipos automáticos y monitores pasivos.

Por otra parte, el Parque Kanata, se encuentra en la zona sur de la ciudad de Cochabamba, la cual se caracteriza por presentar un tráfico vehicular alto y cantidades elevadas de polvo debidas al tráfico vehicular, a la presencia de ladrilleras artesanales y actividad agrícola de la zona [5]. De esta manera, la comparación de los datos tomados en ambas zonas, permitió establecer con mayor claridad las diferencias entre las cantidades de oxidantes gaseosos y los oxidantes asociados al material particulado.

4.1 Medición con la solución NBKI

Concluidas las mediciones usando la solución de sulfato ferroso amoniacal, se iniciaron mediciones con la solución NBKI manteniendo las mismas condiciones de muestreo, a fin de comparar los resultados obtenidos con ambos métodos.

La medición usando *impingers* en línea mostró que si bien las concentraciones medidas en los *impingers* anteriores (A₁ y B₁) tenían valores aceptables, las concentraciones en los *impingers* posteriores (A₂ y B₂) no podían ser determinadas debido a que la absorbancia medida, relativa al blanco, tenía valores negativos. Estos resultados nos llevaron a pensar que la absorbancia de la solución está influenciada por

la relación entre fosfatos mono-hidrogenada y di-hidrogenada de la solución amortiguadora. Para dilucidar este tema, se analizó el tampón fosfato empleado en el NBKI. Para esto se prepararon soluciones de Na_2HPO_4 y KH_2PO_4 0,5 M, a partir de las cuales se prepararon 5 nuevas soluciones con diferentes proporciones de las formas fosfato (1:9, 3:7, 1:1, 7:3 y 9:1). Al medir la absorbancia de estas soluciones contra un blanco de agua destilada, a la longitud de onda de análisis del método NBKI (352 nm), pudo evidenciarse que la misma disminuye a medida que aumenta la proporción de la forma de fosfato di-hidrogenada. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos. Durante el muestreo, la proporción de las dos formas de fosfato puede variar significativamente debido a la acidificación por el CO_2 presente en la atmósfera. Esta disminución de la absorbancia en la solución puede llegar hasta unos 24 mAbs, lo que explicaría los valores de absorbancia negativos medidos en el segundo *impinger*. Esta situación no se revela en el primer *impinger* pues la cantidad de I_2 formado provoca una fuerte absorbancia que enmascara la disminución de la absorbancia debido a la acidificación.

Tabla 1. Tabla 1. Absorbancia de la solución amortiguadora del NBKI a diferentes proporciones de la forma mono y di-hidrogenada del fosfato.

Proporción de Na_2HPO_4 : KH_2PO_4	Absorbancia a 352 nm
1:9	0,096
3:7	0,078
1:1	0,059
7:3	0,044
9:1	0,035

Como es sabido, el método de medición por el NBKI ha sido utilizado para calibrar equipos de medición de ozono en condiciones de laboratorio; en estas condiciones éste método es relativamente confiable. Sin embargo, en mediciones de campo se observó serias discrepancias con métodos basados en la absorbancia directa del ozono (automáticos). Por ello éste método se calificó como no confiable. Las mediciones de absorbancia que se muestran en la tabla 1 pueden explicar la causa de la falta de coherencia de los resultados obtenidos con este método. El problema podría ser resuelto si se encuentra una solución amortiguadora que no sufra las variaciones de absorbancia que se producen en la solución de fosfatos.

4.2 Resultados de la medición de oxidantes con la solución captora FAA.

Las mediciones de oxidantes se iniciaron en SEMAPA, muestreando desde el 15 de julio hasta el 9 de agosto, posteriormente las mediciones en Parque Kanata fueron desde el 10 de septiembre hasta el 27 del mismo mes (las dos mediciones en 2008). En ambos casos se midió de lunes a domingo, durante períodos de 8 horas. El tiempo de muestreo fue aproximadamente de 09:00 a 17:00, periodo en el que se registra la mayor

concentración promedio de ozono durante el día y por tanto es presumible, la mayor concentración de oxidantes.

Es importante notar que los resultados de concentración de oxidantes son expresados en $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$, considerando que un mol de ozono es equivalente a un mol de H_2O_2 . Sin embargo, las concentraciones medidas corresponden a oxidantes totales en forma de gases o asociados al material particulado.

La Figura 3 muestra las concentraciones medidas en SEMAPA, mientras que la Figura 4 muestra las de Parque Kanata. Las mediciones muestran que, en todos los casos y para ambos sitios, la concentración de Oxidantes Gaseosos y Material Particulado menor a $10 \mu\text{m}$ (OG+MP₁₀) es mayor a la de Oxidantes Gaseosos (OG). También se muestran las mediciones hechas en estos mismos sitios con analizadores automáticos de ozono. Como se puede observar en las gráficas, la concentración de ozono es menor que la de oxidantes gaseosos (OG), salvo algunas excepciones.

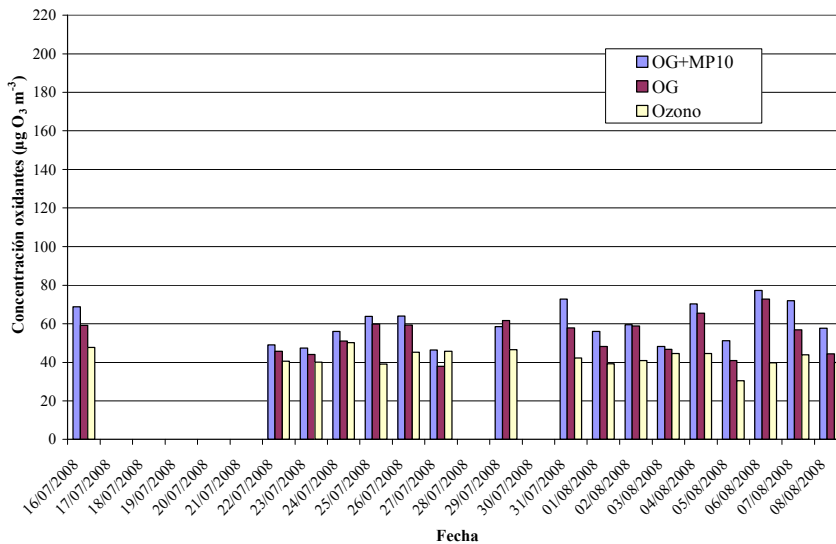


Figura 3: Concentraciones de oxidantes (sin corregir) expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, en SEMAPA

El muestreo con el uso de dos líneas paralelas, con y sin material particulado, revela con claridad que el material particulado tiene un importante aporte de oxidantes. Este aporte es mucho mayor en el sitio de Parque Kanata donde se tiene una mayor contaminación por material particulado.

