



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**CALIDAD DEL AIRE EN LA ZONA CENTRO Y ORIENTE
DE LA CIUDAD DE MANIZALES:
INFLUENCIA DEL MATERIAL PARTICULADO (PM₁₀) Y
LLUVIA ÁCIDA**

**AIR QUALITY IN CENTER AND EAST ZONE OF
MANIZALES CITY:
INFLUENCE OF PARTICULATE MATTER (PM₁₀) AND
ACID RAIN**

CARLOS MARIO GONZÁLEZ DUQUE

INGENIERO QUÍMICO

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
Año 2012

**CALIDAD DEL AIRE EN LA ZONA CENTRO Y ORIENTE
DE LA CIUDAD DE MANIZALES:
INFLUENCIA DEL MATERIAL PARTICULADO (PM₁₀) Y
LLUVIA ÁCIDA**

CARLOS MARIO GONZÁLEZ DUQUE

INGENIERO QUÍMICO

e-mail: cmgonzalezd@unal.edu.co; charlesmg5@gmail.com

Tesis presentada como requisito para optar al título de:
Magister en Ingeniería - Ingeniería Química

Director:

Ph.D., Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga

Línea de Investigación:

Ingeniería Ambiental

Grupo de Investigación:

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

Año 2012

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones que de una u otra forma hicieron posible la realización de este trabajo:

A mi FAMILIA por su constante apoyo y esfuerzo.

A YULIANA por su acompañamiento y ánimo.

A los profesores del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Director de tesis BEATRIZ HELENA ARISTIZÁBAL ZULUAGA y Tutor ADELA LONDOÑO CARVAJAL, quienes dirigieron cada una de las etapas del proyecto y apoyaron de excelente forma su realización.

A MATTHEW H. WAHL y JUAN PABLO MARISCAL por sus consejos y aporte en la elaboración de este trabajo.

A los Ingenieros SYLVANA HERNÁNDEZ, ANDRÉS MAURICIO HENAO y JOHANA DE LA PAZ CORTÉS por su apoyo durante las campañas de monitoreo.

Al profesor STEPHEN W. NESBITT de la Universidad de Illinois por su apoyo durante la pasantía de investigación.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA por el apoyo financiero entregado durante parte de la investigación mediante la figura de ESTUDIANTE AUXILIAR y la BECA ESTUDIANTE SOBRESALIENTE DE POSGRADO.

A la MAESTRÍA EN INGENIERÍA – INGENIERÍA QUÍMICA por el apoyo económico otorgado para la asistencia a eventos científicos y el desarrollo de la pasantía de investigación en la Universidad de Illinois, Estados Unidos.

A la DIRECCIÓN DE INVESTIGACIONES DE MANIZALES, DIMA, por el apoyo económico brindado para la realización de la investigación.

A CORPOCALDAS por el apoyo brindado durante la investigación y la información suministrada.

A INGEOMINAS por la información suministrada.

A los integrantes del GTA en Ingeniería Hidráulica y Ambiental por el interés demostrado y el apoyo brindado durante el desarrollo del proyecto.

Al LABORATORIO DE AGUAS de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por el apoyo brindado para el análisis de las muestras.

A mis amigos por su apoyo durante la investigación y por su acompañamiento incondicional.

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio de calidad del aire realizado en cinco puntos de la ciudad de Manizales durante el período comprendido entre septiembre de 2009 y abril de 2011, en el cual se analizó la influencia del material particulado menor a diez micrómetros de diámetro (PM_{10}) y el fenómeno de precipitación ácida. Se evaluaron además los niveles de dioxinas, furanos y dl-PCBs en el PM_{10} y la dinámica del proceso de remoción (scavenging) del contenido iónico del PM_{10} (SO_4^{-2} , Ca^{+2} y NO_3^-) a través de la lluvia.

Los mayores niveles de PM_{10} fueron obtenidos en la zona centro de la ciudad (sector Fundadores) con valores entre $22 \mu g m^{-3}$ y $67 \mu g m^{-3}$, y una concentración media de $43 \mu g m^{-3}$; niveles de concentración que estuvieron asociados principalmente al alto tráfico vehicular. En zonas de menor influencia de flujo vehicular se obtuvieron valores de PM_{10} entre $7 \mu g m^{-3}$ y $47 \mu g m^{-3}$. Además, las variables meteorológicas precipitación, humedad relativa y temperatura, fueron reconocidas como factores influyentes en los cambios de concentración del PM_{10} .

Los valores de PCDD/Fs en PM_{10} estuvieron en un rango de $1 fg WHO-TEQ m^{-3}$ a $52 fg WHO-TEQ m^{-3}$. Teniendo en cuenta la influencia de la composición hipotética de PCDD/Fs en la fracción gaseosa del aire, la ciudad presentó valores similares a los reportados en zonas rurales y zonas urbanas con influencia de actividades antropogénicas. Los mayores valores de PCDD/Fs fueron obtenidos en la zona centro de la ciudad, siendo este patrón equivalente para los niveles de dl-PCBs.

Durante el período de monitoreo se presentó el fenómeno de precipitación ácida en la ciudad con un valor medio de pH (VWM) igual 4.9 unidades. Se encontraron mayores concentraciones de sulfatos en la lluvia seguido por calcio, cloruro y nitratos. Para evaluar el fenómeno de remoción de contaminantes por medio de la precipitación, se relacionó el contenido iónico de la lluvia y el contenido iónico de muestras de PM_{10} utilizando relaciones de scavenging (SR). La ciudad se caracterizó por una mayor remoción de sulfatos, observándose una alta influencia de la intensidad de la lluvia en este proceso.

Finalmente se realizó la evaluación preliminar del modelo atmosférico WRF/Chem con el fin de estudiar la influencia de las emisiones de SO_2 provenientes del volcán Nevado del Ruiz sobre la formación de precipitación ácida en Manizales. El comportamiento de la pluma de SO_2 obtenido a partir del modelo (en dirección a la ciudad) confirmó la influencia de estas emisiones sobre la formación de precipitación ácida en Manizales.

Palabras claves: PM_{10} , PCDD/Fs, dl-PCBs, precipitación ácida, scavenging, ciudades intermedias de los Andes, modelación atmosférica.

ABSTRACT

Air quality in five zones of a mid-sized Andean city Manizales was analyzed for PM₁₀ and acid rain during September 2009 thru April 2011. The fractions of PCDD/Fs and dl-PCBs in PM₁₀ were analyzed. Concentration and scavenging dynamics were observed between PM₁₀ and SO₄⁻², Ca⁺², and NO₃⁻.

The central downtown zone of highest vehicular traffic density was associated with the highest levels of PM₁₀, with a mean concentration of 43 µg m⁻³, ranging from 22 µg m⁻³ to 67 µg m⁻³. The lowest concentrations of PM₁₀ were observed in zones with lower vehicular density with a mean concentration of 25 µg m⁻³, ranging from 7 µg m⁻³ to 47 µg m⁻³. Moreover, changes in PM₁₀ concentrations were more closely associated with changes in meteorological parameters such as precipitation, relative humidity and temperature - suggesting stronger influence of meteorology with concentrations of PM₁₀.

Levels of PCDD/Fs in ambient air PM₁₀ ranged from 1 fg WHO-TEQ m⁻³ to 52 fg WHO-TEQ m⁻³. Taking into account the hypothetic composition of gas fraction (calculated with theoretical K_p data), the city exhibited values of PCDD/Fs equivalent to rural and urban-industrial sites. Higher values of PCDD/Fs were obtained in downtown area and this pattern was similar for dl-PCBs contributions.

Acid precipitation phenomenon was found in Manizales with an average VWM pH value of 4.9 units. Concentrations of major ions evaluated in rain were in order of sulfates > calcium > chlorides > nitrates. Major chemical constituents of PM₁₀ were related with ionic composition of rainwater through scavenging ratios (SR_s), founding higher sulfate scavenging in the city and the effect of rain intensity as the controlling factor for sulfate scavenging.

Finally, the Weather Research and Forecasting/Chemistry model (WRF/Chem), was evaluated in order to establish the influence of SO₂ volcanic emissions over formation of acid rain in Manizales. Behavior of plume dispersion of SO₂ (in direction to the city) confirmed relevant influence of these emissions in formation of acid rain phenomena.

Keywords: PM₁₀, PCDD/Fs, dl-PCBs, acid precipitation, scavenging, mid-sized Andean cities, atmospheric modeling.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN.....	III
ABSTRACT.....	V
TABLA DE CONTENIDO.....	VII
LISTADO DE SIGLAS Y ABREVIATURAS.....	IX
LISTADO DE FIGURAS	XIII
LISTADO DE TABLAS	XVI
INTRODUCCIÓN	XIX
CAPÍTULO 1.	
NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO MENOR A DIEZ MICRAS EN EL AIRE	
AMBIENTE DE MANIZALES	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. GENERALIDADES	2
1.3. METODOLOGÍA	10
1.4. RESULTADOS.....	25
1.5. CONCLUSIÓN.....	37
CAPÍTULO 2.	
DIOXINAS, FURANOS Y DL-PCBs EN EL MATERIAL PARTICULADO DEL AIRE.....	39
2.1. INTRODUCCIÓN	39
2.2. GENERALIDADES	40
2.3. METODOLOGÍA	44
2.4. RESULTADOS.....	45
2.5. CONCLUSIÓN.....	66
CAPÍTULO 3.	
PRECIPITACIÓN ÁCIDA EN LA ZONA CENTRO Y ORIENTE DE MANIZALES.....	69
3.1. INTRODUCCIÓN	69
3.2. GENERALIDADES	70
3.3. METODOLOGÍA	74
3.4. RESULTADOS.....	75

3.5. CONCLUSIÓN.....	91
CAPÍTULO 4.	
MODELACIÓN CON WRF/CHEM: ASPECTOS BÁSICOS PARA SU APLICACIÓN EN MANIZALES	93
4.1. INTRODUCCIÓN	93
4.2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO WRF/CHEM	94
4.3. RESULTADOS DE APLICACIÓN PRELIMINAR.....	98
4.4. CONCLUSIÓN.....	106
CONCLUSIONES GENERALES.....	109
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	111
REFERENCIAS.....	113

LISTADO DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

Tabla I. Símbolos con letras latinas.

Símbolo	Término	Unidad SI	Ecuación
A	Gaseous concentration of the compound of interest	fg m^{-3}	1-Cap. 2
b	Intercepto de la ecuación		2-Cap. 2
Ca^{+2}	Ion calcio		
CaCO_3	Carbonato de calcio		
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de calcio		
CaSO_4	Sulfato de calcio		
$C_m H_n$	Ecuación general de hidrocarburos		1.1
CH_3O_2	Radical metil peroxi		
Cl^-	Ion cloruro		
C/O	Relación carbono a oxígeno		
CO	Monóxido de carbono		1.1
CO_2	Dióxido de carbono		3.1
$C_{PMs}, C_{Aerosol}$	Concentración del compuesto de interés en el particulado	$\mu\text{g m}^{-3}$	3.2, 1-Cap. 3
C_{PM10}	Concentración de PM_{10}	$\mu\text{g m}^{-3}$	1.5
C_{Rain}	Concentración del compuesto de interés en la lluvia	$\mu\text{g kg}^{-1}$	3.2, 1-Cap. 3
C_s	Formación de <i>soot</i>		1.1
F	Concentration of the compound of interest bound to particles	fg m^{-3}	1-Cap. 2
H^+	Protón		3.1
H_2	Hidrógeno gaseoso		1.1
HCO_3^-	Ion bicarbonato		3.1
HNO_3	Ácido nítrico		
HO	Radical hidróxido		
HO_2	Radical hidroperóxido		
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno		
H_2SO_4	Ácido sulfúrico		
H_2O	Agua		3.1
I	Incoming radiation index		
$I\text{-TEQ}$	Equivalente tóxico total - Internacional	fg m^{-3}	
k	Constante de velocidad de reacción	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	4.1
K_p	Partition coefficient	$\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$	1-Cap. 2
M	Concentración molar del aire	mol cm^{-3}	4.1
m_r	Pendiente de la ecuación		2-Cap. 2
NH_4^+	Ion amonio		
NO_x	Óxidos de nitrógeno		

Símbolo	Término	Unidad SI	Ecuación
NO_3^-	Ion nitrato		
O_2	Oxígeno gaseoso		1.1
O_3	Ozono		
P_0/P_a	Relación de presiones		
P_a	Presión barométrica en el lugar de monitoreo	mm Hg	1.2 y 1.3
P_f	Presión diferencial del filtro	mm Hg	1.2
P_i	Precipitación total del evento	mm	
P_L	Subcooled liquid vapor pressure		2-Cap. 2
P_{std}	Presión a condiciones de referencia	mm Hg	1.3
pH	Potencial de hidrógeno		
PM_{10}	Material particulado menor a 10 micrómetros de diámetro	$\mu g m^{-3}$	
$PM_{2.5}$	Material particulado menor a 2.5 micrómetros de diámetro	$\mu g m^{-3}$	
PST / TSP	Partículas suspendidas totales / Total suspended particles	$\mu g m^{-3}$	
Q_a	Caudal real monitoreado	$m^3 min^{-1}$	1.3
Q_{std}	Caudal a condiciones estándar	$m^3 min^{-1}$	1.3 y 1.4
r	Pearson coefficient		
SO_2	Dióxido de azufre		
SO_3	Trióxido de azufre		
SO_4^{2-}	Ion sulfato		
SR	Scavenging ratio		3.2, 1-Cap. 3
T_a	Temperatura ambiente promedio	$^{\circ}C$	1.3
T_{std}	Temperatura a condiciones de referencia	K	1.3
t	Tiempo de monitoreo	min	1.4
V_{std}	Volumen de aire muestreado a condiciones estándar	m^3	1.4
W_i	Peso inicial del filtro	g	1.5
W_f	Peso final del filtro	g	1.5
X_i	Concentración de la especie i	$\mu eq L^{-1}$	
$WHO-TEQ$	Equivalente tóxico total - World Health Organization	$fg m^{-3}$	

Tabla II. Símbolos con letras griegas.

Símbolo	Término	Unidad	Ecuación
ρ_{Air}	Densidad del aire	$kg m^{-3}$	3.2, 1-Cap. 3

Tabla III. Siglas y abreviaciones.

Término	Significado
A	Agustinos
ACPM	Aceite combustible para motor
ADEs / DEAs	Automóviles diarios equivalentes / Daily equivalent automobiles
ANOVA	Analysis of variance
APHA	American Public Health Association
ARW	Advanced Research WRF
AWWA	American Water Works Association
A, B, C	Stability classes
CARDER	Corporación Autónoma Regional de Risaralda
CCN	Cloud condensation nuclei
CE	Carbono elemental

Término	Significado
<i>CMAQ</i>	Community Multiscale Air Quality Model
<i>CO</i>	Carbono orgánico
<i>CONPES</i>	Consejo Nacional de Política Económica y Social
<i>COPs / POPs</i>	Compuestos orgánicos persistentes / Persistent organic pollutants
<i>CORPOCALDAS</i>	Corporación Autónoma Regional de Caldas
<i>COVs / VOCs</i>	Compuestos orgánicos volátiles / Volatile organic compounds
<i>CVC</i>	Corporación Autónoma Regional del Valle
<i>DDW</i>	Deionized distilled water
<i>DIMA</i>	Dirección de Investigaciones de Manizales
<i>dl-PCBs</i>	Dioxin like PCBs
<i>EMAS</i>	Empresa Metropolitana de Aseo
<i>EPA</i>	Environmental Protection Agency
<i>ERA</i>	Enfermedad respiratoria aguda
<i>FTA</i>	Free Trade Agreement
<i>G</i>	Gobernación
<i>GAPS</i>	Global Atmospheric Passive Sampling
<i>GAW</i>	Programa para la vigilancia global
<i>GCA</i>	Guía de calidad del aire
<i>GFS</i>	Global Forecast System
<i>GRULAC</i>	The Latin American and Caribbean Group
<i>HAPs</i>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
<i>HRGC</i>	Cromatografía de gases de alta resolución
<i>HRMS</i>	Espectrometría de masas de alta resolución
<i>HVS</i>	Hi-Vol Sampler
<i>IDEA</i>	Instituto de Estudios Ambientales
<i>IDEAM</i>	Indtituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
<i>IDW</i>	Inverse Distance Weighting
<i>ISC3</i>	Industrial Source Complex Model
<i>I-TEF</i>	Factores de equivalencia tóxica internacional
<i>L</i>	Liceo
<i>LRMS</i>	Espectrometría de masas de baja resolución
<i>LSD</i>	Low significant difference
<i>MAVDT</i>	Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial
<i>MH</i>	Mixing height
<i>MP / PM</i>	Material particulado / Particulate matter
<i>msnm / m.a.s.l.</i>	Metros sobre el nivel del mar / Meters above sea level
<i>N</i>	Nubia
<i>NCAR</i>	National Center of Atmospheric Research
<i>ND</i>	Non detectable
<i>NEI</i>	National Emissions Inventory
<i>NOAA</i>	National Oceanic and Atmospheric Administration
<i>OI</i>	Objetivo intermedio
<i>OMM</i>	Organización Meteorológica Mundial
<i>OMS / WHO</i>	Organización Mundial de la Salud / World Health Organization
<i>OMPAD</i>	Oficina Municipal para la Prevención y Atención de Desastres
<i>P</i>	Palogrande
<i>PAS</i>	Passive air sampling
<i>PCBS</i>	Bifenilos policlorados
<i>PCDDs</i>	policlorodibenzo-p-dioxinas

Término	Significado
<i>PCDFs</i>	Policlorodibenzofuranos
<i>PCDD/Fs</i>	Dioxinas y furanos
<i>PH</i>	Peak hour
<i>PMG / GMP</i>	Plan de Monitoreo Global / Global Monitoring Plan
<i>PNA</i>	Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo
<i>RADM2</i>	The second generation Regional Acid Deposition Model
<i>SIAC</i>	Sistema de Información Ambiental de Colombia
<i>SPE</i>	Solid-Phase Extraction
<i>TCDD</i>	2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina
<i>TE</i>	Tiempo de exposición
<i>UK</i>	United Kingdom
<i>UNEP</i>	United Nations Environment Programme
<i>UV</i>	Ultraviolet
<i>VWM</i>	Volume weighted mean
<i>WPCF</i>	Water Pollution Control Federation
<i>WPS</i>	WRF Preprocessing System
<i>WRF</i>	Weather Research and Forecasting Model
<i>WRF/Chem</i>	Weather Research and Forecasting Model with Chemistry

LISTADO DE FIGURAS

Capítulo 1.

Figura 1.1. Fuentes de generación de material particulado.....	2
Figura 1.2. Comportamiento de PM_{10} en Colombia.....	8
Figura 1.3. Promedio anual de PM_{10} en la estación Liceo durante los años 2000 a 2009.....	9
Figura 1.4. Promedio diario de PM_{10} en la zona Maltería (oriente de la ciudad) durante los días 13 a 19 de enero de 2011.	10
Figura 1.5. Estaciones de monitoreo de PM_{10} sobre el área urbana de Manizales.....	11
Fotografía 1.1. Panorámica de la estación Agustinos. (a) Vista general hacia el occidente. (b) Vista general hacia el oriente sobre la avenida del Centro.....	13
Fotografía 1.2. Panorámica de la estación Gobernación. Vista general hacia el norte sobre la carrera 22.....	15
Fotografía 1.3. Panorámica de la estación Liceo. (a) Vista general hacia el norte. (b) Vista general hacia el occidente sobre la avenida Santander.	16
Fotografía 1.4. Panorámica de la estación Palogrande. (a) Vista general hacia el oriente desde la cra. 27. (b) Vista general hacia el occidente. (c) Vista general hacia el suroccidente desde la avenida Paralela.	18
Fotografía 1.5. Panorámica de la estación Nubia. (a) Vista general hacia el sur. (b) Vista general hacia el nororiente desde el campus La Nubia.....	20
Figura 1.6. Variación del total de ADEs obtenido para cada estación.....	21
Figura 1.7. Distribución horaria de vehículos (ADEs) que transitan cerca de las estaciones de monitoreo.	22
Figura 1.8. Tendencia de aumento en el número de automóviles, motocicletas y buses en el área urbana de Manizales. Datos tomados del Plan de Movilidad de Manizales elaborado por Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, 2011 [27].	22
Figura 1.9. Diagrama de flujo monitoreo de PM_{10} con equipos Hi-Vol.	24
Figure 1. Monthly average variation of PM_{10}	30
Figure 2. Spatial distribution of PM_{10} in Manizales.....	30

Figure 3. Comparison of average PM ₁₀ during dry and wet periods.....	32
Figure 4. Variation of PM ₁₀ concentration and vehicular traffic in Agustinos: (a) Average PM ₁₀ concentration and MH at different hours of the day. (b) Variation of daily equivalent automobiles (DEAs).....	33
Figure 5. Analysis of peak hours of PM ₁₀ pollution in Agustinos.	34
Capítulo 2.	
Figura 2.1. Estructuras químicas de las PCDD/Fs y dl-PCBs.....	41
Figura 2.2. Fuentes de liberación de PCDD/Fs y dl-PCBs al aire.	41
Figura 2.3. Diagrama de flujo monitoreo y análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en PM ₁₀	45
Figure 1. Congener Concentration of PCDD/Fs in particulate matter (a) Palogrande, (b) Liceo and (c) Nubia.	54
Figure 2. Spatial distribution over urban area of Manizales of: (a) total PCDD/Fs (fg WHO-TEQ m ⁻³) and (b) PM ₁₀ concentration (µg m ⁻³).	56
Figure 1. Monitoring stations and spatial distribution of total dioxin-like PCBs (fg WHO-TEQ m ⁻³) over urban area of Manizales.	64
Figure 2. Congener concentration of dioxin-like PCBs in particulate matter (a) Total (fg m ⁻³), (b) WHO-TEQ (fg m ⁻³).....	65
Figure 3. Frequency distribution of dioxin-like PCBs in particulate matter.	65
Capítulo 3.	
Figura 3.1. Fuentes de generación de SO ₂ y NO _x	71
Figura 3.2. Procesos de generación de H ₂ SO ₄ y HNO ₃ en la troposfera.....	71
Figura 3.3. Procesos de deposición húmeda en la troposfera.	73
Figura 3.4. Diagrama flujo monitoreo y análisis de lluvia y PM ₁₀	75
Figure 1. Map of the studied area and sampling stations.	79
Figure 2. Average pH values in rainwater samples.....	82
Figure 3. Scavenging ratios versus rain intensity at Manizales city.	85
Figure 4. Comparison of average sulfate content in PM ₁₀ during dry and wet periods.	85
Capítulo 4.	
Figura 4.1. Componentes utilizados en la simulación con WRF/Chem.....	95
Figura 4.2. Esquema de dominios anidados para la simulación en WRF y WRF/Chem.	96
Figura 4.3. Componentes del WPS y esquema para simulación con WRF y WRF/Chem	96