Las mediciones en la estación de Parque Kanata son de especial interés ya que durante el periodo de muestreo ocurrieron dos episodios antagónicos en cuanto a contaminación atmosférica. El primero ocurrió durante los días 12 y 13 de septiembre; estos días la ciudad de Cochabamba estuvo desabastecida de gas y gasolina, lo que ocasionó que el tráfico vehicular prácticamente se paralizara. La actividad industrial (en

especial de ladrilleras en la zona) tampoco fue importante durante estos días por ser fin de semana, incluso hasta el día 14, (aniversario departamental). Por tanto, se redujo la emisión de contaminantes y es lógico esperar que los niveles de contaminación atmosférica durante estos días bajaran, lo cual puede observarse claramente en las mediciones de OG y OG+MP₁₀.

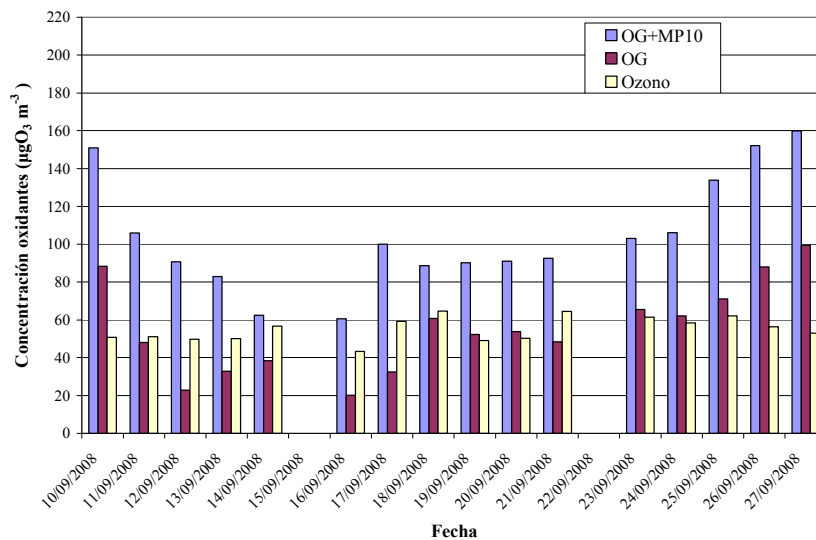


Figura 4: Concentraciones de oxidantes (sin corregir) expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, en Parque Kanata.

Otro aspecto que debe notarse durante estos días es el descenso de los niveles de OG+MP₁₀ más lento en relación a los de OG. Esto muestra que, frente a una situación de reducción de emisiones, la concentración de OG es más sensible respecto a la disminución de las emisiones contaminantes que la concentración de oxidantes asociados al material particulado (OG+MP₁₀). Las partículas suspendidas en el aire demoran más tiempo en ser removidas del medio y muestran cierta “inercia” en cuanto a la variación de emisiones de contaminantes.

El segundo episodio de interés fue durante los días 25 al 29 de septiembre. Estos días se produjeron varios focos de incendio en la cordillera del Tunari que bordea Cochabamba, teniendo un efecto muy notable en la ciudad. Los datos registrados (días 25, 26 y 27) muestran el incremento en los niveles de contaminación, así como el alto aporte del material particulado como oxidante.

Es importante destacar que las concentraciones de ozono medidas en la estación de Parque Kanata, no ponen en evidencia los cambios en la contaminación del aire que se produjeron estos días con la misma claridad con la que la revelan las mediciones de oxidantes en el aire.

4.3 Análisis de rendimiento de captación

Gracias a que el análisis de la cantidad de oxidantes captados se hizo de manera independiente en el primer y segundo *impinger* de cada línea de captación, se pudo determinar Q_1 y Q_2 para cada línea y para cada muestreo. De esta manera es posible estimar el rendimiento de captación para cada muestreo utilizando las ecuaciones 1 y 2, presentadas anteriormente y corregir los valores de concentración mediante la siguiente relación:

$$C_m = \frac{Q_1 + Q_2}{V_a} \quad (\text{ec. 3})$$

$$C_c = \frac{C_m}{\eta_g} \quad (\text{ec. 4})$$

Donde C_c es la concentración corregida y C_m es la concentración tal cual es determinada considerando todos los oxidantes captados en los *impingers*. Así, corrigiendo las concentraciones medidas de oxidantes, se obtiene los valores graficados en la Figura 5 en SEMAPA y la Figura 6 en Parque Kanata.

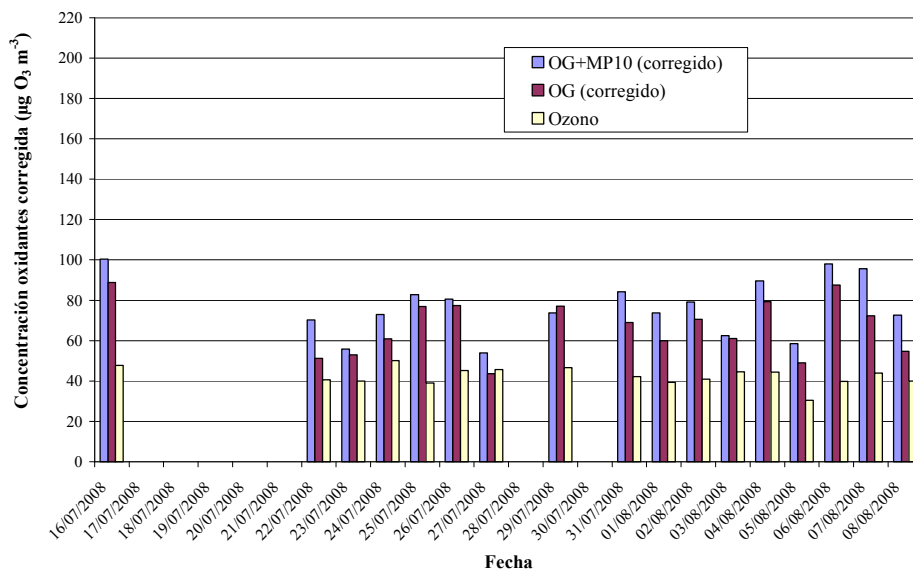


Figura 5: Concentraciones de oxidantes corregidas en SEMAPA expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$.