Figura 4.4. Esquema general de la ubicación de la zona urbana de Manizales al noroeste del volcán Nevado del Ruiz.....	98
Figura 4.5. Dominios utilizados en la simulación.....	99
Figura 4.6. Resultados de la simulación inicial con WRF para precipitación total acumulada durante el 15 de octubre de 2010: (a) No se tiene en cuenta esquema microfísico y se utiliza esquema cúmulos básico. (b) Esquemas microfísico y cúmulos básicos.....	100
Figura 4.7. Simulación con WRF para precipitación total acumulada durante el 15 de octubre de 2010, aumentando los puntos de interpolación y los esquemas físicos: (a) Esquemas microfísico y cúmulos básicos. (b) esquemas microfísico de “Lin et al.” y cúmulos de “Betts-Miller-Janjic”...	101
Figura 4.8. Evolución de la precipitación total acumulada durante el 14 de diciembre de 2010. (a) 08:00 horas. (b) 18:00 horas. (c) 24:00 horas.	101
Figura 4.9. Evolución de la concentración de SO ₂ (ppbv) proveniente del volcán Nevado del Ruiz durante octubre 15 de 2010. Variación para diferentes puntos verticales (Eta): (a) Eta 10. (b) Eta 16. (c) Eta 18. (d) Eta 20. (e) Eta 22.	104
Figura 4.10. Evolución de la concentración de SO ₂ (ppbv) proveniente del volcán Nevado del Ruiz durante diciembre 14 de 2010. Variación para diferentes puntos verticales (Eta): (a) Eta 10. (b) Eta 16. (c) Eta 18. (d) Eta 20. (e) Eta 22.	106

LISTADO DE TABLAS

Tabla I. Símbolos con letras latinas.	IX
Tabla II. Símbolos con letras griegas.	X
Tabla III. Siglas y abreviaciones.	X
 Capítulo 1.	
Tabla 1.1. Modas para agrupación de partículas atmosféricas y tamaños característicos.	3
Tabla 1.2. Recomendaciones de la OMS sobre los límites de exposición a PM ₁₀ en el aire ambiente.	5
Tabla 1.3. Límites máximos permisibles para niveles de inmisión de PM ₁₀ en Colombia.	6
Tabla 1.4. Concentración de PM ₁₀ en la estación Gobernación durante 1997 a 1999.	8
Ficha de Campo 1. Monitoreo PM ₁₀ y lluvia Estación Agustinos.	12
Ficha de Campo 2. Monitoreo PM ₁₀ Estación Gobernación.	14
Ficha de Campo 3. Monitoreo PM ₁₀ y lluvia Estación Liceo.	15
Ficha de Campo 4. Monitoreo PM ₁₀ y lluvia Estación Palogrande.	17
Ficha de Campo 5. Monitoreo PM ₁₀ y lluvia Estación Nubia.	19
Tabla 1.5. Número total de vehículos que transitan cerca de las estaciones de monitoreo.	21
Tabla 1.6. Emisiones anuales de algunas empresas de importancia para Manizales en el área urbana	23
Table 1. Summary of PM ₁₀ results.	29
Table 2. Meteorological variables at three monitoring stations.	31
Table 3. Pearson coefficients obtained for PM ₁₀ and meteorological variables.	32
 Capítulo 2.	
Tabla 2.1. WHO ²⁰⁰⁵ -TEF utilizados para congéneres de PCDD/Fs.	42
Tabla 2.2. WHO-TEF utilizados para congéneres de dl-PCBs.	43

Table 1. Meteorological data at urban area of Manizales during the sampling campaign.	50
Table 2. Summary of PCDD/Fs sampling results.	52
Table 3. Summary statistics of PM ₁₀ concentration, particle-bound concentrations of PCDD/Fs, PCDD/PCDF ratios and hypothetical gas-particle emissions of PCDD/Fs in urban area of Manizales city.	53
Table 4. Comparison of PCDD/Fs with other studies.	58
Table 1. Summary of dioxin like PCBs sampling results.	63
Capítulo 3.	
Tabla 3.1. Clasificación de la lluvia según su valor de pH	70
Tabla 3.2. Lluvia como indicador de contaminación	70
Table 1. Meteorological data measured at Manizales (Colombia).....	80
Table 2. Summary of rain sampling results.	83
Table 3. Summary of PM ₁₀ sampling results and average SRs.....	84
Table 4. Pearson correlation coefficients (r) between ionic concentrations in rainwater at each sampling station.	86
Table 5. Summary of mean VWM ionic composition of rain at other sites of the world (µeq L ⁻¹). 87	87
Capítulo 4.	
Tabla 4.1. Reacción general de compuestos azufrados en el RADM2 y constantes empleadas para el cálculo de la constante de velocidad de reacción	97

INTRODUCCIÓN

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) (2006) [1], el aire limpio es un requisito básico para la salud y el bienestar humano. Sin embargo, su contaminación sigue representando una amenaza importante para la salud en todo el mundo. De la carga de enfermedad debida a la contaminación del aire, más de dos millones de muertes prematuras se pueden atribuir cada año a los efectos de la contaminación del aire en espacios abiertos urbanos y en espacios cerrados. Más de la mitad de esta carga de enfermedad recae en las poblaciones de los países en desarrollo [1].

La contaminación del aire se define como la alteración causada por la presencia de gases en la atmósfera, o partículas sólidas o líquidas en suspensión, en proporciones distintas a las naturales que pueden poner en peligro la salud del hombre, el bienestar de las plantas y animales, atacar diferentes materiales, reducir la visibilidad o producir olores nocivos. Las emisiones de contaminantes al aire, producto de fuentes antrópicas y naturales, han sido estudiadas debido a su importancia en los cambios climáticos y las afecciones que causan a la calidad de vida de la población, así como el desequilibrio de los ecosistemas [2].

Uno de los contaminantes al que se le ha prestado mayor atención a nivel mundial es el material particulado dado sus efectos adversos sobre la salud que incluyen afecciones a los sistemas respiratorio y cardiovascular. Este contaminante se genera principalmente por la quema de combustibles fósiles. A nivel global, entre el 20 y el 42% de las infecciones de las vías respiratorias inferiores y aproximadamente 24% de las infecciones respiratorias superiores en países en vías de desarrollo, son atribuibles a la disminución de calidad del aire por presencia de material particulado principalmente PM_{10} y $PM_{2.5}$ [3].

Según el CONPES 3550 [3], “*Lineamientos para la formulación de la política integral de salud ambiental con énfasis en los componentes de calidad de aire, calidad de agua y seguridad química*”, la contaminación del aire, debida principalmente al material particulado, afecta la salud de 80 millones de personas en América Latina y el Caribe, a la cual se le atribuye más de 2.3 millones de casos de insuficiencia respiratoria en niños cada año y más de 100000 casos de bronquitis crónica en personas adultas. En Colombia, 6000 muertes y 7400 nuevos casos de bronquitis crónica al año son atribuibles a la calidad del aire en exteriores.

Una etapa importante al combatir el problema de la contaminación atmosférica es la medición de contaminantes. Este proceso provee fundamentos científicos y técnicos para el desarrollo de políticas y estrategias, tales como la cuantificación del impacto generado en términos de pérdida de calidad del aire y sus efectos en la salud de la población [4]. En este sentido, el material particulado se constituye en el contaminante al cual se le debe dar prioridad cuando se desea establecer la situación del aire respirable en un lugar específico [4]. Las pruebas relacionadas con el material particulado ponen de manifiesto la peligrosidad del material particulado menor a diez micras (PM_{10}) por su capacidad de ingresar al sistema respiratorio humano; no obstante, en Colombia existen carencias en el estudio de este contaminante y solo las principales ciudades del país (Bogotá, Medellín, Cali, Bucaramanga) cuentan con redes de vigilancia relativamente sólidas

para PM_{10} [5], además de los pocos estudios relativos al análisis de fuentes, dinámica y relación con variables meteorológicas.

De otra parte, en Colombia existen también grandes carencias sobre el conocimiento de otros contaminantes de alta peligrosidad para el ser humano como los contaminantes orgánicos persistentes (COPs); compuestos que tienen relación con el material particulado ya que pueden encontrarse adsorbidos en las partículas del aire y en la fracción gaseosa. Las características químicas de estos compuestos los hacen altamente persistentes y capaces de experimentar fenómenos de biomagnificación, por lo que se han convertido en un problema transfronterizo que requiere de la colaboración de diferentes países para su reducción. Debido a esto se firmó en 2001 el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs), adoptado por varios países con miras a proteger la salud humana y el medio ambiente de COPs, entre los que se destacan las dioxinas y furanos, y cuyo objetivo es la reducción y eliminación de las emisiones de COPs al ambiente [6]. Colombia ratificó el Convenio en 2008 por lo que se comprometió a cumplir una serie de objetivos entre los que se destacan el conocimiento de los niveles de estos contaminantes en el aire para diferentes regiones del país.

La emisión de contaminantes a la atmósfera puede generar efectos con características globales siendo uno de los principales el fenómeno de la precipitación ácida o lluvia ácida, cuyos precursores principales son los óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, los cuales sufren transformaciones en la atmósfera y llegan a la superficie en forma de compuestos ácidos principalmente ácido nítrico y ácido sulfúrico.

El fenómeno de lluvia ácida tiene especial importancia, ya que la identificación de su presencia permite tener una idea del grado de contaminación del aire en un lugar particular [7]. En Manizales un diagnóstico de la precipitación ácida realizado en 2008 permitió identificar la presencia de lluvia ácida, destacando la necesidad de estudios más profundos sobre el fenómeno que involucren además otros contaminantes de interés como el material particulado [7].

Actualmente, el conocimiento de contaminantes como PM_{10} en la ciudad de Manizales es limitado, y la información no ha sido analizada teniendo en cuenta la influencia de variables meteorológicas. Además de esto, no han sido desarrollados estudios sobre COPs, como dioxinas y furanos.

Para Manizales el tema de la calidad del aire es importante ya que la ciudad presenta características tales como una alta densidad poblacional y vehicular, altos contenidos de azufre en el combustible utilizado y la cercanía del volcán Nevado del Ruiz. Es por esto que el objetivo de esta investigación ha sido generar un conocimiento más profundo sobre la calidad del aire en la zona urbana de Manizales, enfocándose en uno de los principales contaminantes atmosféricos como lo es el material particulado menor a diez micras, PM_{10} , y evaluar su relación con otros problemas de contaminación, como es su influencia en la acidez de la lluvia. Para esto se monitoreó el PM_{10} en cinco estaciones en la ciudad, obteniendo la información de dos estaciones a través de la Corporación Autónoma Regional (CORPOCALDAS) y las otras tres estaciones operadas por el equipo de investigación de la Universidad. Se evaluaron los niveles de dioxinas, furanos y dl-PCBs en el PM_{10} de aire ambiente.

Adicionalmente se realizó el seguimiento del fenómeno de lluvia ácida en la ciudad, evaluando los principales iones presentes en la lluvia y el PM_{10} . Se incluye en este estudio el análisis del comportamiento meteorológico y su influencia sobre la calidad del aire de la ciudad, principalmente la precipitación. Finalmente se presenta un análisis sobre la implementación de un modelo reaccionante de dispersión de contaminantes, con el cual se simuló la dispersión de las emisiones de SO_2 provenientes del volcán Nevado del Ruiz y su posible influencia en la formación de lluvia ácida en Manizales.

OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar la calidad del aire y el efecto de las variables meteorológicas en la zona centro y oriente de Manizales, determinando los niveles de contaminación atmosférica por PM_{10} , lluvia ácida y los contenidos de dioxinas, furanos y dl-PCBs en el material particulado.

ESPECÍFICOS

- Estudiar la variación en la concentración de PM_{10} en cinco puntos específicos del área urbana de Manizales.
- Evaluar la influencia del contenido iónico del PM_{10} en la química de la precipitación, estudiando la dinámica de remoción de estos compuestos iónicos a través de la lluvia.
- Determinar los niveles de dioxinas, furanos y dl-PCBs en el PM_{10} .
- Analizar el comportamiento meteorológico para la zona centro y oriente de Manizales y su relación con los niveles de contaminación atmosférica encontrados.
- Evaluar la aplicación preliminar de un modelo de dispersión de contaminantes a través del análisis de las emisiones de SO_2 del volcán Nevado del Ruiz y su influencia sobre Manizales.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este trabajo se estructura en cuatro capítulos conformados por una parte introductoria, aspectos teóricos relevantes y la metodología general. En los capítulos uno a tres los resultados obtenidos se presentan en forma de artículos publicados o en proceso de ser sometidos a revistas científicas. En cada capítulo se presentan las conclusiones parciales.

En el capítulo uno se presentan los resultados del monitoreo de material particulado menor a diez micras, PM_{10} , en la zona centro y oriente de la ciudad de Manizales. Inicialmente se presenta la definición, importancia de este contaminante y sus fuentes de emisión principales. Se establece un marco general sobre los antecedentes del seguimiento de PM_{10} en las distintas redes de calidad del aire del país enfocándose en la ciudad de Manizales. Se muestran los resultados del monitoreo durante enero de 2010 a abril de 2011 en Manizales y se realiza un análisis de la relación de los niveles de PM_{10} encontrados con las principales variables meteorológicas. Finalmente se analiza la distribución de la concentración de PM_{10} en una de las estaciones en la que se utilizó un equipo de medición de partículas en tiempo real, con el fin de determinar horas críticas de contaminación.

En el capítulo dos se dan a conocer los resultados de la evaluación del contenido de dioxinas, furanos y dl-PCBs en el PM_{10} del aire ambiente de Manizales. Inicialmente se muestra la definición y características químicas además de sus principales fuentes de emisión y problemas

derivados por la exposición a estos COPs. Se muestran los resultados obtenidos evaluando la distribución de los congéneres en cada una de las muestras y sus posibles fuentes de emisión con base en otros estudios. Se realiza el cálculo hipotético de la concentración en fase gaseosa de dioxinas y furanos con base en coeficientes de partición y se comparan los valores con otras regiones del mundo.

En el capítulo tres se relacionan los resultados del monitoreo de la precipitación en la zona urbana de Manizales. Se analiza la existencia del fenómeno de lluvia ácida con base en los niveles de acidez en la lluvia y la concentración de los iones predominantes (sulfatos, nitratos, calcio). Se evalúa además el proceso de remoción de contaminantes por vía húmeda “wet scavenging” analizando la influencia del contenido iónico del PM₁₀ sobre la química de la precipitación y el papel de la intensidad de la lluvia en dicho proceso. Los resultados obtenidos durante el período de monitoreo se comparan con otras regiones del mundo.

En el capítulo cuatro se presentan los aspectos teóricos básicos del modelo reaccionante y de dispersión de contaminantes WRF/Chem (Weather Research and Forecasting Model with Chemistry). Se muestran los casos de aplicación preliminar sobre la zona andina de Colombia y se analiza su posible aplicación para Manizales con base en la simulación de emisiones de contaminantes provenientes del volcán Nevado del Ruiz.

Las conclusiones finales, recomendaciones generales y la bibliografía utilizada conforman la parte final de este trabajo.

Publicaciones y participación en eventos

Los resultados de este trabajo están consignados en artículos dirigidos a la comunidad científica y trabajos presentados en diferentes eventos nacionales e internacionales, los cuales se enumeran a continuación:

Artículos publicados:

- Aristizábal, B.H., **González C.M.**, Morales, L., Abalos, M., Abad, E., 2011. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in urban air of an Andean city. *Chemosphere* 85, 170-178.

Manuscritos sometidos y en proceso a ser sometidos:

- **González, C.M.**, Aristizábal, B.H. Acid rain and particulate matter dynamics in a mid-sized Andean city: the effect of rain intensity on ion scavenging. Manuscrito sometido en la revista *Atmospheric Environment*.
- **González, C.M.**, Cortes, J., Aristizábal, B.H. Study of PM₁₀ levels in a mid-sized Andean city: influence of meteorological variables. Manuscrito en revisión para someter en la revista *Atmospheric Environment*.

Participación en eventos:

- B. Aristizábal Zuluaga, **C. González**, L. Morales, M. Abalos, E. Abad. Póster: “Levels of dioxin and furans in PM₁₀ of ambient air in Manizales, Colombia”. 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants. San Antonio, Texas, USA, September 12-17 of 2010.
- B. Aristizábal Zuluaga, **C. González**, L. Morales, M. Abalos, E. Abad. Ponencia: “Levels of dioxin like POPs in the particle bound fraction of ambient air in an intermediate size

Andean city”. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants. Brussels, Belgium, August 21 – 25 of 2011.

- Henao, A.M., Cortes, J., **González, C.M.** y Aristizábal, B.H. Póster: “Concentración de PM₁₀ en el aire ambiente de Manizales y la influencia de las variables meteorológicas”. Encuentro Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química - ENEIQ 2011. Bogotá, Colombia, Junio de 2011.
- Hernández, S., **González, C.M.** y Aristizábal, B.H. Póster: “Acidez de la lluvia en la ciudad de Manizales”. Encuentro Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química - ENEIQ 2011. Bogotá, Colombia, Junio de 2011.
- **Gonzalez, C.M.**, Cortes, J., Aristizábal, B.H. Ponencia: “Study of acid precipitation and aerosol scavenging in urban air of Manizales, an Andes city of Colombia”. 3^{er} Congreso Internacional de Calidad del Aire y Salud Pública. Medellín, Colombia, Diciembre 2011.

Pasantía de investigación

Se realizó una pasantía de investigación durante los meses de mayo y junio de 2011 en el Cloud Systems Research Group de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign, Estados Unidos. La pasantía estuvo dirigida por el profesor Stephen W. Nesbitt y el objetivo fue adquirir conocimiento sobre el uso del modelo atmosférico WRF/Chem.

CAPÍTULO 1

NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO MENOR A DIEZ MICRAS EN EL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES

1.1. INTRODUCCIÓN

Según la OMS (2006) [1] la población de los centros urbanos tanto de países desarrollados como en vías de desarrollo, está expuesta a los problemas de la contaminación atmosférica por la presencia material particulado en el aire. El impacto negativo de este problema en el tema de salud pública es consistente al demostrar los efectos adversos que ocasiona la exposición al material particulado principalmente en los sistemas respiratorio y cardiovascular humano.

El término material particulado (PM por sus siglas en inglés) se utiliza para describir pequeñas partículas sólidas y líquidas que están presentes en la atmósfera, ya sea por una fracción pequeña de tiempo (algunos minutos) o largos periodos (días o semanas) [8]. El material particulado presenta diferentes tamaños que determinan su vida media en suspensión, siendo de especial interés las partículas menores a 10 micrómetros de diámetro (PM_{10}) por ocasionar serios problemas de salud que van desde irritación en vías respiratorias hasta muertes prematuras en personas con problemas pulmonares y de corazón [9]. En Colombia, el PM_{10} hace parte del grupo de contaminantes criterio, dentro de los que se destacan el ozono, monóxido de carbono, dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x); sin embargo, el PM_{10} se constituye en el contaminante principal para la realización del monitoreo de calidad del aire [4]. En la mayoría de las redes de calidad del aire del país se ha identificado que el material particulado es el contaminante que más deteriora la calidad del aire, superando en algunas ciudades los límites máximos permisibles tanto anuales como diarios [5].

En Colombia existen carencias en el estudio de temas relacionadas con los contaminantes atmosféricos, sus fuentes, dinámica y relación con variables meteorológicas. Son pocas las ciudades del país en las que se ha investigado acerca de la contaminación atmosférica sumado esto a la reducida interacción entre la academia y los entes gubernamentales con miras al entendimiento de este problema ambiental. Como base fundamental para conocer la situación de las ciudades en términos de calidad del aire, el documento Conpes 3444, “*Lineamientos para la formulación de la política de prevención y control de la contaminación del aire*”, destacó la necesidad de realizar el monitoreo de contaminantes atmosféricos y de trabajar en el diseño y optimización de las redes de calidad del aire. Siendo este aspecto una de las obligaciones de las Corporaciones Autónomas Regionales [10].

El aporte que pueden realizar los diversos estudios enfocados a contaminantes como el PM_{10} teniendo en cuenta el monitoreo, análisis espacio-temporal y relación con variables que influyen en su comportamiento (precipitación, velocidad y dirección de vientos, radiación solar entre otras), es fundamental para el desarrollo de las ciudades, la protección de la población, promover los vínculos interinstitucionales y contribuir al entendimiento de temas de importancia científica como la contaminación atmosférica.

En este capítulo se presentan los resultados del monitoreo de material particulado (PM_{10}) realizado durante los meses de enero de 2010 y abril de 2011 en 5 puntos de la ciudad de Manizales, ubicados en la zona centro y oriente de la ciudad. Se presenta el análisis de los niveles de contaminación por PM_{10} y su distribución espacial sobre el área urbana. La información de concentraciones de PM_{10} de dos estaciones fue obtenida a través de la Corporación Autónoma Regional de Caldas (CORPOCALDAS) y las otras tres estaciones fueron operadas por el equipo de investigación de la Universidad. Adicionalmente, se analiza la relación entre las variables meteorológicas principales y el PM_{10} en tres puntos de monitoreo, con base en la información obtenida de la red de estaciones meteorológicas que posee la ciudad. Se muestra el análisis del comportamiento de PM_{10} en una de las estaciones de monitoreo para la cual se utilizó un monitor de partículas en tiempo real, identificando las diferentes horas pico en las que se presentan los mayores niveles de contaminación por PM_{10} .

1.2. GENERALIDADES

1.2.1. TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y PRINCIPALES FUENTES DE GENERACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO

El material particulado puede ser emitido directamente a la atmósfera a partir de distintas fuentes antropogénicas o naturales (partículas primarias), también puede ser producto de reacciones químicas de ciertos gases en la atmósfera o procesos de condensación (partículas secundarias). La Figura 1.1 esquematiza las principales fuentes de material particulado y algunos ejemplos de los tipos de partículas según la fuente generadora. Esta diversidad de fuentes da como resultado un material particulado que presenta variaciones en tamaño, geometría, composición química y concentración másica [11].

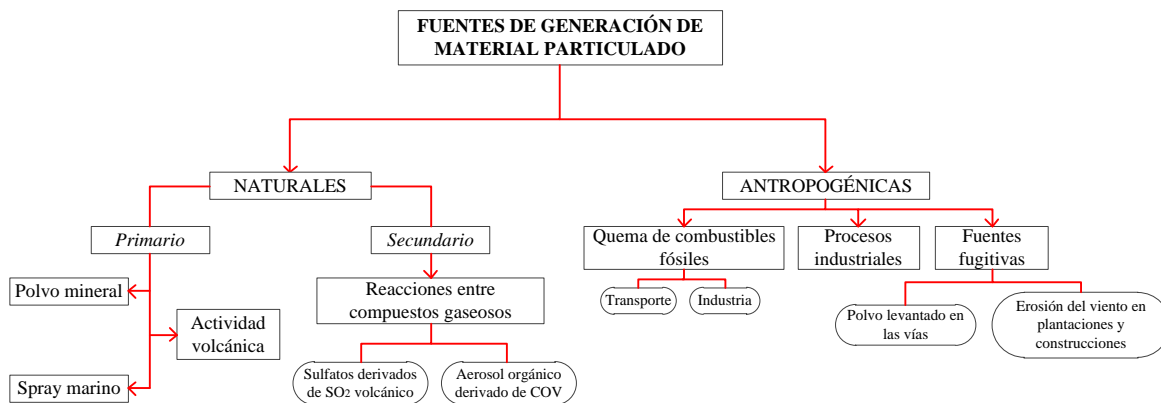


Figura 1.1. Fuentes de generación de material particulado [12].

Las fuentes de emisión determinan las características del material particulado, entre ellas el tamaño de partícula. Las partículas atmosféricas en suspensión tienen diámetros que varían desde unas pocas decenas de angstroms (Å) hasta algunos cientos de micrómetros (µm). Los tamaños de partícula se agrupan mediante rangos denominados “modas” [11, 12]. La Tabla 1.1 muestra las diferentes modas y los tamaños de partícula característicos.

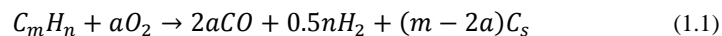
Tabla 1.1. Modas para agrupación de partículas atmosféricas y tamaños característicos [12].