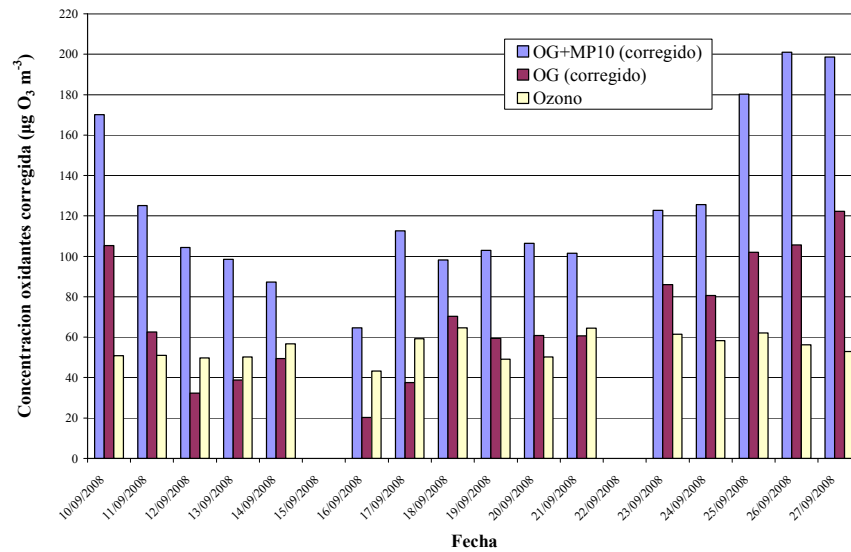


Figura 6: Concentraciones de oxidantes corregidas expresadas en µg O₃ m⁻³, en Parque Kanata.

La corrección en los valores medidos permite una mayor precisión en la medición de la concentración real de oxidantes. En SEMAPA, la concentración promedio de oxidantes aumenta en un 21,9% con la corrección, mientras que en Parque Kanata el incremento es de 16,48%. La Tabla 2 muestra de forma resumida los valores calculados.

Tabla 2. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de las concentraciones de oxidantes corregidas en SEMAPA y Parque Kanata.

	SEMAPA			Parque Kanata		
	Concentración promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Concentración promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
	--µg O ₃ m ⁻³ --	---	--%--	--µg O ₃ m ⁻³ --	---	--%--
OG+MP₁₀	76,7	14,2	18,5	125,0	40,6	32,5
OG	66,6	13,7	20,5	68,4	29,7	43,5
MP₁₀	10,1			56,6		
Ozono	42,4	4,5	10,6	55,0	6,3	11,4

Ahora bien, cabe analizar si la corrección que se aplica a las concentraciones es válida. Para esto se analizó la correlación entre las concentraciones sin corregir y las corregidas, tanto para OG+MP₁₀ como para OG en ambos sitios de muestreo. Como se observa en la Figura 7, (en el caso de SEMAPA) y en la Figura 8 (en el caso de Parque Kanata) las correlaciones son muy buenas, indicando que la corrección a las

concentraciones, basada en el rendimiento de captación, puede ser considerada como válida y debe ser aplicada a fin de obtener valores más próximos a los reales.

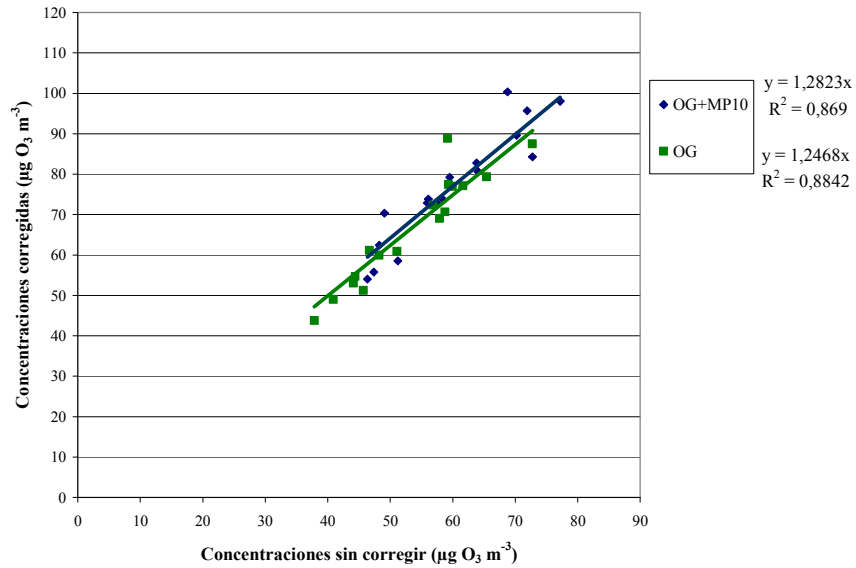


Figura 7: Correlación entre concentraciones de oxidantes corregidas y sin corregir expresadas en µg O₃ m⁻³, en SEMAPA.

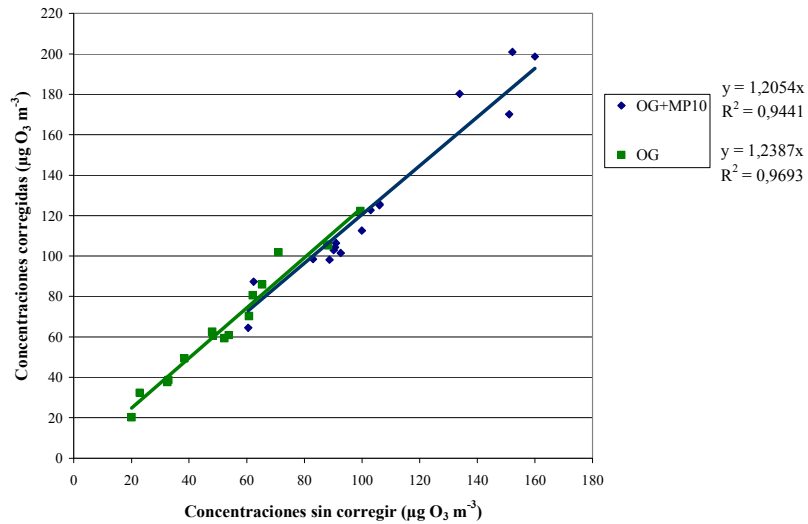


Figura 8: Correlación entre concentraciones de oxidantes corregidas y sin corregir expresadas en µg O₃ m⁻³, en Parque Kanata.

Las dos figuras anteriores permiten, además, notar la diferencia en cuanto a concentración de material particulado en ambos sitios, siendo en Parque Kanata superior en relación a SEMAPA.