Moda	Tamaño de partícula	Características principales
Nucleación	< 0.01 µm	Formada por: - Condensación de vapores calientes de procesos de combustión. - Nucleación de especies atmosféricas.
Aitken	0.01 µm – 0.1 µm	Pueden tener un origen primario o secundario a partir de coagulación de partículas de la moda nucleación.
Acumulación	0.1 µm – 2.5 µm	Formada principalmente por coagulación de partículas de la moda nucleación y condensación de vapores sobre partículas existentes. El mecanismo de remoción atmosférica en esta moda es poco eficiente.
Grueso	> 2.5 µm	Formados por procesos mecánicos, incluyendo actividad antrópica y natural. Estas partículas tienen velocidades considerables de sedimentación, por ende se depositan fuera de la atmósfera en tiempos cortos.

Las partículas menores a 10 µm (PM₁₀) son de especial interés dentro de las redes de calidad del aire y la epidemiología debido a su capacidad de ingresar al sistema respiratorio humano. En el PM₁₀ se distingue una fracción fina, diámetros menores de 2.5 µm y una fracción gruesa, con diámetros entre 2.5 y 10 µm. En la mayor parte de las zonas urbanas están presentes ambas fracciones, sin embargo, la proporción correspondiente a cada una varía entre diferentes ciudades, en función de la geografía, la meteorología y las fuentes locales de emisión [1]. En lo que respecta al PM₁₀ en el país, el Documento Conpes 3444 establece que las fuentes móviles son las principales generadoras, siendo éste uno de los contaminantes monitoreados de mayor interés debido a sus reconocidos efectos nocivos sobre la salud humana [10, 13].

Relación entre los combustibles fósiles y las emisiones material particulado

Uno de los subproductos generados por la quema de combustibles fósiles es el material particulado. Este proceso es función de parámetros como la composición del combustible, el tipo de máquina, tipo de catalizador y las condiciones de reacción [14, 15]. El material particulado procedente de los combustibles fósiles se caracteriza por contener principalmente sustancias orgánicas (generalmente hidrocarburos no quemados y lubricantes), mezcla de partículas de carbono conocido como “soot” (carbono orgánico y elemental principalmente), sulfatos y agua. En esta compleja mezcla la fracción de soot existe en mayor porcentaje respecto de los sulfatos y el agua, su generación se debe a la combustión incompleta del hidrocarburo. La ecuación 1.1 representa la reacción de combustión de hidrocarburos en la cual se forma CO como uno de los productos de combustión debido a la cantidad insuficiente de oxígeno para formar CO₂ [12].



En la ecuación 1.1 C_s representa la formación de *soot*, que depende de la relación carbono a oxígeno (C/O) de los productos de combustión y está representada como $C/O = m/2a$. Cuando hay suficiente oxígeno para convertir el carbono del hidrocarburo a CO (relación C/O = 1), m es igual a $2a$ y la formación de *soot* es nula. Si existe un exceso de oxígeno la relación C/O es menor a 1 y el oxígeno extra es utilizado para el paso de CO a CO₂. Cuando hay insuficiente oxígeno C/O es mayor a 1 ($m > 2a$) provocando la formación de *soot*. A pesar que estequiométricamente se esperaría la no generación de *soot* cuando la relación C/O está por debajo de su valor crítico 1, se ha reportado que inclusive a relaciones C/O menores a 1 se genera *soot* debido a factores como la disminución en la temperatura de combustión [12].

El contenido de azufre en los combustibles es otro factor de importancia en la producción de partículas y gases. Según Merkisz et al. (2002) [14] el incremento de azufre en los combustibles está asociado con el aumento en las emisiones de material particulado y cambios en su composición química por adición de aerosoles ácidos y sulfatos. Por ejemplo, en el proceso de combustión de diesel aproximadamente el 98% del azufre presente es oxidado a SO₂ el cual es emitido a la atmósfera junto con otros gases y partículas generadas. Si existe una alta temperatura en los gases de salida se puede presentar una conversión de SO₂ a SO₃ que permanece en estado gaseoso y se combina fácilmente con el agua generada en la combustión. Esta combinación puede desencadenar la formación de aerosol de ácido sulfúrico que se adhiere a la estructura del material particulado. También se puede presentar una combinación de los óxidos de azufre con metales o hidrocarburos para la generación de sulfatos mediante reacciones catalíticas. Los sulfatos generados se adhieren a la estructura de las partículas modificando su composición química [14, 15].

1.2.2. PROBLEMAS DERIVADOS POR LA EXPOSICIÓN A PM₁₀

Los mecanismos de defensa del cuerpo humano tienen la capacidad de remover partículas inhaladas con diámetros superiores a 10 μm , sin embargo, las partículas con diámetros menores (conocidas como “inhalables”) pueden ingresar y depositarse en el sistema respiratorio humano [8]. Según la US EPA, 2009 [9] la exposición a PM₁₀ ya sea a corto plazo (24 horas) o largo plazo (años), ha sido relacionada con enfermedades y muertes debido a la generación de problemas cardíacos y pulmonares. La exposición a niveles altos de PM₁₀ genera problemas en la salud que se incrementan progresivamente. El riesgo va desde la irritación de las vías respiratorias, tos, dificultad para respirar, disminución de la función pulmonar, asma agravada, desarrollo de bronquitis crónica, arritmia cardíaca, infartos no letales y muerte prematura en personas con problemas del corazón y pulmones.

Diferentes estudios realizados en Bogotá, Medellín, Bucaramanga, Cali y Santa Marta han evidenciado la relación existente entre el incremento de casos por enfermedad respiratoria aguda (ERA), asociados al aumento de contaminantes como el PM₁₀ y PM_{2.5} (partículas menores a 2.5 micrómetros de diámetro) [13]. En la capital del país se han realizado avances importantes en este campo, relacionando los registros de consultas por ERA y los niveles de material particulado. Por ejemplo, Arciniegas y colaboradores (2006) [16] realizaron un estudio de este tipo en una zona industrial de Bogotá, demostrando que un aumento de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ en la concentración de PM₁₀ en el aire puede ocasionar un incremento del 4% en las consultas por ERA, con un periodo de latencia de seis días en niños menores a 5 años. Los diferentes estudios realizados analizando principalmente la población infantil, demuestran la relación existente entre contaminación por PM₁₀ y síntomas respiratorios en las localidades de Bogotá [13].

1.2.3. MARCO NORMATIVO RELACIONADO CON LOS NIVELES DE INMISIÓN DE PM₁₀

Basados en los riesgos para la salud que ocasiona la exposición a material particulado a corto plazo (24 h) y a largo plazo (anual), la OMS publicó en 2006 las guías de calidad del aire para exposición a PM₁₀ y PM_{2.5} con el fin de generar indicadores guía sobre los niveles máximos de material particulado en el aire ambiente, para países desarrollados y en vías de desarrollo. La guía de calidad del aire (GCA) propuesta por la OMS utilizó como indicador el PM_{2.5} y a partir de este generó los valores para PM₁₀ aplicando una relación de PM_{2.5}/PM₁₀ igual a 0.5, valor característico de zonas urbanas para países en vías de desarrollo. La recomendación propuesta por la OMS establece para el PM₁₀ un límite anual de 20 µg m⁻³ y de 50 µg m⁻³ para exposición de 24 horas [1].

Teniendo en cuenta las limitaciones tecnológicas de los países en desarrollo, la OMS ha establecido objetivos intermedios para alcanzar los valores guía, la Tabla 1.2 muestra como a medida que se van logrando los objetivos intermedios se puede dar una disminución en el porcentaje de riesgo para la población.

Tabla 1.2. Recomendaciones de la OMS sobre los límites de exposición a PM₁₀ en el aire ambiente [1].

Objetivo Intermedio (OI)	Recomendación límite máximo de PM ₁₀ (µg m ⁻³)		Fundamento del límite elegido
	TE anual	TE 24 horas	
OI - 1	70	150	Niveles asociados con un riesgo de mortalidad en comparación con la GCA superior en un 15% para exposición prolongada y 5% para exposición a corto plazo
OI - 2	50	100	Además de otros beneficios en la salud, se reduce el riesgo de mortalidad prematura en un 6% respecto del OI-1 para exposición prolongada. También, existe riesgo de mortalidad en comparación con la GCA superior en un 2.5% para exposición a corto plazo
OI - 3	30	75	Además de otros beneficios en la salud, se reduce el riesgo de mortalidad prematura en un 6% respecto del OI-2 para exposición prolongada. También, existe riesgo de mortalidad en comparación con la GCA superior en un 1.2% para exposición a corto plazo
Guía de calidad del aire (GCA)	20	50	

TE: Tiempo de exposición

En Colombia la problemática atmosférica actual es la que genera los mayores costos sociales y ambientales, lo siguen la contaminación del agua y los desastres naturales [13]. Para combatir el problema, se han establecido una serie de políticas, protocolos y normas encaminadas a brindar mejoras continuas y estrategias para la prevención y control de la contaminación del aire. En lo que respecta al seguimiento del material particulado y el establecimiento de niveles máximos permisibles en el aire ambiente, se destaca la siguiente normativa:

Resolución 610 de 2010 [17]: Se establecen los límites máximos permisibles para los contaminantes criterio en el aire ambiente (dentro de los cuales está el PM₁₀) a condiciones de referencia (25 °C y 760 mm Hg). Esta resolución modifica el Artículo 4 de la Resolución 601 de 2006 [18], que estableció también límites máximos permisibles para contaminantes criterio. La

Tabla 1.3 muestra la evolución de los límites máximos permisibles para PM_{10} de acuerdo a la normativa colombiana. Es posible observar como el gobierno ha aumentado la exigencia durante los últimos años.

Tabla 1.3. Límites máximos permisibles para niveles de inmisión de PM_{10} en Colombia.

Año	Límite máximo permisible ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Norma aplicada
	TE anual	TE 24 horas	
2006 a 2008	70	150	Resolución 601 de 2006 [18]
2009 y 2010	60	150	Resolución 601 de 2006 y 610 de 2010 [17, 18]
2011	50	100	Resolución 610 de 2010 [17] (OI – 2, OMS)

TE: Tiempo de exposición

Resolución 650 de 2010 [19]: Se adopta el Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire, lo que permite a las autoridades ambientales y a los particulares contar con una herramienta para diseñar sistemas de vigilancia de calidad del aire o campañas de monitoreo, cumpliendo con los más altos estándares de calidad.

A pesar de realizar ajustes sobre los límites máximos permisibles para PM_{10} , Colombia se encuentra alejado de la GCA propuesta por la OMS. No obstante, se observa una tendencia hacia el establecimiento de las recomendaciones de la GCA. En este sentido el país deberá estar en condiciones de cumplir con requerimientos cada vez más estrictos sobre los niveles de inmisión de material particulado. Se hace necesario entonces conocer la situación actual de las ciudades respecto de los niveles de PM_{10} en el aire para garantizar la aplicación de políticas de mitigación y reducción óptimas que deriven en la protección de la población y el desarrollo de las ciudades.

Se destacan otras normas de importancia en materia de calidad del aire en el país que están relacionadas con la exposición a material particulado:

La **Resolución 910 de 2008 [20]** que establece los límites permisibles de emisión de contaminantes para fuentes móviles terrestres. Esta norma establece límites de emisión teniendo en cuenta el tipo de vehículo automotor y el tipo de combustible utilizado.

La **Resolución 909 de 2008 [21]** que establece los límites permisibles de emisión de contaminantes para fuentes fijas a condiciones de referencia. Se plantean los límites teniendo en cuenta los tipos de procesos industriales y tipo de equipo de combustión utilizado.

La **Resolución 1180 de 2006 [22]** que establece los criterios de calidad en los combustibles líquidos y sólidos, utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna. Debido a que el alto contenido de azufre en los combustibles es una de las causas de la emisión de material particulado y SO_2 en el aire ambiente, esta resolución establece obligaciones sobre los contenidos de azufre en las gasolinas y el ACPM, con el objetivo intermedio en la reducción del contenido de azufre en los combustibles diesel de 4500 a 500 ppm y gasolina de 1000 a 300 ppm para el año 2010 en todas las ciudades de Colombia.

1.2.4. SITUACIÓN NACIONAL RESPECTO DE LOS NIVELES DE PM₁₀ EN EL AIRE Y ANTECEDENTES DEL MONITOREO EN MANIZALES

Las Corporaciones Autónomas Regionales son las entidades encargadas del seguimiento de la calidad del aire y del establecimiento de redes de calidad del aire en los municipios y ciudades del país. Así mismo deben velar por el cumplimiento de la normatividad ambiental. En el año 2007 el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) publicó un completo trabajo sobre el estado actual de la calidad del aire en el país, en el cual se recopiló la información obtenida por 20 Corporaciones Autónomas sobre las mediciones de calidad del aire realizadas en ciudades y municipios en todo el territorio nacional, complementado con información de mediciones ambientales realizadas por entidades privadas y universidades [5].

Conclusiones relevantes de este estudio establecen que en el país el PM₁₀ es monitoreado por 19 de las 20 redes de calidad del aire existentes, con al menos una estación de monitoreo. El análisis realizado hasta el año 2006 reveló una disminución del 11% en el promedio global de PM₁₀ en el país, pasando de 55 $\mu\text{g m}^{-3}$ en el año 2001 a 49 $\mu\text{g m}^{-3}$ en 2006. El resumen del comportamiento de PM₁₀ en diferentes redes de monitoreo (Figura 1.2) muestra como la mayoría de las redes presentan un comportamiento casi constante en los niveles de PM₁₀. La mayor disminución (41%) se obtuvo en la red CARDER del municipio de Risaralda y el aumento más significativo se presentó en la red CVC, de los municipios de Yumbo y Palmira, con un incremento del 57% en el valor medio de PM₁₀. Los valores más altos de PM₁₀ se registraron en las redes de los principales centros poblados del país: Bogotá y el Valle de Aburra con valores medios alrededor de 70 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente. En el caso de la ciudad de Manizales (red CORPOCALDAS) no hay una tendencia de aumento o disminución en los niveles de PM₁₀, sin embargo, al comparar con el primer reporte de la red (51 $\mu\text{g m}^{-3}$) para el año 1997 en una sola estación, se presentó un leve aumento del 4% para el año 2006 (54 $\mu\text{g m}^{-3}$).

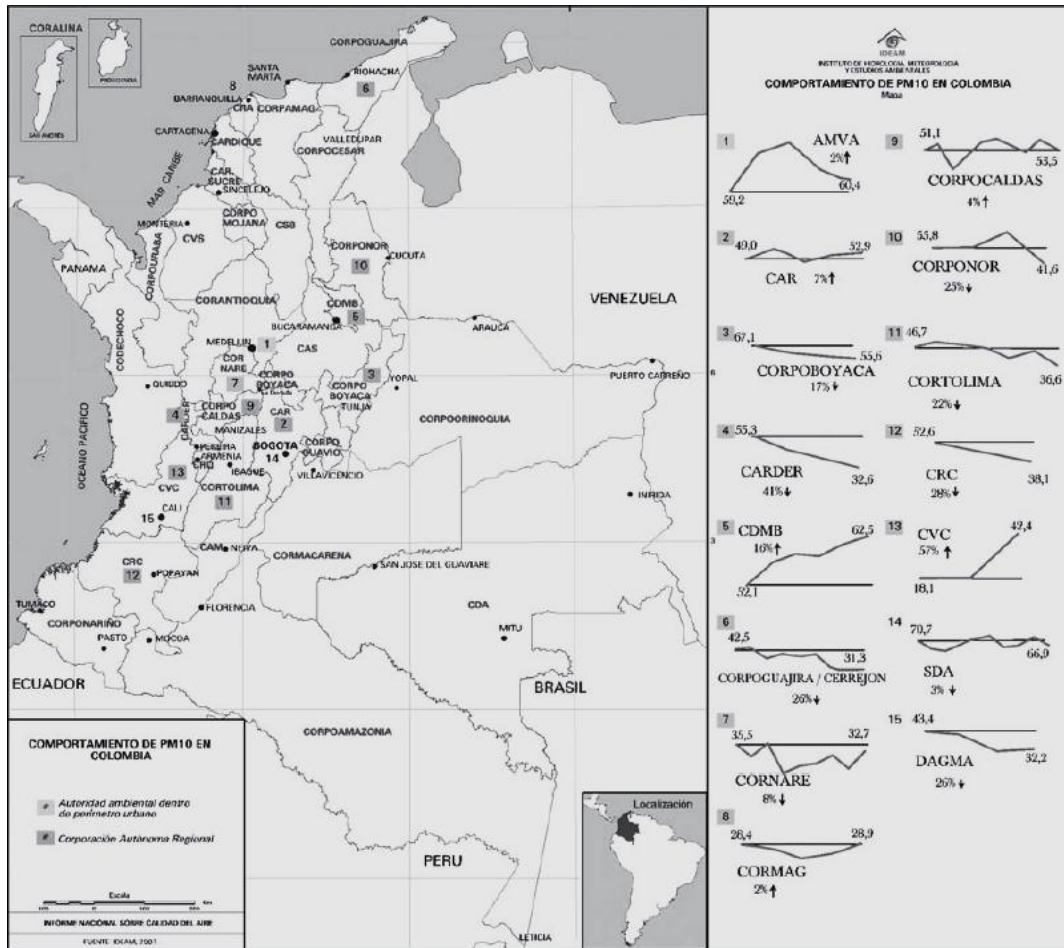


Figura 1.2. Comportamiento de PM₁₀ en Colombia. Tomado de [5].

Antecedentes del monitoreo de PM₁₀ en la ciudad de Manizales

La Corporación Autónoma, CORPOCALDAS, realiza la determinación de partículas suspendidas totales (TSP por sus siglas en inglés) en tres puntos de la ciudad. En lo que respecta a PM₁₀ se tienen registros iniciales para los años 1997 a 1999 (Tabla 1.4) en una estación ubicada en el centro de la ciudad denominada Gobernación.

Tabla 1.4. Concentración de PM₁₀ en la estación Gobernación durante 1997 a 1999 [23].

Año	Concentración PM ₁₀ (µg m ⁻³)
1997	51
1998	57
1999	35

Para el año 2000 los equipos de monitoreo de la estación Gobernación fueron reubicados en un sector cercano conocido como Fundadores, conformando la estación denominada Liceo Isabel La Católica, para la cual se han tenido registros de concentración de PM₁₀ a partir del año 2000 [23]. La Figura 1.3 muestra la variación de los promedios anuales de PM₁₀ durante los años 2000 a 2009 en la estación Liceo, la cual recibe la influencia de uno de los corredores viales más importantes de

la ciudad (avenida Santander) y está ubicada en inmediaciones del centro de la ciudad. Los promedios anuales obtenidos no sobrepasan los límites permisibles exigidos para el período de monitoreo, sin embargo, se nota como en algunos años sobrepasó el límite anual de la norma vigente ($50 \mu\text{g m}^{-3}$), lo que coloca a este punto de la ciudad en alerta ya que no hay una tendencia de disminución en la concentración de partículas y según esto, se podrían obtener valores anuales de PM_{10} para años posteriores a 2009 por encima la norma.

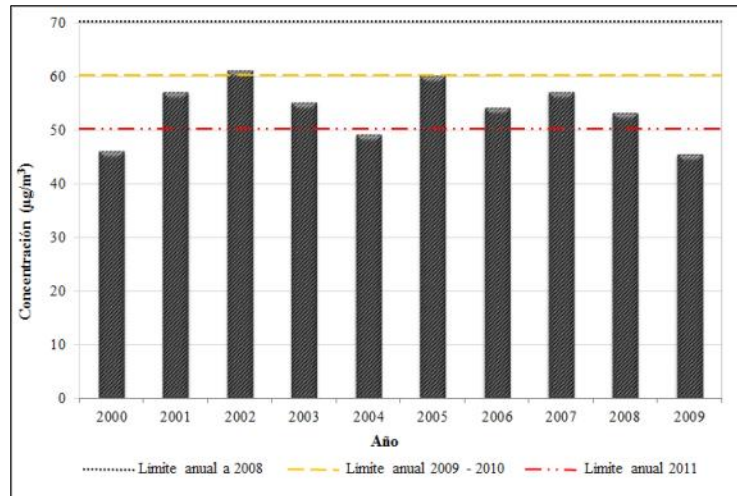


Figura 1.3. Promedio anual de PM_{10} en la estación Liceo durante los años 2000 a 2009. Adaptado de [23, 24].

Recientemente CORPOCALDAS puso en marcha nuevamente la estación Gobernación para el monitoreo de PM_{10} . Esta entidad adquirió dos equipos automáticos de bajo volumen para el seguimiento de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. Los equipos ubicados en Gobernación son muestreadores de aire secuencial Partisol-FRM modelo 2025, diseñados para realizar el intercambio automático de filtros (capacidad hasta 16 filtros) y mantener una velocidad de flujo volumétrico de 16.7 L/min.

Actualmente la Corporación Ambiental cuenta con dos puntos de monitoreo de PM_{10} (Liceo y Gobernación). En una de las vías que están en la zona de influencia directa de la estación Gobernación (carrera 21), se realizó durante el año 2010 un cambio en la ruta de vehículos de transporte público (buses y microbuses). Según información de personal de la Secretaría de Tránsito de Manizales, la restricción al transporte público para el paso por la carrera 21 y su cambio hacia la Avenida del Centro (cra. 19) fue debida a una acción popular impuesta por un habitante del sector. El cambio de ruta se realizó inicialmente a finales del mes de junio de 2010 y se estableció un período de prueba para comparar los registros de PM_{10} reportados por la estación Gobernación. Finalmente en el mes de septiembre de 2010 se cambió de forma permanente la ruta de servicio público por esta vía, uno de los soportes técnicos para realizar este cambio fue la disminución en la concentración de partículas durante el período de prueba, comprobando la influencia de este tipo de vehículos en los niveles de PM_{10} sobre esta zona.

Mediciones de PM_{10} en otros puntos de la ciudad se han realizado como requisito en la ejecución de proyectos de infraestructura y desarrollo vial. Se debe destacar que son mediciones de siete días y no muestran un comportamiento para largos períodos de tiempo. Una de las determinaciones más recientes fue realizada por la empresa ada & co Ltda. (2011) [25], como parte del estudio ambiental para la construcción de la doble calzada Puente La Libertad – Potro Rojo. La Figura 1.4 muestra la concentración de PM_{10} para períodos de 24 horas obtenida en tres puntos de monitoreo del sector Maltería, en el oriente de la ciudad. Esta zona está caracterizada por influencia de

emisiones industriales y un corredor vial de importancia comercial para la ciudad (Troncal del Magdalena) por el cual es común el paso de vehículos pesados y livianos. Los resultados obtenidos en los puntos 1 y 2, influenciados principalmente por la actividad industrial de la zona, presentaron concentraciones medias diarias de PM_{10} de $29 \mu\text{g m}^{-3}$ y $32 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, valores inferiores al promedio diario obtenido en el punto 3 ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) para el cual las emisiones provenientes del tránsito de vehículos pesados y livianos son los focos principales de contaminación atmosférica.

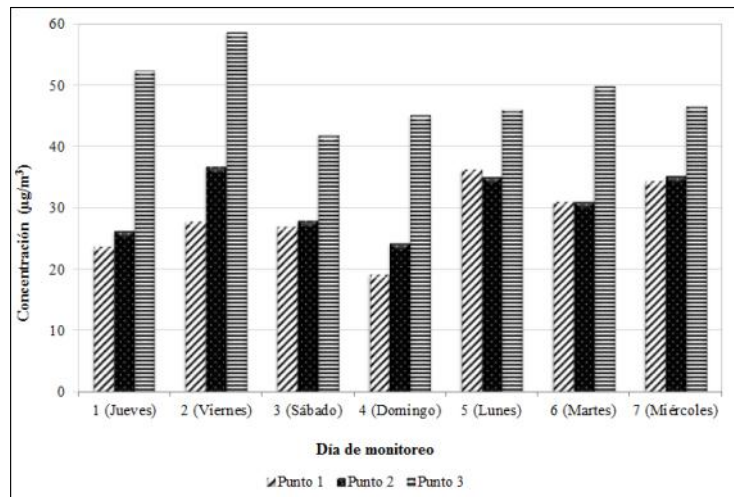


Figura 1.4. Promedio diario de PM_{10} en la zona Maltería (oriente de la ciudad) durante los días 13 a 19 de enero de 2011. Adaptado de [25].

Las principales ciudades de Colombia, Bogotá, Medellín, Cali, Bucaramanga, cuentan con redes de vigilancia relativamente sólidas para PM_{10} . Se ha incluido además el monitoreo de $PM_{2.5}$ siguiendo la tendencia mundial en lo que respecta al monitoreo de material particulado. Sin embargo, varias ciudades del país no tienen una red de vigilancia consolidada y consistente en el tiempo para el monitoreo de PM_{10} . Este es el caso de Manizales, donde es necesario consolidar el monitoreo de PM_{10} en otros puntos de la ciudad como lo establece el Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire (2010) [4]. Es necesario un mínimo de datos y un número de estaciones que representen la situación de la ciudad, además de esto es de utilidad en el establecimiento de Sistemas de Vigilancia de la Calidad del Aire, acoplar al monitoreo de contaminantes la influencia de las principales variables meteorológicas. En este sentido, el aporte que puede brindar la Universidad complementando las mediciones de PM_{10} en otros puntos de la ciudad permite un trabajo conjunto entre la academia y las instituciones gubernamentales, y es la base para avanzar en el entendimiento de los problemas de contaminación atmosférica de la ciudad.

1.3. METODOLOGÍA

El análisis de la concentración de PM_{10} en el aire ambiente se realizó en 5 puntos de la zona urbana de Manizales. Durante el estudio se seleccionaron tres puntos de monitoreo ubicados en el sector centro y oriente de la ciudad, que fueron complementados con la información suministrada por CORPOCALDAS proveniente de los dos puntos de monitoreo de PM_{10} propiedad de la Corporación Autónoma. Los equipos empleados, propiedad de la Universidad, fueron operados por el equipo de investigación. En general, la red de monitoreo de este estudio estuvo conformada por:

- Tres puntos para monitoreo de PM_{10} con equipos de alto volumen (Hi-Vol) marca Graseby Andersen, modelo 1200/VFC. Éstos son equipos volumétricos diseñados para mantener un flujo volumétrico de 1130 L/min mediante un dispositivo controlador de flujo (tubo Venturi). Uno de los equipos fue operado por personal de CORPOCALDAS (Estación Liceo) y los datos de concentración obtenidos en esta estación fueron suministrados por la entidad. Los otros dos equipos (Estaciones Palogrande y Nubia) fueron operados por el equipo de investigación y son propiedad de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.
- Un equipo automático de bajo volumen para monitoreo de PM_{10} Partisol-FRM modelo 2025, diseñado para realizar el intercambio automático de filtros (capacidad hasta 16 filtros) y mantener una velocidad de flujo volumétrico de 16.7 L/min. Este equipo fue operado por personal de CORPOCALDAS (Estación Gobernación). Los datos de concentración obtenidos en esta estación fueron suministrados por la entidad.
- Una estación para el monitoreo de PM_{10} en tiempo real (Estación Agustinos) utilizando un analizador de partículas DustTrak™ modelo 8520, equipo que posee tecnología de dispersión de luz para determinar la concentración de PM_{10} y puede mantener una velocidad de flujo volumétrico de 1.7 L/min. Este equipo es propiedad de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y fue operado por el equipo de investigación.

Además de la información de material particulado obtenida, se recopiló información meteorológica proveniente de las estaciones que hacen parte de la Red de Estaciones Meteorológicas IDEA-OMPAD, encargada del seguimiento de las principales variables meteorológicas en 14 estaciones ubicadas estratégicamente en el área urbana de la ciudad. La información de las variables precipitación, humedad relativa, temperatura ambiente, radiación solar, presión barométrica, velocidad y dirección del viento, fue obtenida de las estaciones con mayor cercanía a las estaciones de monitoreo de PM_{10} . Adicionalmente se utilizó la información meteorológica de la estación Liceo que es propiedad de CORPOCALDAS y no hace parte de la red IDEA-OMPAD. La Figura 1.5 muestra la ubicación de las estaciones de monitoreo sobre el área urbana de Manizales.

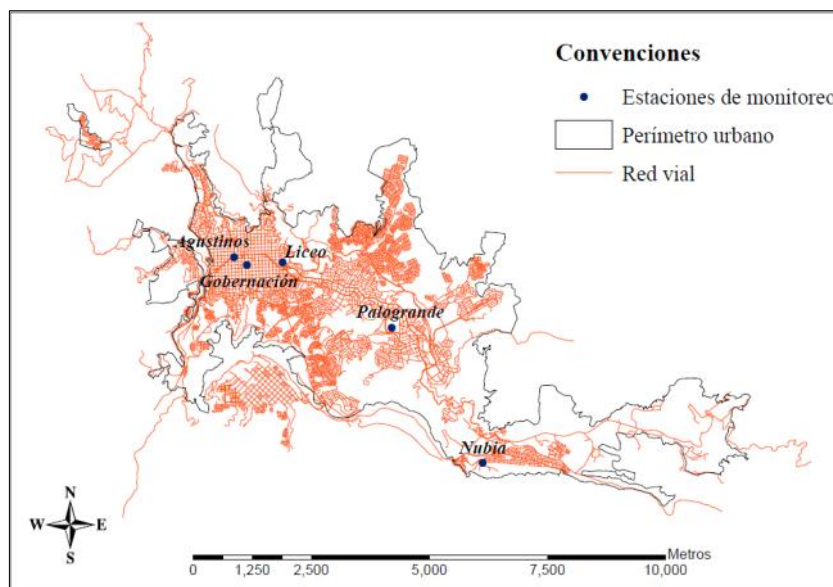




Figura 1.5. Estaciones de monitoreo de PM_{10} sobre el área urbana de Manizales.

La descripción de las estaciones de monitoreo se muestra en las Fichas de Campo 1 a 5. Las Fichas muestran datos básicos del sitio, variables monitoreadas, posibles fuentes de contaminación y registro fotográfico. Se muestran además las imágenes de las estaciones para captación de agua lluvia cuyo funcionamiento y análisis de datos se expondrá en el Capítulo 3.

Ficha de Campo 1. Monitoreo PM₁₀ y lluvia Estación Agustinos.

Punto 1: Agustinos (Sector centro)	Instalación: Octubre 20 de 2010
Ubicación	Variables monitoreadas: PM ₁₀ , lluvia (pH, iones predominantes)
Coordenadas geográficas N 05° 4' 11.64'' W 75° 31' 11.22''	
Coordenadas cartesianas origen Bogotá X = 840046.60 Y = 1052545.87	
Altura: 2155 msnm	
Observaciones	
<ul style="list-style-type: none"> - Estación operada por el equipo de investigación. - Para monitoreo de PM₁₀ se utilizó el analizador de partículas DustTrak™ modelo 8520. - Se realizó calibración del equipo DustTrak empleando un equipo de alto volumen. Este procedimiento fue llevado a cabo en la estación Liceo por sus condiciones similares en altitud y fuentes de contaminación. - Información meteorológica obtenida de la estación Ingeominas que hace parte de la red IDEA-OMPAD. - Influencia de tráfico vehicular alta. - Influencia de actividad industrial baja. - Estación ubicada en el límite occidental del centro de la ciudad. 	
Registro Fotográfico	
	
Montaje final equipo monitor DustTrak	Montaje estación para recolección de agua lluvia

Consideraciones sobre ubicación de la estación Agustinos:

La estación Agustinos se encuentra sobre la terraza del Centro Comercial Manizales ubicado en la carrera 19 No 18-55. Los equipos están a una altura aproximada de 18 metros sobre la vía adyacente (Ver Fotografía 1.1a). Hacia el occidente se encuentra la estructura más cercana (iglesia Los Agustinos) cuya altura es mayor respecto de la ubicación de la estación de monitoreo sobrepasándola alrededor de 6 metros sin tener en cuenta la torre central; las demás estructuras o edificios aledaños están por debajo de la altura de los equipos de monitoreo.

La principal fuente de contaminación sobre esta zona proviene de emisiones de fuentes móviles (transporte público y particular principalmente) que transitan por las vías aledañas como se observa en las Fotografías 1.1a-b. Uno de los factores críticos es la influencia de los vehículos que transitan por la avenida del Centro (Fotografía 1.1b), considerada una de las vías principales de la ciudad. A la altura de la iglesia hay un aumento en la pendiente de la vía que obliga a la mayoría de vehículos a hacer operaciones de frenado y arranque generando un aumento en las emisiones atmosféricas. Posiblemente la ubicación de la iglesia y su mayor altura respecto de la estación de monitoreo pueda tener influencia sobre emisiones más retiradas que provengan del occidente, actuando como barrera al flujo horizontal de contaminantes.





(a)



(b)

Fotografía 1.1. Panorámica de la estación Agustinos. (a) Vista general hacia el occidente. (b) Vista general hacia el oriente sobre la avenida del Centro.

Ficha de Campo 2. Monitoreo PM₁₀ Estación Gobernación.

Punto 2: Gobernación (Sector centro)	Instalación: A cargo de CORPOCALDAS
Ubicación	Variables monitoreadas: PM ₁₀ y PM _{2.5}
Coordenadas cartesianas origen Bogotá X = 840317.51 Y = 1052392.92	
Altura: 2159 msnm	
Observaciones	
<ul style="list-style-type: none"> - Estación operada por personal de CORPOCALDAS. Datos de PM₁₀ suministrados por la entidad. - El monitoreo de PM₁₀ se realiza utilizando un muestreador de aire secuencial (de bajo volumen) Partisol modelo 2025. - No tiene estación meteorológica cercana. Para esta estación no se realizó análisis de variables meteorológicas. - Influencia de tráfico vehicular media. - Influencia de actividad industrial baja. - Estación ubicada en el centro de la ciudad. - Los datos de PM_{2.5} no se tuvieron en cuenta en este estudio debido a que la base de datos es muy reciente y a la fecha hay poca información. 	
Registro Fotográfico	
	
Panorámica del sitio	Ubicación de los equipos de monitoreo



Consideraciones sobre ubicación de la estación Gobernación:

La estación Gobernación se encuentra sobre la terraza del edificio de la Licorera ubicado en la carrera 21 entre calles 22 y 23. El equipo está a una altura aproximada de 15 metros sobre la vía adyacente (Ver Fotografía 1.2). Hacia el occidente se encuentra la estructura más cercana (edificio de la Gobernación) cuya altura es menor respecto de la ubicación de la estación de monitoreo. Hacia el oriente (a aproximadamente 12 metros en la esquina opuesta sobre la Plaza de Bolívar) se encuentra una estructura que sobrepasa en altura la ubicación del equipo de monitoreo alrededor de 5 metros. Las demás estructuras o edificios aledaños están por debajo de la altura del equipo de monitoreo. La principal fuente de contaminación sobre esta zona proviene de emisiones de fuentes móviles (transporte particular principalmente) que transitan por las vías aledañas como se observa en la Fotografía 1.2. La mayor influencia proviene del tránsito de vehículos por la carrera 21.



Fotografía 1.2. Panorámica de la estación Gobernación. Vista general hacia el norte sobre la carrera 22.

Ficha de Campo 3. Monitoreo PM₁₀ y lluvia Estación Liceo.

<p>Punto 3: Liceo (Sector centro-Fundadores)</p>	<p>Instalación: PM₁₀ A cargo de CORPOCALDAS. Colector de lluvia: Octubre 1 de 2010</p>
<p>Ubicación Coordenadas geográficas N 5° 3' 58.9" W 75° 28' 30" Coordenadas cartesianas origen Bogotá X = 841073.26 Y = 1052438.10 Altura: 2156 msnm</p>	<p>Variables monitoreadas: PM₁₀, lluvia (pH, iones predominantes) y PST</p>
<p>Observaciones</p> <ul style="list-style-type: none"> - Equipo Hi-Vol para PM₁₀ manipulado por personal de CORPOCALDAS. Datos de PM₁₀ suministrados por la entidad. - Colector de lluvia operado por el equipo de investigación. - Estación meteorológica instalada en el sitio (operada por CORPOCALDAS). - Influencia de tráfico vehicular alta. - Influencia de actividad industrial baja. - Estación ubicada en el límite oriental del centro de la ciudad. - Los datos de PST no se tuvieron en cuenta en este estudio. 	
<p>Registro Fotográfico</p>	
 <p>Montaje equipo Hi-Vol para PM₁₀.</p>	 <p>Montaje estación para recolección de agua lluvia.</p>

Consideraciones sobre ubicación de la estación Liceo:

La estación Liceo se encuentra sobre la terraza del colegio Liceo Isabel La Católica ubicado en la carrera 22 No 32-21. Los equipos están a una altura aproximada de 15 metros sobre la vía adyacente conocida como avenida Santander (Ver Fotografía 1.3a). Hacia el oriente se encuentra la estructura más cercana (Centro de Convenciones Los Fundadores) cuya altura es menor respecto de la ubicación de la estación de monitoreo. Las demás estructuras o edificios aledaños están por debajo de la altura del equipo de monitoreo. La principal fuente de contaminación sobre esta zona proviene de emisiones de fuentes móviles (transporte público y particular principalmente) que transitan por las vías aledañas como se observa en las Fotografías 1.3a-b. Uno de los factores críticos es la influencia de los vehículos que transitan por la avenida Santander (Fotografía 1.3b), una de las vías principales de la ciudad. Esta zona se caracteriza por tener muy bajas variaciones en las pendientes de las vías, la obstrucción que generan los edificios cercanos al flujo horizontal de contaminantes es baja siendo el principal obstáculo el Centro de Convenciones Los Fundadores para las emisiones que provengan de puntos más retirados hacia el oriente, mientras que emisiones provenientes del occidente podrían tener un obstáculo en el colegio Isabel La Católica, dado su extenso tamaño.



(a)



Fotografía 1.3. Panorámica de la estación Liceo. (a) Vista general hacia el norte. (b) Vista general hacia el occidente sobre la avenida Santander.



(b)

Fotografía 1.3. Continuación. Panorámica de la estación Liceo. (a) Vista general hacia el norte. (b) Vista general hacia el occidente sobre la avenida Santander.

Ficha de Campo 4. Monitoreo PM₁₀ y lluvia Estación Palogrande.

Punto 4: Palogrande (Sector estadio)	Instalación: Agosto de 2009
Ubicación	Variables monitoreadas: PM ₁₀ , lluvia (pH, iones predominantes)
Coordenadas geográficas N 5° 3' 32.5" W 75° 29' 43.5"	
Coordenadas cartesianas origen Bogotá X = 843385.59 Y = 1051054.39	
Altura: 2166 msnm	
Observaciones	
<ul style="list-style-type: none"> - Monitoreo de PM₁₀ inició en septiembre de 2009. - Equipo Hi-Vol para PM₁₀ y colector de lluvia operados por el equipo de investigación. - Estación meteorológica instalada en el sitio (red IDEA-OMPAD). - Influencia de tráfico vehicular media-alta. - Influencia de actividad industrial nula. - Estación ubicada en la sede Palogrande de la Universidad Nacional Sede Manizales, parte superior del bloque H. 	
Registro Fotográfico	
	
Montaje equipo Hi-Vol para PM ₁₀ .	Montaje estación para recolección de agua lluvia.

Consideraciones sobre ubicación de la estación Palogrande:

La estación Palogrande se encuentra sobre el techo del bloque H de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales en el campus Palogrande (carrera 27 No. 64-60). Los equipos están a una altura aproximada de 15 metros sobre la vía adyacente (cra. 27. Ver Fotografía 1.4a). Las estructuras más cercanas corresponden a los diferentes bloques del campus Palogrande, de los cuales el bloque C (ubicado a una distancia aproximada de 10 metros del punto de monitoreo. Figura 1.4b) y el bloque D (ubicado a una distancia aproximada de 20 metros del punto de monitoreo), sobrepasan en altura al punto donde se encuentran los equipos, entre 4 y 8 metros respectivamente. Las demás edificaciones cercanas que corresponden a los bloques I, J y F del campus Palogrande, y las edificaciones de la Universidad de Caldas, ubicada cerca de la Universidad Nacional, se encuentran por debajo del nivel de la estación Palogrande. La principal fuente de contaminación sobre esta zona proviene de emisiones de fuentes móviles (transporte público y particular principalmente) que transitan por las vías aledañas, en las que se destaca la avenida Paralela (Ver Fotografía 1.4c), una de las vías principales de la ciudad, y la carrera 27 (Fotografía 1.4a) la cual es una vía secundaria. Esta zona se caracteriza por tener un aumento de pendiente pequeño en la avenida Paralela, a la altura del hall central –Bloque D del campus Palogrande, hacia el nororiente de la estación. De acuerdo con la ubicación de la estación de monitoreo, los edificios del campus Palogrande que se observan en la Fotografía 1.4c pueden ocasionar una barrera al flujo de contaminantes emitidos por los vehículos que transitan por la avenida paralela.



(a)





(b)



(c)

Fotografía 1.4. Panorámica de la estación Palogrande. (a) Vista general hacia el oriente desde la cra. 27. (b) Vista general hacia el occidente. (c) Vista general hacia el suroccidente desde la avenida Paralela.

Ficha de Campo 5. Monitoreo PM₁₀ y lluvia Estación Nubia.

Punto 5: Nubia (Sector Enea)	Instalación: Agosto de 2009
Ubicación	Variables monitoreadas: PM ₁₀ , lluvia (pH, iones predominantes)
Coordenadas geográficas N 5° 1' 57.3" W 75° 30' 49" Coordenadas cartesianas origen Bogotá X = 845310.97 Y = 1048189.78	
Altura: 2104 msnm	
Observaciones	
<ul style="list-style-type: none"> - Monitoreo de PM₁₀ inició en octubre de 2009. - Equipo Hi-Vol para PM₁₀ y colector de lluvia operados por el equipo de investigación. - Estación meteorológica instalada en el sitio (red IDEA-OMPAD). - Influencia de tráfico vehicular baja. - Influencia de actividad industrial media-alta. - Estación ubicada en la sede La Nubia de la Universidad Nacional Sede Manizales, parte superior del bloque Q 	
Registro Fotográfico	
	
Montaje equipo Hi-Vol para PM ₁₀ .	Montaje estación para recolección de agua lluvia.

Consideraciones sobre ubicación de la estación Nubia:

La estación Nubia se encuentra sobre el techo de las escaleras de acceso al bloque Q de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales en el campus La Nubia (ubicado en el km 9 vía al aeropuerto La Nubia). El equipo está a una altura aproximada de 11 metros el suelo, destacando que la vía adyacente se encuentra pocos metros por debajo del nivel de los equipos de monitoreo como se observa en la Fotografía 1.5a. Las estructuras más cercanas corresponden a los diferentes bloques del campus La Nubia, de los cuales el bloque P (contiguo al bloque Q) sobrepasa en altura al punto donde se encuentran los equipos, aproximadamente 1.5 metros (Ver Fotografía 1.5b). Las demás edificaciones cercanas, se encuentran por debajo del nivel de la estación Nubia. La principal fuente de contaminación sobre esta zona proviene de emisiones de fuentes industriales entre los que sobresalen dos parques industriales (Juanchito y Maltería) ubicados al oriente de la estación. En lo que respecta a fuentes móviles, existe una vía cercana de poco tránsito que conduce al aeropuerto de la ciudad (Fotografía 1.5a) y como influencia secundaria, por encontrarse retirada de la estación, las emisiones provenientes del barrio La Enea, ubicado al nororiente y la glorieta de San Marcel al norte donde confluyen vías de importancia como la vía Panamericana y su unión con la vía que conduce a Honda y Bogotá, un importante corredor vial necesario para el desarrollo económico de la ciudad.



(a)



(b)

Fotografía 1.5. Panorámica de la estación Nubia. (a) Vista general hacia el sur. (b) Vista general hacia el nororiente desde el campus La Nubia.

Influencia del tráfico y la industria sobre las estaciones de monitoreo:

Para determinar el grado de influencia vehicular sobre las estaciones de monitoreo se realizó la revisión del estudio de ruido ambiental desarrollado por CORPOCALDAS y ada & co Ltda. (2009) [26], en el cual se efectuaron conteos vehiculares durante dos días de monitoreo de ruido sobre diferentes sectores de la ciudad. En la Tabla 1.5 se muestra la cantidad de vehículos contabilizados en un período de 24 horas, para los dos puntos de conteo vehicular más cercanos a cada una de las estaciones de monitoreo. Agustinos: cll. 19 con cra. 19 y cra. 18 No. 22-18; Gobernación: cll. 22 en la Plaza de Bolívar y cra. 21 con cll. 24; Liceo: avenida cra. 19 No. 21-39 y cra. 22 con cll. 29 frente al Parque Caldas; Palogrande: cra. 27 Ed Posgrados-Bloque I y cra. 26 con cll. 61; Nubia: cll. 94 al frente de la portería del campus La Nubia y cra. 37 No. 36-27. Utilizando factores de equivalencia publicados por Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (2011) [27], se realizó la conversión de los vehículos contabilizados a automóviles diarios equivalentes (ADEs), multiplicando el número de vehículos según su clasificación (livianos, pesados, motos,

automóviles) por un factor de equivalencia específico. Para este trabajo se utilizó un factor igual a 0.33 para motos, 1 para automóviles, 2 para vehículos livianos y 2.7 para vehículos pesados. Los resultados presentados en la Tabla 1.5 muestran que cerca de la estación Agustinos transita un mayor número de vehículos en comparación con las demás estaciones. El flujo vehicular presenta un comportamiento en ADEs donde Agustinos > Liceo > Palogrande > Gobernación > Nubia. Esta distribución se muestra de manera esquemática en la Figura 1.6 donde se presentan los totales de ADEs para cada estación.

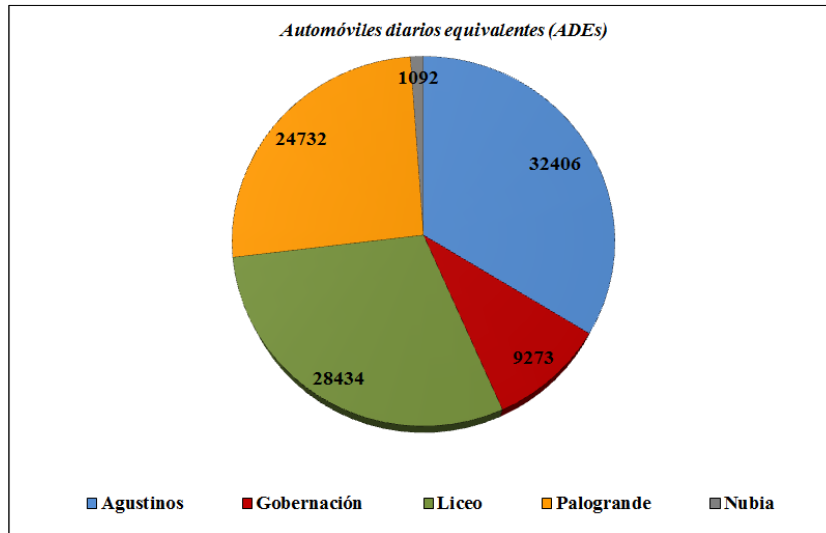


Figura 1.6. Variación del total de ADEs obtenido para cada estación.