Los rendimientos registrados en ambos puntos de muestreo y para oxidantes gaseosos (OG) y oxidantes gaseosos más material particulado (OG+MP₁₀) son mostrados en la Tabla 3. El método FAA muestra un rendimiento global muy similar en ambas líneas de muestreo y para ambos sitios, siendo en promedio de 81%.

Tabla 3. Rendimientos independientes y globales de captación en el muestreo activo con la solución de FAA.

Rendimiento	SEMAPA		Parque Kanata	
	--%--		--%--	
	Global	Por <i>impinger</i>	Global	Por <i>impinger</i>
OG+MP₁₀	78	54,9	83	61,4
OG	80	54,8	81	58,5

Los rendimientos de captación obtenidos muestran valores que concuerdan con algunos estudios publicados sobre el rendimiento de captación de *impingers* [49] y son muy similares para ambos sitios de muestreo. Estos resultados nos muestran que la instalación de dos *impingers* en serie es una manera muy práctica y confiable para estimar el rendimiento de captación de la línea y corregir los valores medidos, para cada medición, utilizando la ec. 4. Esto permite superar una falencia sería en la metodología activa de medición de contaminantes pues antes sólo se podía estimar el rendimiento o medirla en laboratorio para luego utilizar este valor en las correcciones.

4.4 Carácter oxidante del material particulado

Todas las mediciones realizadas mostraron de forma muy clara mayor cantidad de oxidantes cuando en el muestreo se incorpora la fracción torácica de material particulado (OG+MP₁₀) en relación a los oxidantes gaseosos únicamente (OG), lo que demuestra que el material particulado tiene sustancias oxidantes que, probablemente se encuentran adsorbidas en la superficie, y que contribuyen significativamente a la cantidad de oxidantes presentes en el aire, sobre todo en aquellas zonas en las que se tiene una concentración elevada de partículas.

Como se vio anteriormente en la Tabla 2, las concentraciones de OG mostraron ser muy similares en SEMAPA y Parque Kanata, sin embargo, las concentraciones de OG+MP₁₀ fueron muy diferentes. Considerando las características de los sitios de muestreo, es interesante notar que la concentración de oxidantes debido al material particulado en Parque Kanata es mucho más elevada. Esto muestra que el aporte de oxidantes en el material particulado puede ser muy importante.

Un análisis de correlación lineal entre los valores de oxidantes globales (incluyendo el material particulado) y los oxidantes gaseosos, mostró que estos están correlacionados, tanto en la estación de SEMAPA como en la de Parque Kanata (ver Figura 9 y Figura 10). Este análisis de correlación también permite cuantificar el aporte

del material particulado en la concentración global de oxidantes, tal como se observa en la Figura 9. De esta manera, el material particulado representa un 12,4% de la concentración de oxidantes total en SEMAPA y un 42,5% en la estación de Parque Kanata.

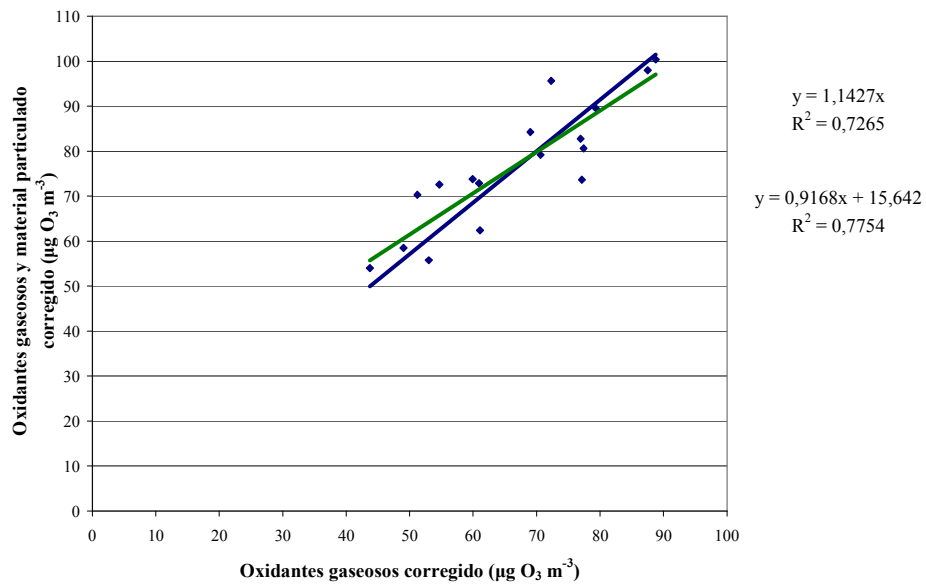


Figura 9: Correlación entre concentraciones de oxidantes gaseosos y oxidantes gaseosos con material particulado, corregidas y expresadas en µg O₃ m⁻³, en SEMAPA.

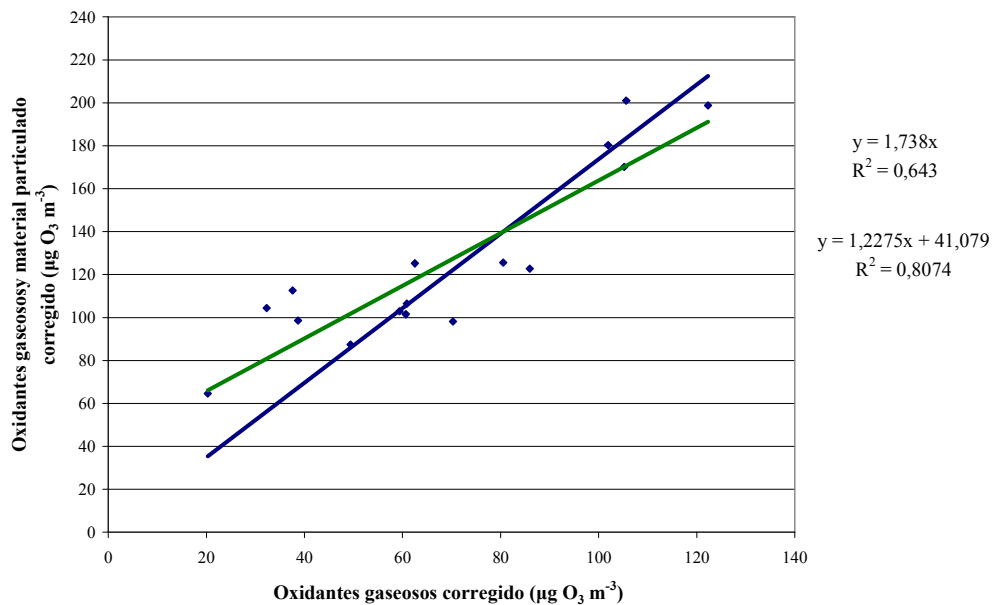


Figura 10: Correlación entre concentraciones de oxidantes gaseosos y oxidantes gaseosos con material particulado, corregidas y expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, en Parque Kanata.

La cantidad de oxidantes que aporta el material particulado se muestra en las figuras 11 y 12, las cuales fueron calculadas a partir de la diferencia de concentraciones entre las líneas de $\text{OG} + \text{MP}_{10}$ y OG . Este cálculo fue realizado para las concentraciones sin corregir y las corregidas. Los valores corregidos revelan, de manera general, mayores concentraciones de oxidantes en el material particulado, por lo que debe ser aplicada para conocer de forma más real la fracción oxidante debida a las partículas. Si comparamos los valores promedio de la concentración de oxidantes asociados al material particulado que se muestran en la tabla 2, vemos que en el Parque Kanata es 5,6 veces más elevado que la concentración en SEMAPA. Esta relación es mucho más elevada que la relación en concentración de material particulado que se tiene entre estas dos zonas que es de 1,3 a 1,7 [12], lo que nos indica que la cantidad específica de oxidantes en el material particulado de la zona de Parque Kanata es más elevada (unas 3,5 veces mayor) que en la zona de SEMAPA. Esto implica que las partículas de la zona de Parque Kanata serían más tóxicas que las partículas de la zona de SEMAPA por la mayor carga de oxidantes.

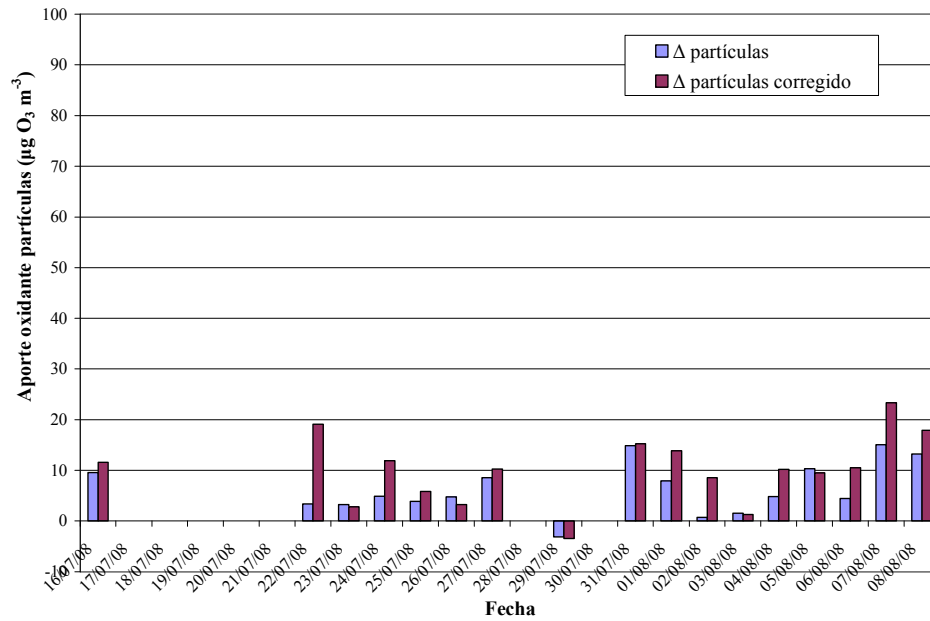


Figura 11: Concentraciones de oxidantes debidas al material particulado expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, en SEMAPA.

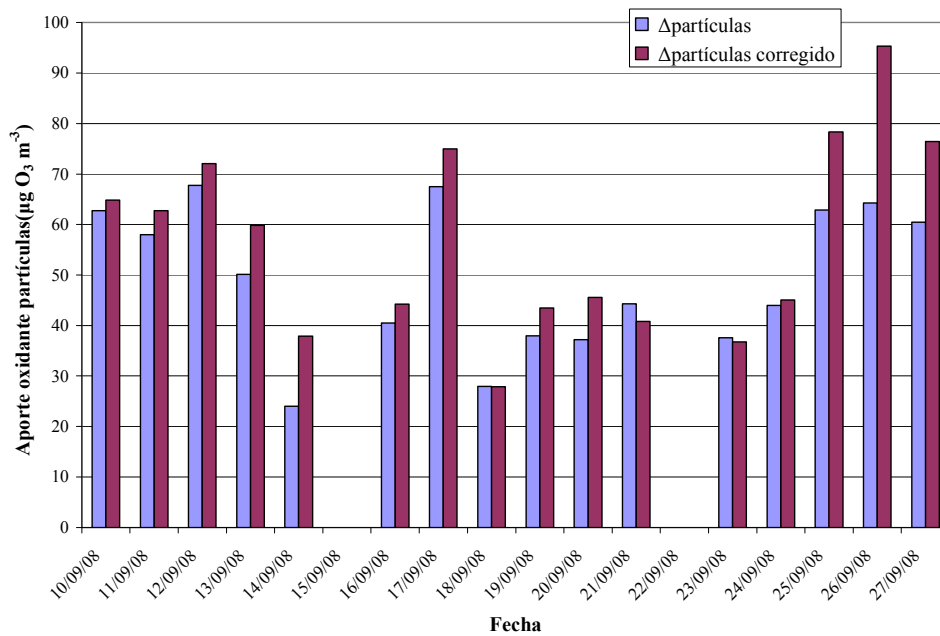


Figura 12: Concentraciones oxidantes debidas al material particulado expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, en Parque Kanata.

Es importante destacar que, tanto en los muestreos realizados en SEMAPA como en Parque Kanata, se tiene un comportamiento oxidante del material particulado. La cantidad de oxidantes en la fracción torácica del material particulado es un parámetro que permite caracterizar este contaminante, no por sus características físicas (naturaleza o diámetro estimado) o por su concentración másica, sino por su aporte en oxidantes, el cual incluiría los posibles cambios que pueda haber sufrido la partícula desde el momento de su emisión hasta el de su inmisión. De esta manera se demuestra que la cantidad de oxidantes, es una característica del aire contaminado que en la se debe incluir tanto a contaminantes gaseosos y oxidantes asociados al material particulado, por lo que este indicador podría ser utilizado como indicador criterio genérico de la contaminación del aire.