Al analizar la cantidad de vehículos livianos, dentro de los cuales se encuentra el transporte público, Liceo presenta los mayores niveles para períodos diurno y nocturno, seguido de Agustinos. Nubia es la estación con los menores registros de ADEs indicando baja influencia de tráfico vehicular en su cercanía.

Tabla 1.5. Número total de vehículos que transitan cerca de las estaciones de monitoreo [26].

Tipo de vehículo	Vehículos totales				
	Período diurno / Período nocturno				
	Agustinos	Gobernación	Liceo	Palogrande	Nubia
Automóviles	17673 / 3451	6996 / 421	13465 / 2978	14455 / 2574	638 / 131
Livianos	4138 / 554	2976 / 103	4150 / 607	2877 / 200	61 / 1
Pesados	43 / 14	0 / 0	11 / 4	1 / 0	4 / 0
Motos	4902 / 716	2268 / 50	5190 / 837	4233 / 465	502 / 78
ADEs	27574 / 4832	8951 / 322	23874 / 4560	21606 / 3126	935 / 157

Período diurno: entre las 07:00 y las 20:00 horas.

Período nocturno: entre las 21:00 y las 06:00 horas.

ADEs: Automóviles diarios equivalentes.

La distribución horaria del flujo vehicular en ADEs se presenta en la Figura 1.7. Todas las estaciones muestran un aumento en el número de vehículos entre las 10:00 y las 19:00 horas. Durante este rango de tiempo las estaciones Agustinos y Liceo muestran un leve aumento en el flujo vehicular entre las 17:00 y 18:00 horas en comparación con los niveles de la mañana,

comportamiento que no se presenta en las demás estaciones. Alrededor de las 13:00 horas se observa un descenso en el flujo vehicular que coincide con el receso de actividades de la mayoría de la población manizaleña, comportamiento que es más marcado en la estación Gobernación. En Liceo se presenta un aumento considerable de ADEs a las 06:00 horas, este incremento no se observa en las demás estaciones.

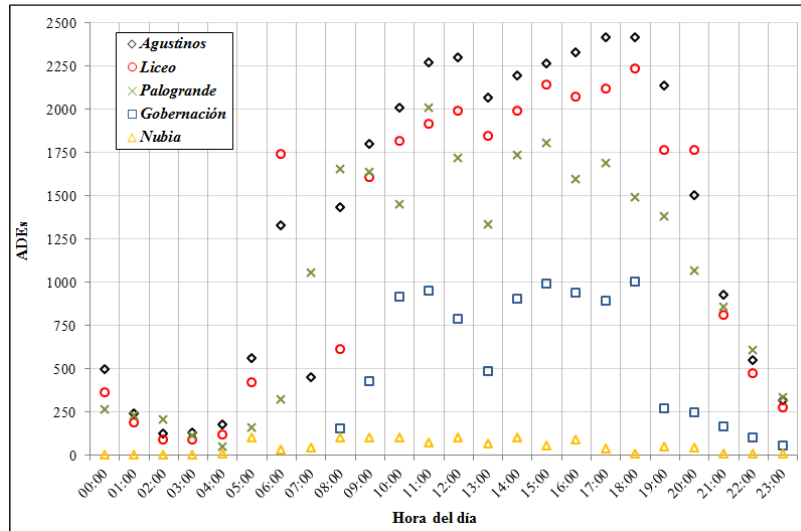


Figura 1.7. Distribución horaria de vehículos (ADEs) que transitan cerca de las estaciones de monitoreo.

Otro aspecto importante respecto de la influencia de las emisiones de fuentes móviles en el área urbana de Manizales es el aumento en el número de vehículos que ha presentado la ciudad durante los últimos años, principalmente el incremento en el número de vehículos particulares (automóviles), motocicletas y buses. En la Figura 1.8 se muestra la tendencia de aumento de automóviles, motocicletas y buses entre 2004 y 2010 en el área urbana de Manizales. Se observa claramente el incremento en el parque automotor durante los últimos años.

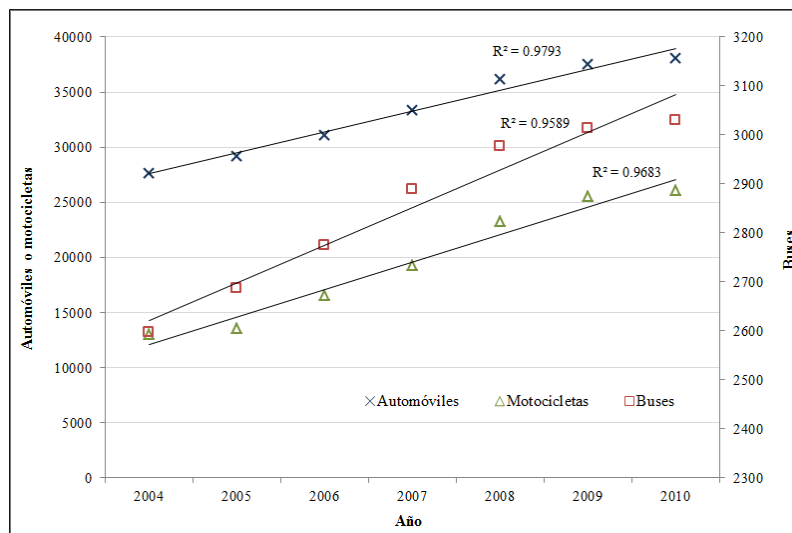


Figura 1.8. Tendencia de aumento en el número de automóviles, motocicletas y buses en el área urbana de Manizales. Datos tomados del Plan de Movilidad de Manizales elaborado por Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, 2011 [27].

En cuanto a las emisiones industriales, para las estaciones Agustinos y Gobernación la influencia más cercana proviene del sector de la galería con industria dedicada al tostado del café principalmente, ubicada a aproximadamente 6 cuadras al nororiente de Agustinos y 5 cuadras al norte de Gobernación, sin embargo esta zona es reconocida por su actividad comercial, siendo la actividad industrial baja y con poca influencia sobre dichas estaciones. Liceo también tiene influencia baja de la actividad industrial de galería ubicada a aproximadamente 10 cuadras al noroccidente de la estación. Al norte de Liceo se encuentra una fuente fija de importancia como lo es el incinerador de residuos sólidos ubicado en el relleno sanitario La Esmeralda (EMAS). A pesar que éste se encuentra retirado de la estación, al comparar todas las estaciones de monitoreo, Liceo es la más cercana al incinerador de residuos sólidos. En el caso de la estación Palogrande, no se presenta influencia cercana de industrias.

La estación con mayor influencia industrial es Nubia por su cercanía a la zona industrial más importante de la ciudad ubicada al oriente de la estación. En esta zona industrial se encuentran los parques industriales de Maltería, Manizales y David Uribe, además de la zona industrial Juanchito y empresas asiladas que no hacen parte de los grupos industriales mencionados. Se destacan la industria de alimentos, industria de hierro y acero, producción y comercialización de herramientas, fabricación de artículos de hormigón, cemento y yeso, venta de combustibles y aceites, industria de fabricación de formas plásticas entre otras [28]. A pesar que la estación Nubia no está en la inmediata cercanía de los complejos industriales del oriente de la ciudad, puede estar influenciada por las emisiones provenientes de este sector por acción de los vientos provenientes del suroriente y oriente. Valores de emisión de contaminantes atmosféricos de algunas empresas ubicadas en la zona urbana de Manizales se muestran en la Tabla 1.6. Esta información fue obtenida de la base de datos de CORPOCALDAS y del estudio de Muñoz (2007) [29] y corresponde a valores obtenidos hasta el año 2005.

Tabla 1.6. Emisiones anuales de algunas empresas de importancia para Manizales en el área urbana [29]

Empresa	Ubicación	Emisiones (kg/año)				
		TSP	CO	CO ₂	NO _x	SO ₂
Foodex S.A.	Empresa asilada. – Oriente de la ciudad	53421	11184	5367309		45525
Pulverizar S.A.	Zona industrial Juanchito – Oriente de la ciudad	2340				
Súper de alimentos S.A.	Empresa asilada. – Oriente de la ciudad	12045	734			21097
Colombit S.A.	Zona industrial Juanchito – Oriente de la ciudad	6911		1243774	29025	
Top-Tec S.A.	Parque industrial David Uribe – Oriente de la ciudad	1338	1651740		1380	4440
EMAS	Límites con el perímetro urbano al norte de Manizales	2532	1025	1449677	714	1956

1.3.1. DETERMINACIÓN DE PM₁₀

Monitoreo con equipos de alto volumen

Para la realización del monitoreo de PM₁₀ utilizando equipos Hi-Vol se siguieron los procedimientos descritos en el método 40 de la EPA [30]. La Figura 1.9 resume los pasos básicos del monitoreo. Para las estaciones Liceo, Palogrande, Nubia y Gobernación, el análisis de los

niveles de PM_{10} en aire ambiente se realizó para el período comprendido entre los meses de enero de 2010 y abril de 2011.

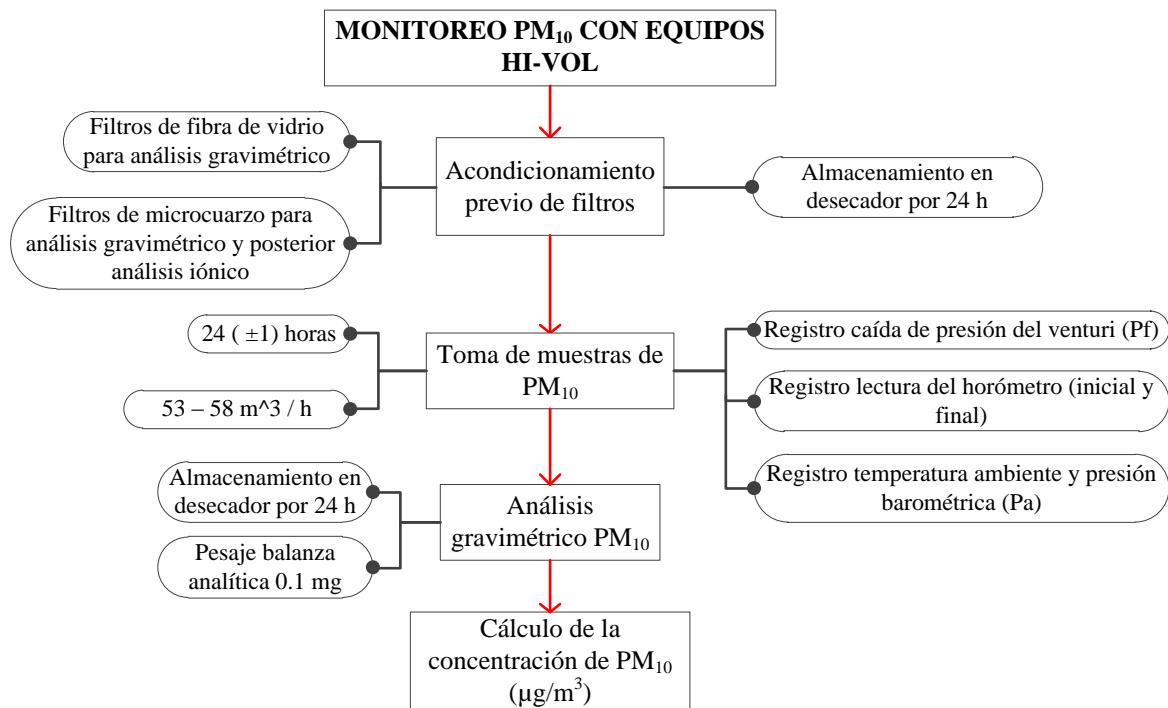


Figura 1.9. Diagrama de flujo monitoreo de PM_{10} con equipos Hi-Vol.

Para hallar la concentración de PM_{10} a condiciones de referencia ($25^{\circ}C$ y 760 mm Hg), se debe calcular el caudal real monitoreado (Q_a) con base en la relación de presiones P_f (presión diferencial del filtro) y P_a (presión barométrica en el lugar de monitoreo) según la ecuación 1.2; además de la temperatura ambiente promedio (T_a) durante el monitoreo y la carta de flujo específica para cada equipo.

$$\frac{P_0}{P_a} = 1 - (P_f/P_a) \quad (1.2)$$

Posteriormente se calcula el caudal a condiciones estándar (Q_{std}) teniendo en cuenta la corrección con las condiciones de referencia (T_{std} y P_{std}).

$$Q_{std} = Q_a \left(\frac{P_a}{P_{std}} \right) \left(\frac{T_{std}}{273+T_a} \right) \quad (1.3)$$

El volumen de aire muestreado a condiciones estándar (V_{std}) se calcula con base al tiempo de monitoreo (t) según las lecturas inicial y final del horómetro en el equipo (ecuación 1.4). Finalmente se determina la concentración de partículas ($C_{PM_{10}}$) en $\mu g m^{-3}$ (a condiciones estándar) teniendo en cuenta el peso inicial del filtro (W_i) y peso final del filtro (W_f), según la ecuación 1.5.

$$V_{std} = Q_{std} * t \quad (1.4)$$

$$C_{PM_{10}} = 10^6 * (W_f - W_i)/V_{std} \quad (1.5)$$

Monitoreo con equipo analizador de partículas DustTrak

El equipo analizador DustTrak™ modelo 8520 cuenta con una bomba de succión de aire a una velocidad de 1.4 a 2.4 L/min. A diferencia del Hi-Vol este posee tecnología de dispersión de luz para determinar la concentración en tiempo real de PM_{10} reportando datos en $mg\ m^{-3}$. Los circuitos de detección convierten la luz en un voltaje. Este voltaje es proporcional a la cantidad de luz dispersa que es, en parte, proporcional a la concentración en masa del aire muestreado. El voltaje es leído por el procesador y se multiplica por una constante de calibración interna para obtener la concentración de PM_{10} [31]. La constante de calibración se determinó con base en los reportes del equipo Hi-Vol para monitoreo de PM_{10} ubicado en la estación Liceo, obteniéndose una constante de 1.38 que se utilizó para el monitoreo en la estación Agustinos. Se empleó la estación Liceo para la calibración debido a la similitud en altura de los equipos entre las dos estaciones (Agustinos y Liceo) y las fuentes de contaminación similares que se caracterizan por un alto tráfico vehicular. A pesar de haber calibrado el equipo con base en los registros de una estación con condiciones similares en altura y emisiones cercanas, existe un riesgo en la exactitud del procedimiento realizado ya que lo ideal sería realizar la calibración en el sitio donde se ubicará permanentemente el equipo monitor de aerosoles, o sea la estación Agustinos. Sin embargo, la dificultad logística en el traslado e instalación del equipo de monitoreo Hi-Vol hizo necesario realizar el procedimiento con base en los registros de la estación Liceo.

La importancia de este equipo está en analizar la variación en la concentración de PM_{10} durante el día de monitoreo con el fin de determinar períodos de concentración crítica en el sector del centro de la ciudad. El monitoreo con el analizador de partículas se realizó durante los meses de octubre de 2010 y abril de 2011, por períodos de 24 horas tomando datos de concentración de partículas cada 30 minutos. Para obtener el valor de concentración durante el día de monitoreo se realizó el promedio aritmético de los datos registrados.

Es importante destacar que este equipo tiene un carácter investigativo y permite evaluar tendencias hora a hora. Se debe aclarar que este equipo no está certificado por la EPA para el reporte de concentraciones medias diarias, por lo que los datos obtenidos no pueden ser incluidos dentro de los reportes de la red de calidad del aire de la ciudad, sin embargo, los valores de concentración que reporta el equipo son un indicativo del nivel de contaminación que puede estar experimentándose en el lugar de monitoreo y sirven como base para la implementación de un equipo certificado por la EPA (ej. Hi-Vol).

1.4. RESULTADOS

Para mostrar los resultados del monitoreo de PM_{10} en la zona urbana de Manizales y la influencia de variables meteorológicas, se elaboró un manuscrito que está en proceso de revisión y será sometido a la revista internacional *Atmospheric Environment*. Se debe aclarar además que los datos de concentración de PM_{10} obtenidos en cada estación de monitoreo se analizaron inicialmente mediante la prueba estadística de Grubbs, conocida también como la prueba de desviación estudentizada extrema, con el fin de determinar posibles valores atípicos de concentración en cada una de las estaciones de monitoreo y no utilizarlos en el análisis propuesto.

STUDY OF PM₁₀ LEVELS IN A MID-SIZED ANDEAN CITY: INFLUENCE OF METEOROLOGICAL VARIABLES

C.M. González^a, J Cortes^a, B.H. Aristizábal^a

^aUniversidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Hydraulic Engineering and Environmental Research Group, Cra 27 64-60, Bloque H Palogrande, Manizales, Colombia

Manuscrito en revisión para ser sometido a la revista: Atmospheric Environment

Abstract

In order to analyze airborne PM₁₀ levels and the influence of main meteorological variables, particulate matter less than 10 µm (PM₁₀) was monitored in five points of the urban zone of the Andean city of Manizales, Colombia, during January, 2010 to April, 2011. Higher levels of PM₁₀ were found in the downtown of the city with values in a range of 22 µg m⁻³ - 67 µg m⁻³ and mean concentration of 43 µg m⁻³. The influence of public transportation and automobiles, which uses diesel and gasoline as principal fuels, was recognized as the main source of particulate matter emissions. Other zones of the city with lower influence of mobile sources, showed daily mean values of PM₁₀ ranged from 24 µg m⁻³ to 26 µg m⁻³. Simple regression analysis between PM₁₀ and meteorological variables (total precipitation, temperature, atmospheric pressure, relative humidity, solar radiation and wind velocity) showed that precipitation (average $r = -0.38$), relative humidity ($r = -0.48$) and temperature ($r = 0.38$) exerted higher influence over levels of PM₁₀ in the city. Higher levels of PM₁₀ were found during dry periods than those observed in wet periods, suggesting the influence of scavenging processes by rain. At one point of the city real-time PM₁₀ concentrations were collected and two periods of critical concentration of PM₁₀ were obtained during early morning and early evening.

Keywords: PM₁₀, meteorological variables, scavenging, mid-sized Andean cities.

1. Introduction

In order to manage the public health hazard of the smallest particles in the ambient air of tropical mountain cities, it is necessary to understand meteorology and the overall fate and transport for this high altitude environment. Researchers have found that PM₁₀ in ambient air is strongly influenced by meteorological conditions and altitude (Gomiscek et al., 2004; Akyuss et al., 2009). Identifying the fate and transport of PM₁₀ in tropical mountain cities will contribute to a growing body of knowledge that is being developed throughout different areas of the world (Tsitouridou et al., 2003; Harrison et al., 2004; Pataud et al., 2010; Aristizábal et al., 2011).

Greater amounts of PM₁₀ can form when vehicular combustion is incomplete, and this can be intensified by the lower oxygen pressures that occur with altitude (Lewtas, 2007). Other factors like composition and mass of particulate matter are also influenced by the levels of sulfur in fuel (Zhang et al., 2009).

Particulate matter is a mixture of solid and liquid droplets resulting from direct emissions and/or atmospheric reactions of emitted pollutants by various sources (US EPA, 2009). These particles arise from natural and anthropogenic sources, such as windborne dust, sea-spray, volcanic emissions, vehicular fuel combustion, and industrial emission processes (Seinfeld and Pandis, 2006).

Larger PM₁₀ is normally filtered in the upper respiratory tract by nasal hairs, cilia and mucus membranes. However, these structures often do not filter smaller PM₁₀ that can enter deep into the

lungs interfering with gas exchange sites or alveoli, causing serious health problems (Crystal, 2001; Dominici et al., 2006; Peng et al., 2008). These types of particles have been linked with illnesses and deaths from heart or lung disease, which include heart failure and coronary artery disease, asthma and chronic obstructive pulmonary disease (Donalson and MacNee, 2001; WHO, 2003, 2006; US EPA, 2009). In that sense, the majority of epidemiological studies have used PM₁₀ as the exposure indicator (WHO, 2006).

The World Health Organization (WHO) has recommended reference limit values of PM₁₀ for annual mean concentrations of 20 µg m⁻³ and 24 h concentrations of 50 µg m⁻³. Current limit values in Colombia for annual and 24 h means are at least twice WHO limit values, 50 µg m⁻³ and 100 µg m⁻³, respectively (Resolution 610, 2010), and for the next years Colombian government may adopt the WHO reference values.

Exposure to PM₁₀ is influenced by various meteorological factors including precipitation, wind velocity, pressure, relative humidity, temperature and solar radiation. The scavenging of PM₁₀ by precipitation can result in decreased PM₁₀ concentrations (Loosmore et al., 2004). Higher wind velocities can disperse and lower PM₁₀ concentrations (Akyuz et al., 2009). Lower pressure oxygen can produce high PM₁₀ level from incomplete combustion (Lewtas, 2007). Higher relative humidity can remove atmospheric particles and has influence on diminish the amount of re-suspended soil dust due to the increase of soil humidity (Akyuz et al., 2009). Temperature is associated with thermic inversion episodes and relationship of wind velocity and solar radiation determines atmospheric stability in the troposphere (Seinfeld and Pandis, 2006; Zoras et al., 2006).

Production, fate and transport of PM₁₀ are important especially in Manizales because of its geography, altitude and urban development. Manizales is a city located on the western slopes of the central range of the Andes (2150 m MSL) in the Colombian department of Caldas. The urban zone is surrounded by steep slopes; as a consequence, the area available for development is limited showing relatively high urban density. Moreover, environment pollution studies in Manizales are justified due to identification of some sources of PM₁₀ that impact the air quality of the city. One of them are vehicular emissions, in a city with high vehicular ownership in Colombia (130 vehicles per 1000 inhabitants) and the use of fuels with considerable sulfur content, 300 ppm – 500 ppm. Manizales altitude has direct influence in combustion efficiency of diesel fuels due to the low oxygen pressure on the air. Industrial activity, leading thermal processing of wastes, metal recycling and foods, also contributes to pollution in the city. As well as, 27 km southeast of the city, there is influence from an active volcano (Nevado del Ruiz), a natural source of reduced and oxidized forms of sulfur, nitrogen and particles. Records of air pollution monitoring in Manizales have been limited to Total Suspended Particles (TSP), monitored in three points of the city, and more recently PM₁₀ have been monitored continuously, since 2000 (Velasco, 2006). The aim of this study is to analyze the levels of PM₁₀ at five different points of the urban zone. Spatial distribution of PM₁₀ concentrations at four points of the city is analyzed using ArcGis software and hourly variation of PM₁₀ is evaluated at one station. As well as, the influence of meteorological variables on PM₁₀ levels is studied using the information of meteorological stations network of Manizales.

2. Materials and methods

2.1. Sampling and meteorological data

Five stations were chosen in Manizales to evaluate airborne PM₁₀ concentrations during January 2010 to April 2011. Three stations located at downtown of the city and the others located at southeast of this downtown area. Daily mean PM₁₀ levels were compared at four stations of the city: Sampling station 1 was labeled as Gobernación (G), located at downtown and surrounded by

vehicular traffic and little industrial activity. Sampling station 2 was labeled as Liceo (L), also located in a downtown area, near Gobernación, and surrounded by high vehicular traffic and again little industrial activity. This zone is characterized by high density in public transportation, with diesel and gasoline combustion as the principal source of emission.

Sampling station 3 was labeled as Palogrande (P), located in a central zone of the city. This zone is influenced by one of the most important avenues connecting Palogrande with downtown Manizales to the northwest. Cars fueled with gasoline and public transportation fueled with diesel are the principal air pollution sources. The sampling station 4 was labeled as Nubia (N), located in the southern zone of the city, with less proximity to major transport corridors in its immediate vicinity. Comparing the four monitoring stations, Nubia is closest to the industrial area and Nevado del Ruiz volcano.

In a fifth station labeled as Agustinos (A), a real-time PM_{10} analyzer was implemented in order to determine peak hours of pollution. This station is located at downtown and forming the northwest boundary of the city. This zone is characterized by the surrounding traffic emissions of public transportation and has little influence of industrial activity. Daily mean PM_{10} values obtained in this station were not spatially distributed with other stations due to the use of a different aerosol monitor.

In Liceo, Gobernación, Palogrande and Nubia, samples were collected during January, 2010 to April, 2011. 24 h - PM_{10} samples were collected during sampling campaign on quartz-fiber and glass-fiber filters using Hi-Vol Sampler (HVS) in Liceo, Palogrande and Nubia, and a sequential air sampler Partisol-FRM model 2025 in Gobernación. Samples were collected from a height of about 10 m above ground level. Information of PM_{10} concentrations in Liceo and Gobernación was supplied by Regional Environmental Authority (CORPOCALDAS). In HVS, between 1280 m^3 and 1400 m^3 of air mass was collected during 24 h at a sampling flow rate of 53 $m^3 h^{-1}$ – 58 $m^3 h^{-1}$. The filters were weighed before and after sampling (pre-desiccated) in an analytical balance with a precision of 0.1 mg. The PM_{10} concentrations have been performed following US EPA -40 Method (US EPA, 1987) and expressed in $\mu g m^{-3}$.

In Agustinos a DustTrak™ Aerosol Monitor model 8520 was used. The equipment was set up to analyze PM_{10} concentrations in air each 30 seconds during 24 h. 35 daily samples were collected during October, 2010 and April, 2011.

In order to analyze the relationship between meteorological variables and PM_{10} levels, meteorological data (total precipitation, temperature, atmospheric pressure, relative humidity, solar radiation and wind velocity) were collected from three stations located in the immediate vicinity of HVS in Liceo, Palogrande and Nubia. In this sense only these stations were used to analyze the relationships of meteorology and PM_{10} . In general, Manizales typically has low wind velocity and bi-directional daily wind pattern. This background information is important because low wind velocity limits horizontal dispersion of contaminants and diurnal flow patterns direct contaminants towards populated areas. Diurnal pattern of air movement - heating and rising during the day, cooling and falling during the night - is important for transport of sulfur gas emissions from Nevado del Ruiz volcano.

2.2. Statistical analysis

Pearson coefficients were used to correlate PM_{10} and meteorological variables using simple regression model. ANOVA was applied to determine the confidence levels between these variables. Low significant difference (LSD) Fisher test was used to estimate differences between mean concentrations of PM_{10} for wet versus dry periods.

3. Results and discussion

3.1. Monthly PM_{10} analysis and spatial distribution

Liceo was characterized by higher values of PM_{10} in a range of $22 \mu\text{g m}^{-3}$ – $67 \mu\text{g m}^{-3}$ with a mean of $43 \mu\text{g m}^{-3}$. Table 1 shows main statistic values obtained at Gobernación, Liceo, Palogrande and Nubia. There was a higher difference among values obtained in Liceo with respect to other stations. This behavior is possibly associated with high urban traffic around the downtown, especially near Liceo, where high density in public transportation with diesel and gasoline combustion is the principal source of emissions (Velasco, 2006; Aristizábal et al., 2011). On the other hand, similar PM_{10} levels were obtained in Palogrande (mean $PM_{10} = 25 \mu\text{g m}^{-3}$), Nubia ($26 \mu\text{g m}^{-3}$) and Gobernación ($24 \mu\text{g m}^{-3}$).

Table 1. Summary of PM_{10} results.

	PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
	Gobernación	Liceo	Palogrande	Nubia
Mean	24	43	25	26
Min	7	22	10	12
Max	47	67	41	45
Std	8	9	6	8

Seasonal variation of PM_{10} showed relatively uniform levels for Liceo, Palogrande and Nubia (Figure 1). Gobernación decreased over time when comparing the first months of 2010 and the period of June, 2010 and November, 2010. The reduction of PM_{10} in Gobernación could be attributed to public transportation restriction imposed by the Mayor of the city around June. This pattern suggests that contributions of mobile sources in downtown of the city are relevant and define levels of PM_{10} . Concentrations of PM_{10} never reach the Colombian 24 h guideline value of $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Comparing Colombian annual limit (Figure 1), only Liceo exceeded the guideline of $50 \mu\text{g m}^{-3}$ during January, 2010 and February, 2010. The other months Liceo showed concentrations around $40 \mu\text{g m}^{-3}$. However, if WHO annual limit is compared, all stations in Manizales exceeded WHO mean annual limit of $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

Other cities in Colombia have reported high PM_{10} concentrations, associated with the density and extent of traffic and the relatively high sulfur content of fuels. For example, Echeverri and Maya (2008) reported values of PM_{10} in Medellín Colombia, – located at center of the country with 2,250,000 inhabitants – ranged from $31 \mu\text{g m}^{-3}$ to $65 \mu\text{g m}^{-3}$. Liceo exhibited similar patterns of Medellín, indicating that pollution presented at this zone of the city were comparable to big cities of Colombia. However, mean PM_{10} concentration obtained in Liceo never reach the higher concentrations of PM_{10} reported by Franco et al. (2009) in Bogotá, Colombia – the Capital of the country with 7,400,000 inhabitants – with values ranged from $55 \mu\text{g m}^{-3}$ to $91 \mu\text{g m}^{-3}$. On the other hand, Palogrande, Nubia and Gobernación exhibited similar patterns to those reported by Gomiscek et al. (2004), in Vienna, Austria, with average values of PM_{10} in a range of $26 \mu\text{g m}^{-3}$ – $31 \mu\text{g m}^{-3}$, and higher patterns to those reported by Vardoulakis and Kassomenos (2008) in Birmingham, UK, with mean PM_{10} concentrations in a range of $15 \mu\text{g m}^{-3}$ and $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Even though these values corresponded to urban sites, PM_{10} concentrations were not in the range of larger metropolitan areas in Colombia.

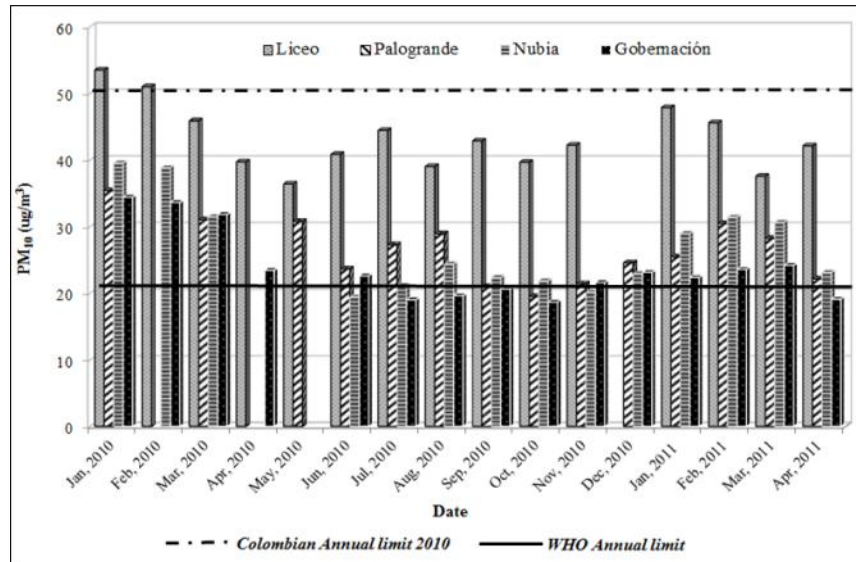


Figure 1. Monthly average variation of PM₁₀.

Spatial distribution of PM₁₀ over urban area of Manizales is showed in Figure 2. These results were calculated using ArcGis software and IDW (Inverse Distance Weighting) method to interpolate mean values of each station. Highest concentrations of PM₁₀ were observed in Liceo station showing a relationship with the density of road network in the city. Due to the lower influence of vehicular emissions around Nubia, other possible sources could influence levels of PM₁₀ obtained, such as industrial activity at east of the city and/or emissions of particulates from Nevado del Ruiz volcano.

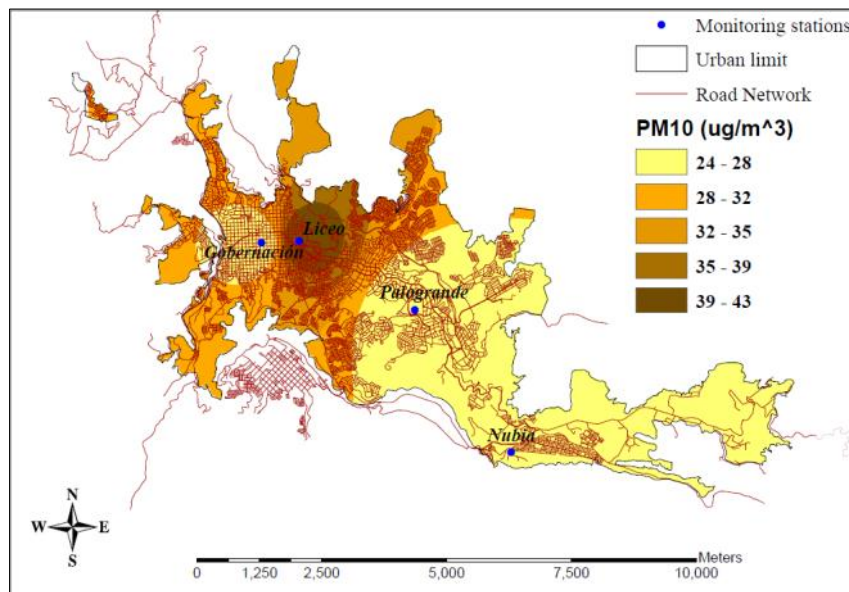


Figure 2. Spatial distribution of PM₁₀ in Manizales.

3.2. PM_{10} levels and meteorological variables

Sampling period was characterized by high precipitation with higher values at Liceo (876 mm) than those reported in Palogrande (550 mm) and Nubia (317 mm). Differences in precipitation showed the spatial variability of meteorology in the city, in spite of the small urban area (54 km²). Table 2 shows general information of meteorological variables collected in Liceo, Palogrande and Nubia. Using information of solar radiation and wind velocity, atmospheric stability was defined for Manizales. Turner's stability categories were used to define stability classes in the city (Zoras et al., 2006). This stability classification is based on Pasquill stability classes and it relates the incoming radiation index, I (calculated with solar radiation information), and surface wind speed (Zoras et al., 2006). Manizales exhibited solar radiation index equal to 1 in Liceo and Palogrande (Incoming radiation $\leq 350 \text{ W m}^{-2}$) and equal to 2 in Nubia ($350 \text{ W m}^{-2} \leq \text{Incoming radiation} \leq 525 \text{ W m}^{-2}$). With these indexes and values of wind velocity which not exceed 0.8 m s^{-1} , Manizales exhibited stability class C (slightly unstable) in Liceo and Palogrande, and class B (moderately unstable) in Nubia. Lower value of solar radiation in Liceo with respect to other stations could be another factor to explain higher levels of PM_{10} around this zone, due to increments of stability and reducing vertical dispersion of pollutants. Differences in stability could be explained taking into account the marked climate variability in the city and changed topography, in spite of its reduced area. According to Cortés (2010), Manizales exhibits different zones with different behavior in terms of rain homogenous variability. The climate distinction proposed by Cortés (2010) in Manizales, indicated that each monitoring station proposed in this study were located in zones with dissimilar behavior of meteorological variables like precipitation, thus differences in solar radiation.

Table 2. Meteorological variables at three monitoring stations.

Station		Air Temperature (°C)	Wind velocity (m s ⁻¹)	Atmospheric pressure (mm Hg)	Relative humidity (%)	Total precipitation (mm)	Solar radiation (W m ⁻²)
Liceo	Mean	17	0.9	587	83	876 ^a	296
	Min	14	0.3	585	60	0	98
	Max	21	1.7	589	97	123	516
Palogrande	Mean	17	1	592	89	550 ^a	341
	Min	15	0	590	64	0	115
	Max	20	2	597	98	52	591
Nubia	Mean	16	1	601	88	317 ^a	354
	Min	14	0	599	72	0	128
	Max	18	1	603	100	29	609

^aTotal precipitation

According to the analysis of Pearson coefficients, precipitation, relative humidity and temperature exerted the higher influence over levels of PM_{10} in the city. Table 3 shows Pearson coefficients obtained between daily PM_{10} values and daily meteorological variables. PM_{10} values exhibited significant negative correlation with relative humidity at all stations (Nubia: $r = -0.69$; Palogrande: $r = -0.39$ and Liceo: $r = -0.38$), this pattern suggests that high humidity enables PM_{10} removal perhaps by the increment of precipitation occurrence accompanied by in-cloud scavenging, which results in low concentrations of aerosol concentrations (Elminir, 2005). Correlations observed between precipitation and PM_{10} at Palogrande ($r = -0.44$), Nubia ($r = -0.39$) and Liceo ($r = -0.3$) suggest reduction in PM_{10} concentrations due to scavenging effects that can remove pollutants from the atmosphere (Seinfeld and Pandis, 2006). On the other hand, positive correlations between

Temperature and PM_{10} at Nubia (0.46), Liceo (0.37) and Palogrande (0.31) suggest high PM_{10} concentrations during warm days, possibly related with the enhanced photochemical activity in days with high solar intensity, and the formation of secondary particulate matter (Chaloulakou et al., 2003).

Table 3. Pearson coefficients obtained for PM_{10} and meteorological variables.

	Liceo	Palogrande	Nubia	Overall value
Total precipitation (mm)	-0.30**	-0.44**	-0.39**	-0.38
Relative humidity (%)	-0.38**	-0.39**	-0.69**	-0.48
Air Temperature (°C)	0.37**	0.31**	0.46**	0.38
Atmospheric pressure (mm Hg)	-0.25*	0.22	-0.29*	-0.11
Wind velocity (m s⁻¹)	0.13	0.25*	0.27*	0.22
Solar radiation (W m⁻²)	0.08	0.04	0.44**	0.19

*Values statistically significant at $P < 0.05$

** Values statistically significant at $P < 0.01$

Study of precipitation effects was complemented with analysis of PM_{10} levels during dry periods (little to no rain, < 1 mm per day) versus wet 24 hour periods (rains > 2.5 mm per day). There was a significant difference at each station between the two mean values with a confidence level of 95%. - calculated with LSD Fisher test. Higher mean value of PM_{10} for dry periods at all stations with respect to mean value in wet periods confirmed the scavenging process by rain in Manizales. Differences between dry and wet periods showed higher percentage of reduction of PM_{10} levels during wet periods at Nubia station (28%), in comparison with Palogrande (23%) and Liceo (10%).

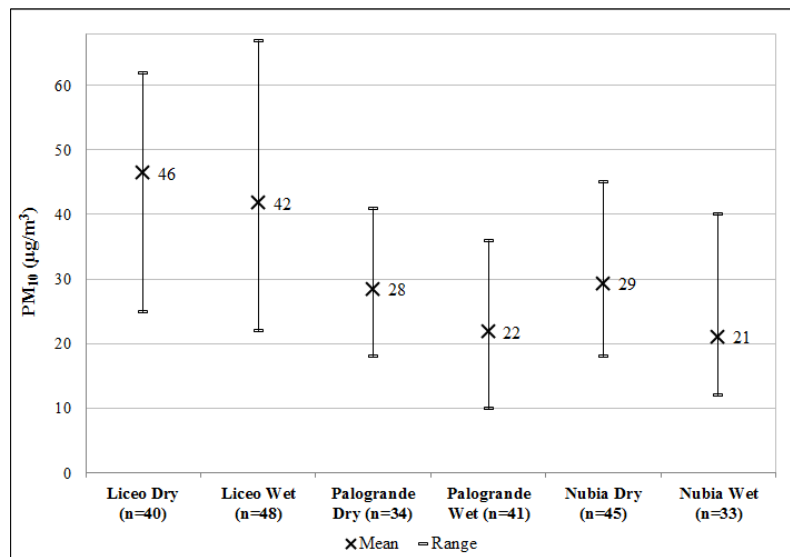
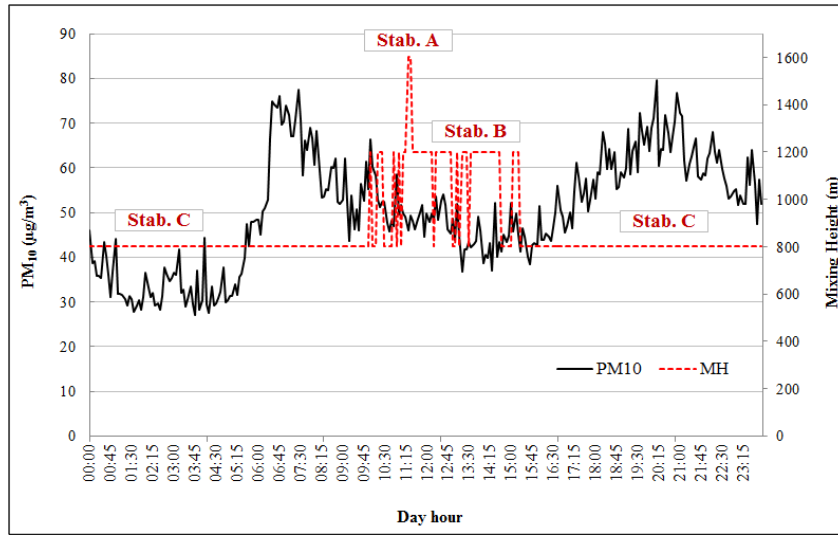


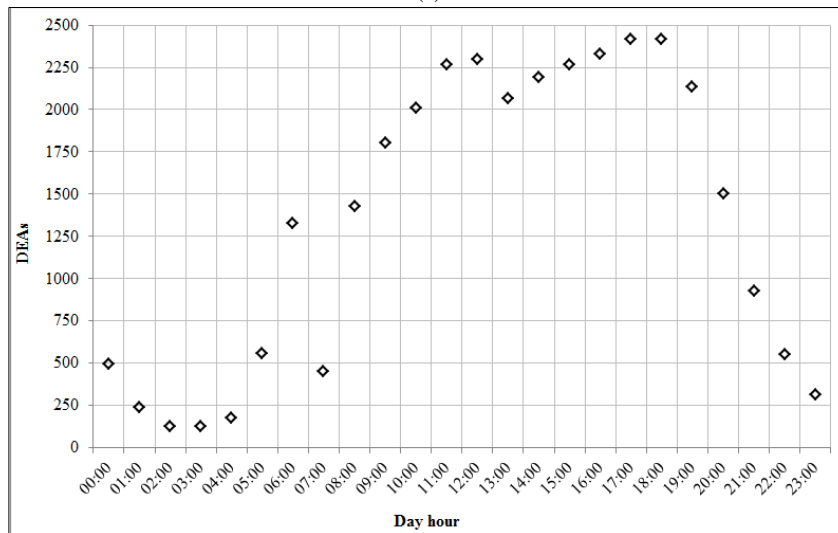
Figure 3. Comparison of average PM_{10} during dry and wet periods.

3.3. Real-time PM_{10} analysis.

Hourly average values of PM_{10} during sampling period are shown in Figure 4a. Two diurnal critical periods of PM_{10} pollution were characteristic in downtown of the city: early morning and early evening. Levels of PM_{10} during midday were lower than the critical periods defined, in spite of the increments of vehicular traffic around Agustinos in terms of daily equivalent automobiles (DEAs) (Figure 4b). This trend suggests possible climate effects with subsequent reduction of PM_{10} concentrations during midday (period with important vehicular traffic). Figure 4a shows the variation of mixing height (MH) in Agustinos. Height values were calculated using the simplified methodology of Spadaro (1991) cited by Turtós et al., which uses the atmospheric stability classes and wind velocity to define an approximated value of MH. Higher levels of MH during midday, reaching 1200 m and 1600 m in comparison with 900 m obtained for the other periods of the day, could explain the reduction of PM_{10} concentrations in spite of increments of traffic.



(a)



(b)

Figure 4. Variation of PM_{10} concentration and vehicular traffic in Agustinos: (a) Average PM_{10} concentration and MH at different hours of the day. (b) Variation of daily equivalent automobiles (DEAs).

Base on the higher pollution episodes (Figure 4a) and higher levels of traffic around Agustinos (Figure 4b), three peak hours (PH) of PM_{10} pollution were defined: PH1 from 6:30 a.m. to 8:30 a.m.; PH2 from 11:45 am to 12:45 a.m. and from 1:30 p.m. to 2:30 p.m.; and PH3 from 5:45 p.m. to 7:45 p.m. Figure 5 shows minimum, maximum and average values obtained for each PH evaluated. PH1 and PH3 were characterized by higher mean levels of PM_{10} ($69 \mu\text{g m}^{-3}$ and $61 \mu\text{g m}^{-3}$ respectively) with respect to PH2 ($46 \mu\text{g m}^{-3}$). As well as, daily average PM_{10} concentration of $50 \mu\text{g m}^{-3}$ was obtained, suggesting important levels of PM_{10} at this station located near Liceo at downtown of the city, and with direct influence of vehicular and public transportation emissions.

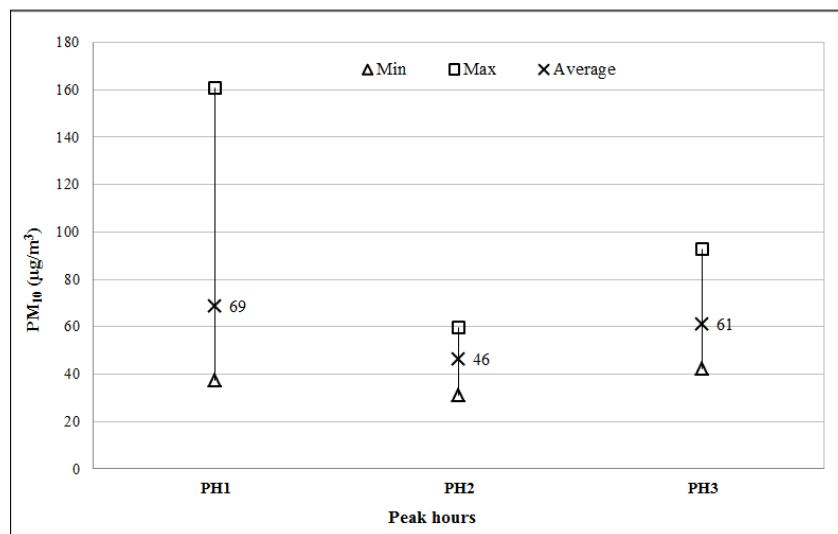


Figure 5. Analysis of peak hours of PM_{10} pollution in Agustinos.

4. Conclusions

Higher levels of PM_{10} were characteristic in the downtown of the city (Liceo station) with values ranging from $22 \mu\text{g m}^{-3}$ to $67 \mu\text{g m}^{-3}$ and a mean concentration of $43 \mu\text{g m}^{-3}$. The influence of public transportation and automobiles, which use diesel and gasoline as principal fuels, were the main source of particulate matter emissions. Other zones of the city with lower influence of mobile sources showed a reduction of daily mean values of PM_{10} compared with levels of Liceo station. All stations showed mean PM_{10} levels under annual Colombian limit of $50 \mu\text{g m}^{-3}$; nevertheless, annual WHO limit ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) was exceeded by all stations, specially Liceo ($43 \mu\text{g m}^{-3}$), suggesting the necessity of PM_{10} reduction politics in order to diminish health risk of population.