4.5 Relevancia de la concentración de oxidantes como indicador de contaminación del aire

Como se plantea en el presente trabajo, el potencial de oxidación del aire podría ser un parámetro interesante para caracterizar la contaminación atmosférica de forma global, y por tanto un primer paso para un nuevo indicador de calidad del aire.

Es interesante comparar la concentración de oxidantes en relación a la concentración de ozono medida por analizadores automáticos. Si analizamos los datos de la tabla 3 en la estación de SEMAPA, el promedio de la concentración de OG es 1,57 veces mayor a la concentración promedio de ozono y la concentración promedio de OG+MP₁₀ es 1,81 veces mayor a la concentración de ozono. En la estación de Parque Kanata los valores correspondientes son 1,24 y 2,27, respectivamente. Esto muestra que la concentración de oxidantes en el aire puede ser significativamente mayor a la concentración de ozono, sobre todo si se incluye el aporte de oxidantes del material particulado. Por ende, utilizar el ozono como indicador de la calidad del aire o, mejor, como indicador del riesgo de oxidantes atmosféricos para la salud, puede ser insuficiente. Si comparamos la concentración de oxidantes medida con el método desarrollado en el presente trabajo con el valor Guía de la OMS (2005) para ozono, como media de 8 horas: 100 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ (ver figuras 13 y 14); las conclusiones a las que llegaríamos serían muy diferentes a si consideramos solamente las concentraciones de ozono.

En el caso de SEMAPA (ver Figura 13), las concentraciones de ozono están significativamente por debajo de los 100 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, lo que indicaría de manera muy general que en esta zona de la ciudad, la concentración de ozono no representa un riesgo importante para la salud. Sin embargo, los niveles de oxidantes totales están más cerca al valor límite sugerido por la OMS, lo que indica un riesgo mayor al que revela la concentración de ozono.

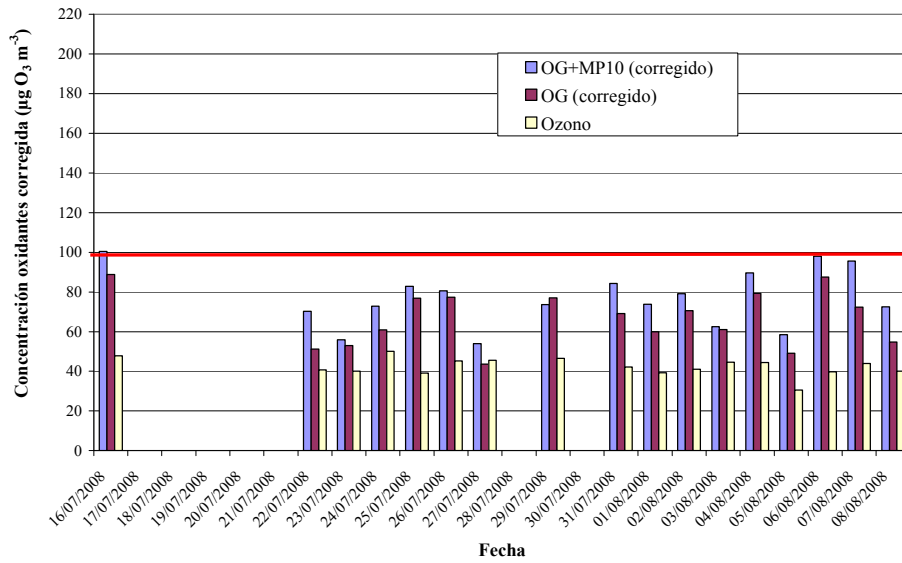


Figura 13: Comparación entre concentraciones de oxidantes corregidas, expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, de ozono, y valor Guía para ozono de la OMS para mediciones en SEMAPA (línea a $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$).

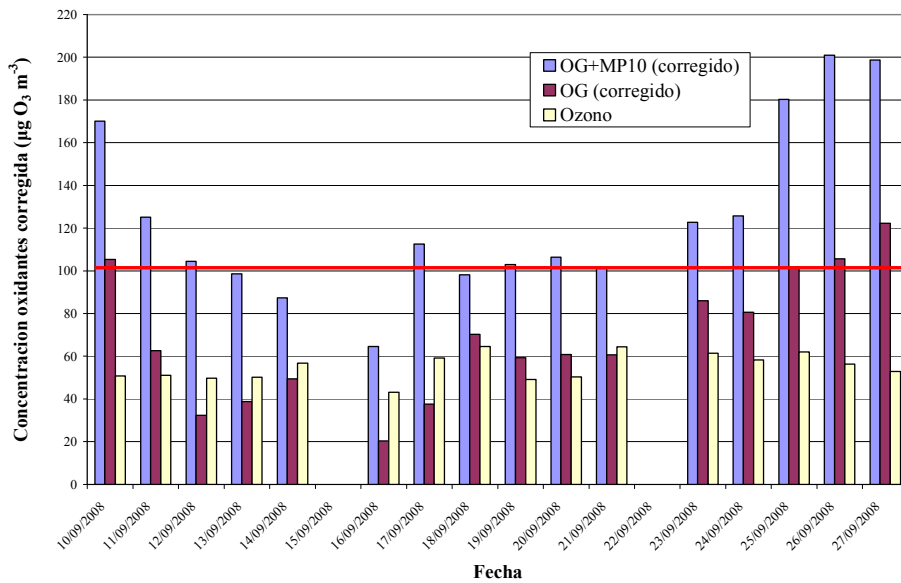


Figura 14: Comparación entre concentraciones de oxidantes corregidas, expresadas en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ de ozono, y valor Guía para ozono de la OMS para mediciones en Parque Kanata (línea a $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$).

En la estación de Parque Kanata, como se observa en la Figura 14 la situación es más seria. En este punto de muestreo, el aporte del material particulado como oxidante es muy importante. Comparando los oxidantes totales con el valor Guía para ozono, este valor es superado casi todos los días de muestreo, excepto aquellos días en que hubo una fuerte reducción del tráfico vehicular. En episodios de contaminación (días con focos de incendio, 25-27 de septiembre) la concentración de oxidantes es el doble en relación a la concentración límite para ozono. Es importante notar que, en este sitio, una fracción significativa de los oxidantes, se debe al material particulado. Estos valores muestran un fuerte riesgo para la salud de la población en la zona del Parque Kanata, mucho mayor que en la zona de SEMAPA. Esta interpretación es consistente con la percepción de la población, que considera que la zona de Parque Kanata está más contaminada que la zona de SEMAPA, sin embargo, las mediciones de ozono no revelan con claridad esta situación. Por ello, la medición de oxidantes que pueden ser ingeridos por el sistema respiratorio revela mejor el riesgo de la contaminación atmosférica para la salud de la población.