Precipitation, temperature and relative humidity exerted higher influence over levels of PM_{10} in the city. Precipitation and relative humidity showed inverse relationship, hence a PM_{10} reduction effect, while temperature showed direct relation with PM_{10} concentrations. The comparison of PM_{10} mean values during dry and wet periods suggested the influence of scavenging processes by rain.

Two diurnal critical periods of PM_{10} concentration were found over downtown: early morning and early evening. Higher mixing height values during midday had relation with low PM_{10} concentrations, in spite of higher levels of vehicular traffic during midday. Mean value obtained at this zone of downtown ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) is an indicative of the necessity to establish a PM_{10} monitoring station with Hi-Vol samplers in this zone of the city, which can complement the other particulate matter stations of Manizales.

Further studies that analyze other type of particles (e.g. $PM_{2.5}$) as well as the composition of particle matter in terms of organic and elemental carbon, ions and metals, could establish a better understanding about the sources and trends of particulate matter pollution in the city.

Acknowledgments

Authors acknowledge Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales and Dirección de Investigaciones de Manizales (DIMA), for supporting this project. Also, the regional environmental authority (CORPOCALDAS) for their collaboration during the sampler campaign.

References

Akyuz, M., Cabuk, H., 2009. Meteorological variations of $PM_{2.5}/PM_{10}$ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 170, 13–21.

Aristizábal, B.H., González C.M., Morales, L., Abalos, M., Abad, E., 2011. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in urban air of an Andean city. *Chemosphere* 85, 170-178.

Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P., Koutrakis, P., 2003. Measurements of PM_{10} and $PM_{2.5}$ particle concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* 37, 649–660.

Cortés, A.C., 2010. Análisis de la variabilidad espacial y temporal de la precipitación en una ciudad de media montaña andina. Caso de estudio: Manizales. M.S. Tesis, Escuela de Arquitectura y Urbanismo. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, Colombia.

Crystal, R.G., 2001. Research Opportunities and Advances in Lung Disease. *JAMA.* 285, 612-618

Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M. 2006. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *JAMA.* 295, 1127-1134

Donaldson, K., MacNee, W., 2001. Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM_{10}). *Int. J. Hyg. Environ. Health* 203, 411-415.

Echeverri, C.A., Maya G.J., 2008. Relation between fine particles ($PM_{2.5}$) and breathable particles (PM_{10}) in Medellin city. *Rev. ing. univ.* 7, 23-42.

Elminir, H.K., 2005. Dependence of urban air pollutants on meteorology. *Science of the Total Environment* 350, 225– 237.

Franco, J.F., Rojas, N.Y., Sarmiento, O.L., Hernández, L.J., Zapata, E., Maldonado, A., Matiz, L., Behrent, E., 2009. Niveles de material particulado en colegios distritales ubicados en vías con alto tráfico vehicular en la ciudad de Bogotá: estudio piloto. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* 49, 101-111.

Gomiscek, B., Hauck, H., Stopper, S., Preining, O., 2004. Spatial and temporal variations of PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_{10} and particle number concentration during the AUPHEP—project. *Atmos. Environ.* 38, 3917–3934.

Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2004. Major component composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ from roadside and urban background sites. *Atmos. Environ.* 38, 4531–4538.

Loosmore, G.A., Cederwall, R.T. 2004. Precipitation scavenging of atmospheric aerosols for emergency response applications: testing an updated model with new real-time data. *Atmos. Environ.* 38, 993–1003

Peng, R.D., Chang, H.H., Bell, M.L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M., Dominici, F., 2008. Coarse particulate matter air pollution and hospital admissions for cardiovascular and respiratory diseases among medicare patients. *JAMA.* 299, 2172-2179

Putaud, J.P., Dingenen, R.V., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousam, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschan, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308-1320.

Resolution 610, 2010. Ministry of Environment, Housing and Territorial Development, Colombia.

Seinfeld, J.H., Pandis S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.

Tsitouridou, R., Voutsas, D., Kouimtzis, Th., 2003. Ionic composition of PM₁₀ in the area of Thessaloniki, Greece. *Chemosphere* 52, 883-891.

Turtós, L., Sánchez, M., Roque, A., Soltura, R. Estimación de la altura de la capa de mezcla en Casablanca a partir de parametrizaciones en superficie. <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar17/HTML/articulo04.htm>

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 1987. Method 40 CFR Pt. 50, App. J-Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere.

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 2009. Air Quality Index. A Guide to Air Quality and Your Health. Office of Air Quality Planning and Standards.

Vardoulakis, S., Kassomenos P., 2008. Sources and factors affecting PM₁₀ levels in two European cities: Implications for local air quality management. *Atmos. Environ.* 42, 3949–3963.

Velasco, M., 2006. Calidad del aire en la ciudad de Manizales. Corporación Autónoma Regional de Caldas.

WHO, 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Report on a WHO working group, 13–15 January 2003, Bonn, Germany.

WHO, 2006. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment.

Zhang, J., He, K., Ge, Y., Shi, X. 2009. Influence of fuel sulfur on the characterization of PM₁₀ from a diesel engine. *Fuel* 88, 504–510.

Zoras, S., Triantafyllou, A.G., Deligiorgi, D., 2006. Atmospheric stability and PM₁₀ concentrations at far distance from elevated point sources in complex terrain: Worst-case episode study. *Journal of Environmental Management* 80, 295–302.

1.5. CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos indicaron que los mayores niveles de PM_{10} se presentaron en la zona centro de la ciudad, específicamente en el sector Fundadores (estación Liceo), lugar influenciado principalmente por emisiones atmosféricas generadas por el paso de transporte público y vehículos particulares debido a la utilización de combustibles fósiles (diesel y gasolina) los cuales tienen un importante contenido de azufre. En términos de la relación de las variables meteorológicas con los niveles de PM_{10} , las variables de mayor importancia en la concentración del PM_{10} fueron la precipitación, humedad relativa y temperatura. En el caso de la precipitación, y humedad relativa se identificó un fenómeno de reducción en el contenido de material particulado al existir un aumento en los valores de estas variables, efecto que fue mayor al oriente de la ciudad en el sector de la Nubia. El efecto de lavado atmosférico por medio de la lluvia fue confirmado al obtener una mayor concentración media de PM_{10} durante períodos secos en relación con períodos húmedos en las estaciones de monitoreo analizadas.

Se identificaron dos períodos críticos de contaminación por PM_{10} en la zona centro específicamente en el sector de Agustinos (comienzos de la mañana e inicio de la noche), los cuales pueden deberse a efectos climáticos tales como menores alturas de capa de mezcla en relación con las presentadas durante el mediodía, período en el cual existe un mayor flujo vehicular.

CAPÍTULO 2

DIOXINAS, FURANOS Y DL-PCBs EN EL MATERIAL PARTICULADO DEL AIRE

2.1. INTRODUCCIÓN

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs) son dos familias de compuestos organoclorados muy tóxicas y activas fisiológicamente en dosis pequeñas y representan un grave problema ambiental [32]. Las PCDD/Fs hacen parte del grupo de los compuestos orgánicos persistentes (COPs), que han generado una preocupación mundial debido a sus efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana. Otro grupo de COPs de interés son los bifenilos policlorados (PCBs) dentro de los cuales se destacan 12 congéneres conocidos como dioxin-like PCBs (dl-PCBs) que poseen estructura química y efectos similares a las dioxinas [33].

Los COPs son compuestos de alta peligrosidad para los seres humanos. Estos compuestos resisten procesos de degradación fotolítica, química y biológica, lo que los hace persistentes en el ambiente y les permite viajar a través de largas distancias y afectar regiones en las cuales no fueron emitidos; tienen además la capacidad de bioacumularse en los organismos vivos y provocar alteraciones en las funciones biológicas del cuerpo, inclusive en concentraciones muy bajas [6].

Los problemas generados por la exposición a los COPs motivaron acciones para su prohibición y restricción a nivel mundial, es el caso del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes que busca la eliminación de las emisiones de COPs y prohíbe su utilización. Colombia firmó el convenio en 2001 y lo ratificó en 2008, con lo cual se comprometió a formular estrategias y adelantar estudios para la identificación, prevención, reducción y eliminación de los COPs, entre ellos las dioxinas y furanos. Con tal fin el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial formuló el Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo (PNA), el cual contiene las actividades y estrategias diseñadas para reducir o eliminar las liberaciones de COPs y así proteger la salud humana y el medio ambiente.

Dentro del PNA se contemplan acciones como el monitoreo de COPs en el aire ambiente con el fin de fortalecer la línea base sobre estos contaminantes y conocer los niveles de COPs en diferentes regiones del país. De igual forma los esfuerzos internacionales para combatir el problema de COPs contemplan también la aplicación de estrategias como el establecimiento del Plan de Monitoreo Global de COPs (POPs GMP por sus siglas en inglés), que busca evaluar el cumplimiento del

Convenio de Estocolmo así como la identificación de los niveles, tendencias en el tiempo y la obtención de información sobre el transporte regional y global de los COPs [34].

Uno de los objetivos principales del Plan de Monitoreo Global (PMG) es el monitoreo de COPs en el aire, para lo cual se permite el uso de muestreadores activos y pasivos. Los muestreadores activos son generalmente equipos de alto volumen (Hi-Vol) por medio de los cuales se determina la concentración de COPs en el material particulado (PM_{10}) del aire y en la fracción gaseosa utilizando espumas adsorbentes acopladas en los equipos. Los muestreadores pasivos aprovechan los movimientos de aire y el mecanismo de difusión para recolectar los COPs sobre espumas adsorbentes [34], siendo ambos métodos complementarios. Proyectos globales como el PMG ponen de manifiesto la importancia de la determinación de los niveles de COPs en el aire para todas las regiones del mundo. En el caso de Colombia, el monitoreo de contaminantes como dioxinas y furanos en el aire ambiente se constituye en un aporte fundamental para apoyar el PNA y contribuir con el conocimiento y establecimiento de la línea base sobre COPs.

En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación del contenido de PCDD/Fs en el material particulado del aire (PM_{10}) monitoreado durante los meses de septiembre de 2009 y julio de 2010 en tres puntos de la ciudad de Manizales. Se determina la distribución de PCDD/Fs en la fracción particulada del aire y la concentración hipotética en la fracción gaseosa empleando coeficientes de partición. Los resultados se comparan con otras ciudades del mundo. Finalmente se muestran los niveles de dl-PCBs obtenidos para algunas muestras analizadas y la distribución espacial de estos contaminantes en la ciudad.

2.2. GENERALIDADES

2.2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

Las dioxinas y furanos abarcan un total de 210 congéneres diferentes divididos en 75 dioxinas y 135 furanos (Figura 2.1a). Las PCDD/Fs poseen propiedades que les otorgan una alta estabilidad química y térmica, son sólidos a temperatura ambiente, poco volátiles, de baja solubilidad en agua y alta solubilidad en aceites, grasas y disolventes orgánicos.

De los 210 congéneres, 17 compuestos divididos en 7 dioxinas y 10 furanos son los compuestos de interés por presentar un grado de toxicidad mayor y están caracterizados por presentar cloro al menos en las posiciones 2,3,7,8. Entre ellos, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina ó TCDD (Figura 2.1b) es la sustancia con mayor grado de toxicidad y es reconocida como cancerígena por la OMS [32, 35, 36]. De estructura química y efectos similares a las dioxinas se conocen los dl-PCBs, 12 congéneres de la familia de los PCBs caracterizados por ser non-orto sustituidos y mono-orto sustituidos (Figura 2.1c).

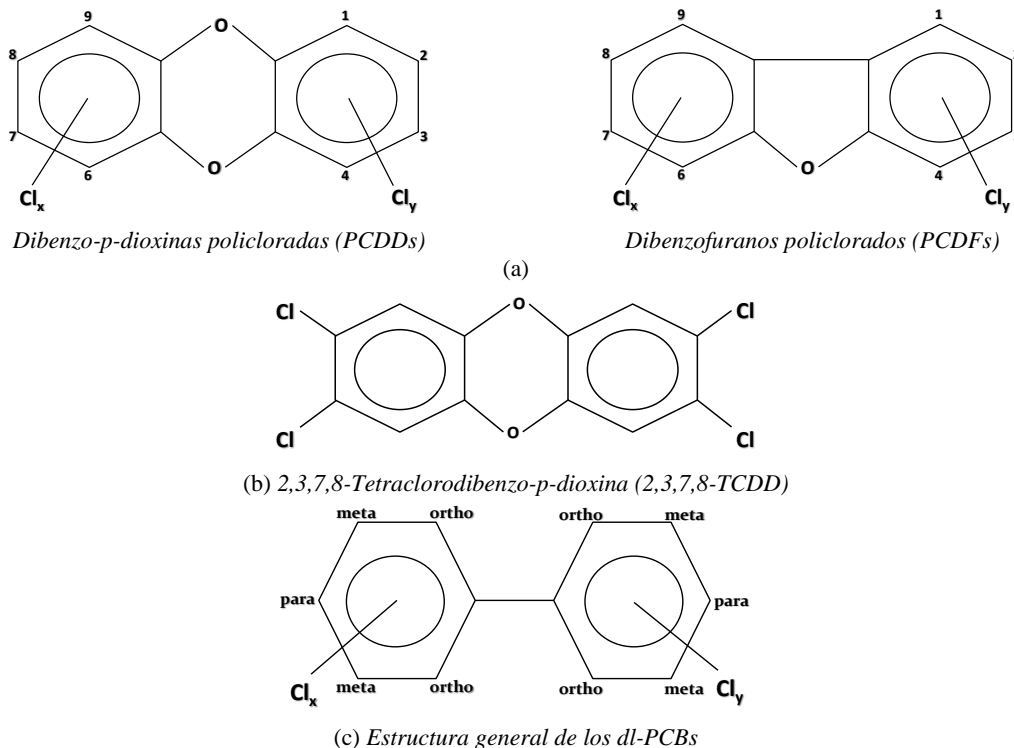


Figura 2.1. Estructuras químicas de las PCDD/Fs y dl-PCBs.

2.2.2. PRINCIPALES FUENTES DE GENERACIÓN DE PCDD/Fs y dl-PCBs

La liberación al ambiente de PCDD/Fs y dl-PCBs tiene un marcado carácter antropogénico. Las emisiones de estos compuestos están ligadas principalmente a su formación como subproductos en diferentes procesos industriales y de combustión, sin embargo, existen algunas fuentes naturales responsables de la liberación de pequeñas cantidades de estos compuestos [35]. La emisiones de PCDD/Fs y dl-PCBs afectan principalmente ecosistemas acuáticos (ríos, océanos, estuarios), suelos, productos (preparaciones químicas o bienes de consumo), residuos (líquidos y sólidos) y el aire [36], de particular interés en este capítulo. La Figura 2.2 muestra las principales fuentes de liberación de estos contaminantes a la atmósfera.

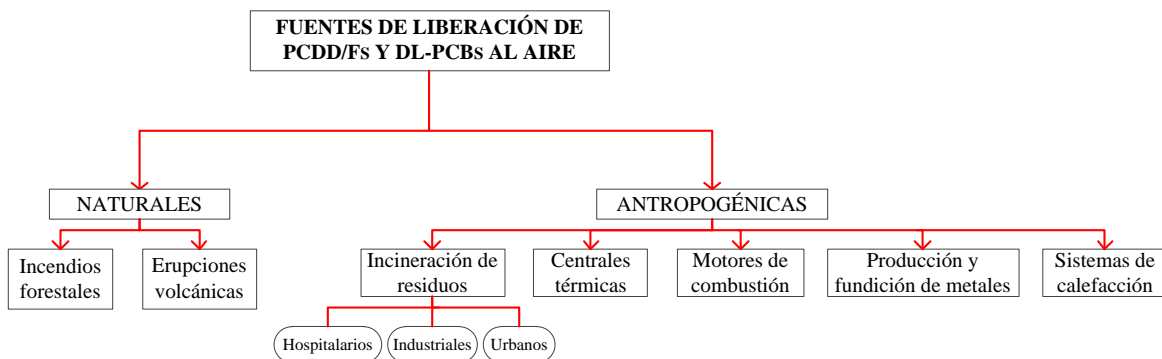


Figura 2.2. Fuentes de liberación de PCDD/Fs y dl-PCBs al aire [35, 36].

2.2.3. TOXICIDAD Y PROBLEMAS DERIVADOS POR LA EXPOSICIÓN A PCDD/Fs y dl-PCBs

Por su carácter lipofílico, los PCDD/Fs y dl-PCBs son bioacumulables en los tejidos grasos de los organismos vivos, además, su estabilidad química y térmica los hace altamente persistentes y capaces de experimentar fenómenos de biomagnificación [35]. Las vías de exposición para el ser humano son la ingestión, inhalación y contacto dérmico. Según Abad et al. (2004) [35] diversos estudios indican que la ingestión de alimentos contaminados representa el 98% de las exposiciones a PCDD/Fs.

El aire se constituye en una de las rutas de contaminación, ya que altas concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs pueden adsorberse en partículas atmosféricas las cuales tienden a depositarse en los terrenos y sistemas acuáticos. La ingestión de pastos contaminados por el ganado así como la bioacumulación en peces desemboca finalmente en concentraciones altas de estos contaminantes en la leche y grasas animales que pueden ser consumidos por el hombre [35]. Algunos problemas en la salud por la exposición a estos compuestos son el cloracné, daño hepático y gastrointestinal, deterioro de los sistemas endocrino y cardiovascular [32].

El potencial tóxico de PCDD/Fs en las posiciones 2,3,7,8 varía según el tipo de congénere. Por ello, internacionalmente se ha utilizado un modelo que consiste en asignar I-TEF (factores de equivalencia tóxica internacional) a cada congénere en función de su potencial toxicológico y relativos al compuesto más tóxico (2,3,7,8-TCDD). El procedimiento consiste en multiplicar la concentración de cada congénere por su I-TEF, lo que da como resultado un I-TEQ (equivalente tóxico total). Finalmente la toxicidad de la mezcla será la suma de los I-TEQs calculados para los 17 congéneres tóxicos, obteniendo un valor único para la muestra expresado en función de la sustancia más tóxica [32].

En este trabajo se utilizaron los TEF reevaluados por la OMS en 2005 para PCDD/Fs y cuya notación se especifica como WHO²⁰⁰⁵-TEF. A diferencia de los I-TEF, los WHO²⁰⁰⁵-TEF otorgan un factor de toxicidad igual a 1 a dos congéneres, el 2,3,7,8-TCDD y el 1,2,3,7,8-PeCDD. La tendencia en la utilización de los factores de equivalencia tóxica es unificar su uso a los valores reevaluados por la OMS. La Tabla 2.1 muestra los factores de equivalencia tóxica utilizados para PCDD/Fs en este estudio, mientras que la Tabla 2.2 muestra los valores utilizados para dl-PCBs que corresponden a los factores de 1998 (WHO-TEF).

Tabla 2.1. WHO²⁰⁰⁵-TEF utilizados para congéneres de PCDD/Fs [37].

PCDDs		PCDFs	
Congénere	WHO ²⁰⁰⁵ -TEF	Congénere	WHO ²⁰⁰⁵ -TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
OCDD	0.0003	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
		OCDF	0.0003

Tabla 2.2. WHO-TEF utilizados para congéneres de dl-PCBs [37].

dl-PCBs	
Congénere	WHO-TEF
PCB-81	0.0001
PCB-77	0.0001
PCB-126	0.1
PCB-169	0.01
PCB-123	0.0001
PCB-118	0.0001
PCB-114	0.0005
PCB-105	0.0001
PCB-167	0.00001
PCB-156	0.0005
PCB-157	0.0005
PCB-189	0.0001

2.2.4. ACCIONES GUBERNAMENTALES PARA COMBATIR LOS PCDD/Fs EN COLOMBIA

Las medidas para combatir el problema de las PCDD/Fs tienen un carácter internacional ya que este es un problema transfronterizo y requiere de la colaboración de los diferentes países. El Convenio de Estocolmo se convierte en el convenio internacional adoptado por varios países con miras a proteger la salud humana y el medio ambiente de los PCDD/Fs, dl-PCBS y otros contaminantes orgánicos persistentes, reduciendo y eliminando las emisiones de estos compuestos al ambiente.

Paralelo al Convenio de Estocolmo, existe una continua revisión de las normas sobre emisión de PCDD/Fs al ambiente y niveles máximos permisibles para ingestión de estos compuestos en alimentos. Por ejemplo, la Directiva Europea 2000/76/CE establece que los valores medios de emisión en incineradores de residuos, para monitoreos entre 6 y 8 horas, no debe sobrepasar los 0.1 ng I-TEQ/Nm³. Estas normas son de importancia internacional ya que son adoptadas como referencia por otros países, es el caso de Japón que adoptó el límite de la Directiva Europea [32]. Sin embargo, en lo que respecta a los límites máximos permisibles de PCDD/Fs en el aire ambiente, no se cuenta con valores establecidos en la normativa internacional.

Los esfuerzos de Colombia para combatir los PCDD/Fs iniciaron en el 2001 con la Firma del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Previo a la ratificación del convenio, se han realizado algunos avances como lo son el inventario de fuentes y liberación de PCDD/Fs en Colombia y la evaluación económica de impactos sobre la salud asociados a los COPs, por mencionar algunos ejemplos. Con la Ley 1196 del 5 de junio de 2008 [38] se aprueba el Convenio de Estocolmo y el país comienza la implementación de estrategias creadas para garantizar el cumplimiento de los compromisos adquiridos en el convenio. Uno de los ejemplos es la formulación del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo en 2007 cuyo fin principal es brindar las directrices a seguir para el cumplimiento de los compromisos adquiridos en el Convenio de Estocolmo [6].

En el país no se cuenta con límites de inmisión para PCDD/Fs, sin embargo, existen normas que regulan los límites de emisión por fuentes fijas, como la Resolución 909 de 2008 [21] en la cual se establece el límite de emisión para PCDD/Fs para algunas actividades industriales, indicando que

deben presentar emisiones por debajo de los 0.5 ng I-TEQ/m³ de PCDD/Fs. En el caso de los alimentos, la resolución 776 de 2008 [39] establece los umbrales de intervención en productos de pesca y sus derivados.

No se tienen registros previos sobre los niveles de PCDD/Fs en el material particulado del aire ambiente de otras zonas del país. Los estudios realizados en Colombia se han enfocado principalmente a determinar los niveles de estos compuestos en emisiones de fuentes fijas como los incineradores de hospitales, por ejemplo el trabajo de Aristizábal (2007) [32] enfocado al estudio de las emisiones de PCDD/Fs de varios incineradores del Valle de Aburrá. El seguimiento a niveles de estos compuestos en aire ambiente de otras regiones del país se ha realizado utilizando técnicas de monitoreo pasivo (PAS por sus siglas en inglés), como un componente de la red global de monitoreo pasivo (GAPS por sus siglas en inglés) que hace parte del Plan de Monitoreo Global [34]. Dentro del PMG Colombia hace parte de la subregión de los Andes la cual está incluida en la región de Latinoamérica y el Caribe (GRULAC por sus siglas en inglés).