Se podría argumentar que no es correcto comparar los oxidantes totales con el valor límite para ozono, pues son sustancias de naturaleza distinta; sin embargo, esta comparación tiene sentido si consideramos que el ozono es una sustancia tan reactiva que reaccionará con cualquier sustancia orgánica con la que entre en contacto en nuestro organismo, en particular con las sustancias disueltas en los fluidos que cubren el tracto respiratorio. Como producto de estas reacciones se forman una serie de compuestos orgánicos con características oxidantes como hidro-peróxidos, ozónidos, aldehídos, peróxidos, ácidos orgánicos, etc., sustancias que también están presentes en la atmósfera como productos de la oxidación de contaminantes primarios orgánicos y que son las que finalmente tienen el efecto tóxico sobre nuestro organismo. Obviamente esto es simplemente una hipótesis por lo que es necesario realizar un estudio de la correlación entre el nivel de oxidantes en el aire y afecciones a la salud de la población, relacionadas con la contaminación del aire, para determinar el factor de riesgo asociado a los niveles de oxidantes en el aire. Es un estudio todavía por realizar.

4.6 Evaluación técnica y económica del método

El método desarrollado es bastante simple tanto en implementación como en operación y mantenimiento. El costo del equipo para la instalación de un punto de monitoreo no supera los 574 US\$ y puede ser realizado con equipos y materiales disponibles en el comercio regional o fabricados localmente. El análisis de una muestra tiene un costo estimado en 12,4 US\$, que puede reducirse significativamente si se instalan varios puntos de muestreo y se realizan algunas economías de escala. Los reactivos y equipos de análisis que se requieren son comunes y se encuentran en casi cualquier laboratorio universitario, siendo lo más sofisticado un espectrofotómetro.

Es importante notar que el método FAA es bastante económico respecto a los métodos convencionales de monitoreo y que los requerimientos para su funcionamiento son de fácil obtención y reposición, ventajas de alta importancia para países en vías de desarrollo o regiones que requieran la instalación de varios puntos de monitoreo.

Tabla 4. Comparación de la inversión requerida para la implementación de diferentes metodologías de monitoreo

Metodología	Inversión [US\$]
Muestreadores pasivos	2- 4 por muestra
Muestreadores activos	2 000- 4 000 por unidad
Monitoreo automático	10 000 – 20 000 por monitor
Sensores remoto	>200 000 por sensor
Metodología FAA	574 por unidad

5 Conclusiones

En el presente trabajo se pudo demostrar que una solución ácida de sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal) es un excelente medio para captar y cuantificar sustancias oxidantes en el aire, tanto los oxidantes gaseosos como aquellos asociados al material particulado correspondiente a la fracción torácica. Se denominó a esta solución FAA.

La disposición de dos *impingers* en serie en cada línea de muestreo, permite estimar el rendimiento de la captación y, gracias a este parámetro, corregir la concentración medida de oxidantes. Esta estimación puede realizarse para cada medición lo que aporta un método nuevo para corregir las mediciones por métodos activos que tenían siempre la falencia de no poder medir el rendimiento de captación del medio. De esta manera los métodos activos pueden ser más confiables para el monitoreo de la calidad del aire. En promedio el rendimiento global de captación de dos *impingers* conectados en serie fue de un 81%. La correlación hallada entre las concentraciones sin corregir y las corregidas, indican que la suposición que se hizo de que el rendimiento en el primer y segundo *impinger* es similar, es válida. Por ello lo recomendable es corregir las concentraciones medidas utilizando el factor de rendimiento global.

La instalación de dos líneas de muestreo, una con un filtro que retiene todas las partículas y otra con un separador que retiene la fracción gruesa para dejar pasar sólo las partículas con un diámetro de corte de 10 μm , permitió caracterizar las partículas no por su concentración másica como es tradicional, sino por su contenido en oxidantes. Las concentraciones de oxidantes con material particulado medidas, OG+MP₁₀, en SEMAPA y Parque Kanata fueron siempre mayores a las concentraciones de los oxidantes gaseosos, OG. Esto demuestra que la fracción torácica del material particulado tiene un aporte significativo a la cantidad de oxidantes que pueden ingresar al tracto respiratorio y provocar un efecto tóxico. En la zona de SEMAPA donde existe poca contaminación por material particulado el aporte en oxidantes por este material fue de un 12,3%, mientras que en Parque Kanata, zona con elevada contaminación por partículas el aporte de oxidantes debido al material particulado fue de un 42,5%. También se pudo evidenciar que existe correlación entre el aporte en oxidantes del material particulado y la presencia de oxidantes gaseosos en el aire, independientemente de la concentración de material particulado, lo que indica que los oxidantes arrastrados

por el material particulado son sustancias que se forman en estado gaseoso y luego son adsorbidas por las partículas en suspensión. La cantidad específica de oxidantes en el material particulado de la zona de Parque Kanata se reveló ser mucho mayor que la cantidad específica de oxidantes en el material particulado de la zona de SEMAPA; esto implicaría que el material particulado de la zona de Parque Kanata sería más tóxico que el material particulado en la zona de SEMAPA, si asumimos que su toxicidad está asociada a la cantidad de oxidantes en este material. Por ende, medir la cantidad de oxidantes en el material particulado sería una buena manera de caracterizar la toxicidad de este contaminante. Esta es una característica interesante para estudiar el efecto tóxico de las partículas pues, ya se ha evidenciado que el efecto tóxico de las partículas suspendidas es muy complejo y está relacionado esencialmente con la superficie específica o el tamaño de las mismas, más que con la masa. Es probable que el efecto tóxico de las partículas esté relacionado esencialmente con la cantidad de oxidantes que se adsorben en su superficie y esto dependerá de la interacción de las partículas con la contaminación, la radiación solar, la permanencia de las partículas en la atmósfera, de factores climáticos, etc. que convierten al material particulado en un objeto complejo de estudio. La carga oxidante sería una característica que recoge todo el historial de “envejecimiento” de las partículas en el aire y se lo podría utilizar con indicador de su potencial efecto tóxico para los organismos.

Si se compara los oxidantes totales con la concentración de ozono, en casi todos los casos se obtuvieron valores mayores, esto demuestra que la cantidad de oxidantes presentes en el aire puede ser mucho más elevada que la concentración de ozono solamente, sobre todo si se consideran los oxidantes gaseosos y los aportados por el material particulado (OG+MP₁₀). En los pocos estudios realizados sobre esta temática se indicaba que los oxidantes gaseosos totales en la atmósfera son superiores a la concentración de ozono en un 10 a 15% [9], sin embargo este estudio demuestra que, si consideramos el aporte de oxidantes del material particulado, la cantidad de oxidantes en la atmósfera puede ser más del doble de la cantidad de ozono presente en atmósfera.

Otro aspecto a destacar de la medición de oxidantes en el aire es que este parámetro tiene fuerte correlación con situaciones de elevada y baja contaminación y muestra sin ambigüedad los sitios de mayor contaminación atmosférica. Es decir, describe con claridad la evolución temporal y la distribución espacial de la contaminación. Esto no sucede con algunos indicadores criterio como por ejemplo el ozono, que puede presentar valores menores en zonas con elevada contaminación y mayores en la periferia donde la contaminación es menor, pero la presencia de ozono es mayor por sus características de contaminante secundario.

Como se pudo evidenciar con los resultados de este trabajo, la cantidad de oxidantes presentes en el aire en forma de gases y asociados al material particulado se comporta como un buen indicador global de la contaminación del aire. Tiene la ventaja de incluir tanto contaminantes gaseosos como el material particulado, considerando la característica común de su potencial oxidante que se puede medir con el método descrito en este trabajo. El utilizar la cantidad de oxidantes como un indicador genérico

de la calidad del aire permitiría simplificar el análisis del efecto tóxico de la contaminación atmosférica en la salud de la población, que se ha convertido en un problema complejo debido a la diversidad de indicadores de la calidad del aire que se utilizan y a la imposibilidad de analizar los efectos sinérgicos de la contaminación.

Otra ventaja importante de los oxidantes como indicador de la calidad del aire es que no sería necesario implementar complejos equipos de monitoreo de los diversos indicadores de la calidad del aire, bastaría con medir un solo parámetro. Además, el método de medición desarrollado emplea equipamiento simple y de bajo costo lo que permitiría el monitoreo de la calidad del aire a costos mucho menores que los que en la actualidad se requieren en las redes de monitoreo de la calidad del aire. Esta ventaja es muy significativa sobre todo para los países que no pueden disponer de muchos recursos para el monitoreo de la calidad del aire.

Todavía hace falta estudiar la correlación que existe entre la presencia de oxidantes en la atmósfera y la incidencia de afecciones a la salud de la población. Es un estudio que nos proponemos realizar en el mediano plazo. Si se revela que este indicador tiene una fuerte y clara correlación con las afecciones a la salud, sería un excelente indicador global de la calidad del aire.

Agradecimientos

Los autores agradecen encarecidamente el aporte económico del Proyecto Aire Limpio ejecutado por la Fundación Suiza para el Desarrollo Técnico (Swisscontact) y financiado por la Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación (COSUDE) en Bolivia que sirvió para financiar parte del presente estudio.

Referencias

- [1] Canter, L., D. Liu, R. Rauffer y C. Wagner. 2000. Pollutants: Sources, Effects, and Dispersion Modeling. En: Liu, D. y B. Lipták (Eds.) 2000. *Air Pollution*. Lewis Publishers. Florida. Estados Unidos de Norteamérica.
- [2] Cohen, I.R., T.C. Purcell y A.P. Altshuller. 1967. *Analysis of the Oxidant in Photooxidation Reactions*. Bureau of Disease Prevention and Environmental Control, National Center for Air Pollution Control, US. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Cincinnati. Ohio, Estados Unidos de Norteamérica.
- [3] Cross C. E., Valacchi G., Schock B., Wilson M., Weber S., Eiserich J. y van der Vliet A. 2002. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **166**. pp. S44-S50.
- [4] De Nevers, N. 1998. *Ingeniería de control de la contaminación del aire*. Editorial McGraw-Hill. México D.F. México.

- [5] Delfin, M. 2005. *Desarrollo de un sistema de monitoreo de material particulado (PM₁₀) en el Municipio de Cercado, Cochabamba*. Tesis de grado de Ingeniería Ambiental, Universidad Católica Boliviana San Pablo. Cochabamba, Bolivia.
- [6] Finlayson-Pitts, B.J. y J. N. Pitts Jr. 2000. *Chemistry of the "Upper and Lower Atmosphere"*. Academic Press. San Diego, Estados Unidos de Norteamérica.
- [7] Goyal S. K. 2002. *Effect of sample flow rate and sampling duration on the absorption of NO₂ in the sodium arsenite monitoring method*. National Environmental Engineering Research Institute (NEERI). Nehru Marg, Nagpur. India.
- [8] Hodgson, J.A. 1972. *Review of Analytical Methods for Atmospheric Oxidants Measurements*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Vol. 2, 113-132. Londres, Reino Unido.
- [9] Jacob, D. 2000. *The Oxidizing Power of the Atmosphere*. Chapter for the Handbook of Weather, Climate and Water. Ed. By T. Potter, B. Colman, and J. Fishman, McGraw-Hill. Estados Unidos de Norteamérica.
- [10] Kley, D. 1997. *Tropospheric Chemistry and Transport*. En: <http://www.sciencemag.org> (10/2008)
- [11] Last J.A., 1991. *Environ Health Perspect.*; 96: 151–157.
- [12] Luján M., 2009. Informe anual de la Red de Monitoreo de la Calidad del aire año 2008. Universidad Católica Boliviana San Pablo.
- [13] Manahan, S. E. 1994. *Environmental Chemistry*. Sexta Edición. Lewis Publisher. Florida. Estados Unidos de Norteamérica.
- [14] Moreno, M. D. 2003. *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. Primera edición. Editorial McGraw-Hill. Madrid. España.
- [15] Natush, D. y J. R. Wallace. 1974. *Urban Aerosol Toxicity: The influence of particle size*. Science. En: <http://www.sciencemag.org> (03/2008)
- [16] Nel, A., T. Xia, L. Madler y L. Ning, 2006. *Toxic Potential of Materials at the Nanolevel*. Science. En: <http://www.sciencemag.org> (05/2008)
- [17] OMS, 2005. *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre*. Actualización mundial 2005 Resumen de evaluación de los riesgos. Ginebra. Suiza.

- [18] Seinfeld, J. y S. Pandis. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, Estados Unidos de Norteamérica.
- [19] Thompson, A. 1992. *The oxidizing Capacity of the Earth's Atmosphere: Probable Past and Future Changes*. Science. Vol. 256, 1157-1165.
- [20] Tood, G. 1955. *Modification of ferrous thiocyanate colorimetric method for determination of some atmospheric oxidants*. Universidad de California. Estados Unidos de Norteamérica.