En Colombia se tienen datos de la estación de monitoreo pasivo ubicada en el departamento de Arauca y considerada como zona rural. En esta estación se monitorean PCB (producto industrial) y 4 pesticidas incluidos en el Convenio de Estocolmo (dieldrin, clordano, heptacloro y DDTs). Los datos obtenidos se muestran en el informe del PMG (UNEP, 2009) [40] y abarcan el período comprendido entre 2005 y 2008. En Manizales se instaló una estación de monitoreo pasivo que hace parte del GAPS, para el seguimiento de los compuestos establecidos en el GAPS y el monitoreo de PCDD/Fs. Esta estación inició el monitoreo el 31 de diciembre de 2010.

2.3. METODOLOGÍA

El análisis de PCDD/Fs en muestras de PM₁₀ se realizó durante los meses de septiembre de 2009 y julio de 2010. Se utilizaron las estaciones Liceo, Palogrande y Nubia (Fichas de Campo 3, 4 y 5 descritas en el Capítulo 1) para la recolección de PM₁₀ en equipos de Hi-Vol. Se analizó únicamente la fracción particulada. La Figura 2.3 muestra el diagrama de flujo que resume la metodología empleada. Para algunas muestras se realizó el análisis conjunto de dl-PCBs y PCDD/Fs. Se tomaron doce muestras para evaluar la concentración de PCDD/Fs y de estas siete muestras fueron analizadas para dl-PCBs.

Posterior a la toma de muestras de PM₁₀, se determinó la concentración de PM₁₀ antes de enviar los filtros a laboratorios certificados para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs. El análisis de las muestras siguió el método de dilución isotópica de acuerdo al método EPA 1613. Se realizaron análisis en el Laboratorio de Dioxinas del Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC de Barcelona, España y en el Laboratorio de Análisis de Contaminantes Persistentes del grupo de Catálisis Ambiental de la Universidad de Antioquia en Medellín, Colombia. De manera general las muestras, que corresponden a una matriz sólida, fueron sometidas inicialmente a un proceso de extracción con soxhlet seguido de las etapas de purificación y fraccionamiento (“cleanup”) del extracto, finalmente se realizó la separación y detección de los isómeros de interés utilizando cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) o baja resolución (LRMS). Según los informes de los laboratorios mencionados, los porcentajes de recuperación de los compuestos analizados estuvieron dentro del rango permitido para porcentajes de recuperación según el método EPA 1613 [41] con valores entre 30% y 110%.

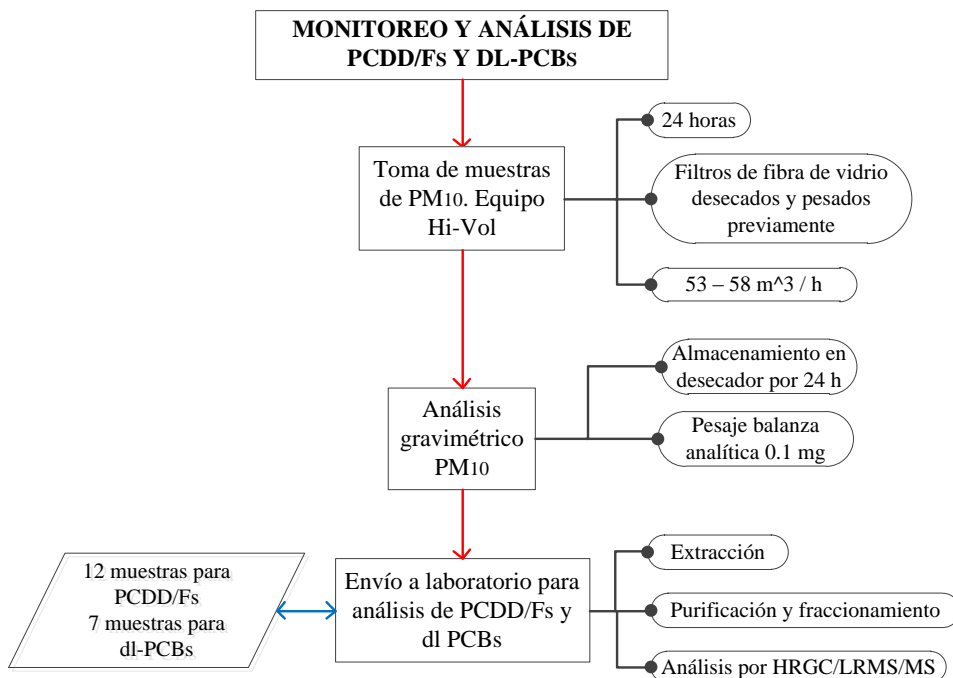


Figura 2.3. Diagrama de flujo monitoreo y análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs en PM₁₀.

2.4. RESULTADOS

2.4.1. PCDD/F_s EN EL MATERIAL PARTICULADO (PM₁₀) DEL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES

Para mostrar los resultados y análisis del monitoreo de PCDD/Fs en muestras de PM₁₀ tomadas en la zona urbana de Manizales, se elaboró un artículo que fue publicado en la revista internacional *Chemosphere*. Los resultados son presentados en este artículo.

POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXIN AND DIBENZOFURAN IN URBAN AIR OF AN ANDEAN CITY

B.H. Aristizábal^a, C.M. Gonzalez^a, L. Morales^b, M. Abalos^b, E. Abad^b

^aUniversidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Hydraulic Engineering and Environmental Research Group, Cra 27 64-60, Bloque H Palogrande, Manizales, Colombia

^bLaboratory of Dioxins, Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, J. Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

Chemosphere 85 (2011) 170 – 178

Abstract

Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air were monitored together with particulate matter less than 10 μm (PM_{10}) at three sampling sites of the Andean city of Manizales, Colombia; during September 2009 and July 2010. PCDD/Fs ambient air emissions ranged from 1 fg WHO-TEQ m^{-3} to 52 fg WHO-TEQ m^{-3} in particulate fraction. The PM_{10} concentrations ranged from 23 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 54 $\mu\text{g m}^{-3}$. Concentrations of PM_{10} and PCDD/Fs in ambient air observed for Manizales – a medium sized city with a population of 380000 – were comparable to concentrations in larger cities. The highest concentrations of PCDD/Fs and PM_{10} found in this study were determined at the central zone of the city, characterized by public transportation density, where diesel as principal fuel is used. In addition, hypothetical gas fractions of PCDD/Fs were calculated from theoretical K_p data. Congener profiles of PCDD/Fs exhibited ratios associated with different combustion sources at the different sampling locations, ranging from steel recycling to gasoline and diesel engines. Taking into account particle and gas hypothetical fraction of PCDD/Fs, Manizales exhibited values of PCDD/Fs equivalent to rural and urban-industrial sites in the southeast and center of the city respectively. Poor correlation of PCDDs with PM_{10} ($r = -0.55$ and $r = 0.52$) suggests ambient air PCDDs were derived from various combustion sources. Stronger correlation was observed of PCDFs with PM_{10} . Poor correlation between precipitation and reduced PM_{10} concentration in ambient air ($r = -0.45$) suggested low PM_{10} removal by rainfall.

Keywords: PCDD/Fs, PM_{10} , congener profile, theoretical K_p gas/particle, Andes cities

1. Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) are insidious forms of pollution that have been recognized in the past 50 yrs to accumulate in the environment (Jones and de Voogt, 1999), bio-accumulate in the food chains (van der Oost et al., 2003), and pose health risks to humans and wildlife (WHO, 1997). Different classes of POP chemicals have been identified (UNEP, 2002). They form a broad category of pollutants with a wide variety of chemical structures.

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are listed on the group of persistent, semi-volatile and toxicologically significant trace organic contaminants (UNEP, 2002). PCDD/Fs are included in the Stockholm Convention list, sanctioned by Colombia in 2008 (Law 1196, 2008), which seeks the elimination of those contaminants (UNEP, 2005). These pollutants can be formed as unwanted byproducts of anthropogenic and natural processes like thermal processing of waste, internal combustion engines of vehicles, scrap iron recycling plants, and volcanic emissions (Lohmann and Jones, 1998; Abad et al., 2007; Aristizábal et al., 2007).

PCDD/Fs can be transported from sources to remote regions through ambient air. They follow many different pathways of transport and cycling in the air, water and soil. The resistant physical and chemical properties of PCDD/Fs promote long half-lives in soils, sediments, air or biota (Lohmann et al., 2000; Abad et al., 2002). Low chemical reactivity combined with lipophilic properties promote accumulation in the fatty tissue of living organisms, and bioaccumulation results in higher concentrations at higher levels in the food chain leading to humans. In addition, the toxicity of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs has been studied and widely accepted as an important public health problem (WHO, 1997; van den Berg et al., 2006).

Partitioning and movement of PCDD/Fs between gas phase and particle alter the fate and transport as well as other environmental conditions such as pressure (varying with altitude), precipitation, humidity, temperature, solar radiation and wind (Simcik et al., 1998; Oh et al., 2001; Daly and

Wania, 2005). Airborne particulate matter (PM) is considered as an important distribution pathway of PCDD/Fs and the cause of their widespread dispersal through the environment (Lohmann and Jones, 1998; Lohmann et al., 2000; Martínez et al., 2006; Meire et al., 2008). Semi-volatile organic compounds such as PCDD/Fs and a wide range of other contaminants are associated with PM (Kouimtzis et al., 2002; Martínez et al., 2006; Walgraeve et al., 2010). The chemical composition and the size of the particles have become a great concern for human health (Englert, 2004; Walgraeve et al., 2010). Fine particulate matter with an aerodynamic diameter of less than 10 μm (PM_{10}), have been linked with illnesses and deaths from heart or lung disease, which include heart failure and coronary artery disease, asthma and chronic obstructive pulmonary disease (US EPA, 2009; WHO, 2003, 2006). For many years the majority of epidemiological studies have used PM_{10} as the exposure indicator (WHO, 2006).

According with WHO (2003, 2006) the particle size between 2.5 μm and 10 μm are produced by mechanical processes such as construction activities and road dust re-suspension, and smaller particles measuring less than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) are originated primarily by combustion sources and secondarily formed aerosols via gas-to-particle conversion.

The WHO recognizes the importance of the particulate matter monitoring, in order to protect the public health. The WHO air quality guidelines (AQG) recommend standards that every government should consider when formulating policy targets after evaluating the local conditions. Limit values for PM_{10} in ambient air were set in many countries considering the WHO reference values (WHO, 2000, 2006; US EPA, 1987, 2009; Sloss and Smith, 2000). A limit value of 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ (annual limit) and 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (24 h mean) for PM_{10} in ambient air was recommended by WHO (2006). In Colombia, air quality standards for PM_{10} were defined by MAVDT (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial). The limit value established for annual mean PM_{10} concentration was 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ for 24 h (Resolution 610, 2010). At the same time the emission limits of PCDD/Fs were set for incineration processes. There is considerable scientific interest in the levels of organic pollutants that have been adsorbed in the particulate matter such as PCDD/Fs (Martínez et al., 2006). Recent studies have increased the knowledge about these pollutants. Monitoring of these species should play an important role in public and sanitary decisions, and documenting the concentrations and trends of these pollutants could contribute to environmental studies conducted throughout the world (Abad et al., 2007).

Different workers have focused on atmospheric PCDD/F concentrations, fate and transport in urban air (Cleverly et al., 1997; Abad et al., 2007; de Assuncao et al., 2005; Daly and Wania, 2005; Kadowaki and Naitoh, 2005; Martínez et al., 2006; Countinho et al., 2007; Choi et al., 2008; Li et al., 2008a,b). In general, these studies are consistent on the importance of various factors leading to exposure, including the spatial characteristics of various diffuse and point sources (topography and proximity to residential, commercial and residential areas), and prevailing advection mechanisms of temperature moisture and vorticity. Other consistent factors related to the fate and transport of PCDD/Fs are the pressure and radiation differences associated with altitude, latitude and albedo, and the prevailing meteorological effects on chemical partitioning and wet and dry deposition.

Studies are limited on the fate, concentration, and distribution of POPs in mountain regions. Recent studies concerning risk factors of POPs at higher altitudes (Daly and Wania, 2005; Kallenborn, 2006) emphasized the importance of adiabatic cooling and condensation in mountain air. In the tropics, the precipitation rates might be an important factor in mountain regions and may influence contaminant amplification. Daly and Wania (2005) described a diurnal process of upslope transport of volatile organic compounds (VOCs). In this process, higher valley temperatures favor evaporation of VOCs in lowlands, which are then transported by convection to higher elevations, where precipitation is more likely and wet deposition enhanced. During the nighttime, low temperatures prevent contaminant evaporation along the entire gradient. Additionally, local

sources of pollutants resulting from controlled burning and use of chlorinated pesticides in Andean countries were identified as affect other countries due to trans-boundary air flows (US FTA, 2005). Unfortunately, these contaminants can be redistributed on a global scale. Other studies focused on the importance of higher temperatures and its effects on higher particle deposition. Changes in ambient air quality during periods of higher temperature can be associated with temperature inversions that limit vertical movement of air. This may serve to concentrate point and diffuse sources of locally emitted PCDD/Fs, and increase the risk of exposure to elevated PCDD/F concentrations. Parcels of contaminated air confined by inversions and be further confined and concentrated in mountainous areas, with the natural formation of valleys and vertical boundaries (Fernandez et al., 2003).

In the Andean region, emissions of PCDD/Fs are mainly produced by industry. Colombia, Peru and Ecuador have been involved in the Environment Program for reducing industrial emissions (US FTA, 2005). In the tropical Andes, human settlements strategically located in the mid-range of the mountain (1000–2500 m.a.s.l) exert strong pressure over surrounding natural conservation areas to satisfy the needs for urban and infrastructure growth. Different cities in this Andes region have a similar situation and are concerned about the public health problems associated with air pollution problems and the potential for polluting areas downstream. Manizales (pop. 380 000) is a city located on the western slopes of the central range of the Andes (2150 m.a.s.l) in the Colombian department of Caldas. Important physiographic and urban characteristics of Manizales justify environmental pollution studies, including the following:

- (1) the proximity to an active volcano (Nevado del Ruiz), located 27 km southeast of the city, and it's natural source of reduced and oxidized forms of sulfur, nitrogen, and carbon;
- (2) the crowding of its population by steep slopes surrounding Manizales – limiting the area available for development;
- (3) the exposure to emissions resulting from combustion of fuels with a high sulfur content, ranging from 1000 ppm to 4000 ppm;
- (4) the concentration of vehicular emission in a city with the highest high vehicular ownership in Colombia (130 vehicles per 1000 inhabitants);
- (5) the minimal dispersion of these emissions due to relatively low local wind velocity that follows typical diurnal vertical movement along mountain slopes, yet rarely exceeds 4 m s^{-1} during rainfall events;
- (6) the relatively high annual rainfall (1870 mm yr^{-1}) of the montane cloud-forest ecosystem;
- (7) wide diurnal variation in temperature ($12\text{--}24 \text{ }^{\circ}\text{C}$), pressure (589–593 mm Hg), and humidity (50–100%);
- (8) and finally, the added emissions from thermal processing of wastes and a scrap metal recycling plant surrounding the city.

Records of air pollution monitoring in Manizales have been limited to Total Suspended Particles (TSP), monitored in three points of the city, and more recently particulate matter less than $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) have been monitored, since 2000 (Velasco, 2006). Damaging health effects are more strongly associated with exposure to smaller particles, and PM_{10} is a more accurate measure of health risk than the broader category of TSP (Querol et al., 2001). Analyzing existing air quality data for Manizales has been the first step in understanding facets of air pollution in a typical mid-sized Andean city. This paper focuses on the description and interpretation of PCDD/PCDF

concentration in ambient air data obtained in PM_{10} samples of ambient air at three monitoring stations in Manizales (two urban and one semirural). In this study, total concentrations and congener-specific data are presented. Homologue group profiles are discussed in relation to possible source influence and prevailing meteorology. The PM_{10} concentrations were also calculated and analyzed with PCDD/Fs and meteorological data. In Addition, gaseous concentration of PCDD/Fs was calculated from theoretical K_p data, to model the gas/particle distribution of PCDD/Fs in Manizales, and compare with other cities around the world.

2. Materials and methods

2.1 Sampling and meteorological data

Three locations were chosen in Manizales to evaluate PCDD/F concentrations on PM_{10} . The sampling station 1 was labeled as the Liceo station (L), located at downtown of the city; this zone is characterized by high public transportation density, where diesel as principal fuel is used. The area receives a significant contribution of vehicular emissions and there is no industrial activity in its immediate vicinity. The sampling station 2 was labeled as the Palogrande station (P), located in a central zone of the city. This zone is influenced by one of the most important avenues that connects south east with downtown. Cars fueled with gasoline and diesel fueled public transportation are the principal air pollution sources. The sampling station 3 was labeled as Nubia station (N), which is located in the southern zone of the city, with less proximity to major transport corridors in its immediate vicinity. However, of the three monitoring stations, Nubia is the closest to the industrial area. Twelve PM_{10} samples were collected per month. Fourteen of these samples were analyzed for determining PCDD/F concentrations on PM_{10} . Each of these samples corresponded to one specific month. Moreover, six samples collected at Palogrande (P1–P6) were taken through September of 2009 to January of 2010 and the last in July of 2010. At the Liceo station, six samples (L1–L6) were taken through September of 2009 to February of 2010. Finally, two samples collected at Nubia (N1–N2) corresponded to November and December of 2009.

Sampling was undertaken between September of 2009 and July of 2010. 24 h – PM_{10} samples were collected using Hi-Vol Sampler (HVS) according to US EPA-40 Method (US EPA, 1987) and US EPA Method TO-9A (US EPA, 1999). Particulate matter was collected on fiber-glass filters. Samples were collected from a height of about 10 m above ground level. The HVS was connected to a vacuum pump and between 1280 m^3 and 1400 m^3 of air mass was collected in 24 h at a sampling flow rate of 53–58 $m^3 h^{-1}$. The filters were weighed before and after sampling (pre-desiccated) in an analytical balance with a precision of 0.1 mg. The PM_{10} concentrations have been performed following US EPA-40 Method (US EPA, 1987) and expressed in $\mu g m^{-3}$.

Meteorological data was obtained from a network of 16 meteorological monitoring stations located over urban area of the city. In this study, values of precipitation were analyzed in order to find a statistical relation with PM_{10} and PCDD/Fs. Likewise, monthly average values of meteorological parameters (velocity and wind direction, temperature, atmospheric pressure, relative humidity and total precipitation) were recorded and presented in Table 1. Each of the PCDD/F monitoring stations has associated a weather station for comparing meteorological behavior with PM_{10} and PCDD/Fs results.

Table 1. Meteorological data at urban area of Manizales during the sampling campaign.

Month	Air Temperature (°C)			Wind velocity (m/s)	Atmospheric pressure (mm Hg)	Relative humidity (%)	Total precipitation (mm)	Prevailing wind direction (%) (day / night)
	Max	Mean	Min					
Sept. 2009	30.1	18.4	12.5	1.2	590.8	79	60.8	SW (12) SSW (9) / E (33) SE (19)
Oct. 2009	28.5	17.2	11.9	1.1	590.5	86	234.7	SE (11) ESE (10) / SE (42) ESE (27)
Nov. 2009	29.3	17.4	11.7	1.1	590.2	87	250.9	NW (11) SE (11) / SE (47) ESE (34)
Dec. 2009	29.1	17.8	11.3	1.2	590.5	84	86.2	SE (13) WNW (10) / SE (48) ESE (27)
Jan. 2010	26.5	17.6	11.3	1.1	592.3	77	50.1	SE (12) W (10) / SE (47) ESE (28)
Feb. 2010	27.5	18.4	12.8	0.9	592.2	81	464.4	NW (14) SE (13) / SE (50) ESE (19)
Mar. 2010	26.6	18.1	12.9	0.9	592.7	83	506.2	SW (10) ESE (10) / SE (32) ESE (29)
Apr. 2010	27.4	17.1	11.9	0.8	596.4	88	191.8	SW (10) ESE (10) / E (31) ESE (22)
May 2010	26.4	17.3	11.7	0.7	596.5	88	158.6	SSW (17) SW (15) / E (54) ENE (11)
June 2010	25.4	16.3	11.4	0.8	594.3	90	597.5	E (17) SW (14) / E (47) ESE (14)
July 2010	23.8	15.9	12.2	0.7	594.2	92	595.9	ESE (12) SE (9) / ESE (27) SE (23)

2.2. Analytical procedure

Samples were Soxhlet extracted with toluene during 48 h. Prior to the extraction, samples were spiked with a known amount of labeled standards (1000 pg for tetra to hexa PCDD/Fs, and 2000 pg for hepta and octa congeners). The clean-up step was performed either by means of an automated Solid-Phase Extraction (SPE) system (Power Prep™, FMS, Inc., USA) (Abad et al., 2002) which consists of a sequential array of three different adsorbents pre-packed in Teflon columns: multilayer silica, alumina, and PX-21 carbon (FMS Inc., USA) or by a conventional liquid–solid adsorption chromatography in open glass columns at atmospheric pressure using silica, Florisil and alumina as adsorbents (Aristizábal et al., 2007, 2008). The samples were analyzed by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry or by high resolution gas chromatography coupled to ion-trap low resolution mass spectrometry according with the conditions previously reported (Martínez et al., 2006; Aristizábal et al., 2007).

In order to guarantee the reliability of the analytical procedure, labeled compounds were used in each sample. During whole process some quality checks were also performed such as blank samples and different certified reference materials were included in the analysis according with previous works (Abad et al., 2002).

2.3. Statistical analysis

Regression analysis was used to find relations between pairs of variables. Total precipitation and PM₁₀ were related using simple regression model and ANOVA, which was applied to determine the confidence level of statics relation between these variables. In addition, the statistical procedure described above was also used to analyze PM₁₀ and PCDD/Fs. Other studies have reported a relationship between PCDD/Fs and PM₁₀ using similar statistical procedures (de Assuncao et al., 2005).

3. Results and discussion

3.1. PM_{10} analysis

Particulate ambient air concentrations less than $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) were compared between Liceo, Palogrande and Nubia from September 2009 to July 2010. Liceo was characterized by higher values of PM_{10} in a range of $42\text{--}54\ \mu\text{g m}^{-3}$. This behavior is associated with high urban traffic around the zone (Velasco, 2006). Palogrande exhibited PM_{10} concentrations in a range of $27\text{--}34\ \mu\text{g m}^{-3}$, with values similar to the Nubia station around $23\text{--}26\ \mu\text{g m}^{-3}$. Concentrations of PM_{10} never reach the Colombian 24 h guideline value of $100\ \mu\text{g m}^{-3}$ (MAVDT, 2010). However, if the annual limit is compared, Liceo with mean PM_{10} value of $47\ \mu\text{g m}^{-3}$ was very close to the international guideline of $50\ \mu\text{g m}^{-3}$.

All stations in Manizales exceeded WHO mean annual limit of $20\ \mu\text{g m}^{-3}$. In Colombia the most populated cities have high PM_{10} concentrations, associated with the density and extent of traffic and the relatively high sulfur content of fuels. Echeverri and Maya (2008) reported values of PM_{10} in Medellín Colombia, – located at center of the country with 2250000 inhabitants – ranged from $31\ \mu\text{g m}^{-3}$ to $65\ \mu\text{g m}^{-3}$. Liceo presented similar patterns, indicating that pollution presented at downtown of the city were comparable to big cities. On the other hand, Palogrande and Nubia presented similar patterns to those reported by Gomiscek et al. (2004), in Vienna, Austria, with average values of PM_{10} in a range of $26\text{--}31\ \mu\text{g m}^{-3}$. Even though these values corresponded to urban sites, PM_{10} concentrations were not in the range of larger metropolitan areas in Colombia.

Results revealed low influence of precipitation on PM_{10} concentrations around the sampling sites. Regression data of PM_{10} versus total precipitation for each station showed poor correlation (-0.34 , -0.45 and -0.38 for Palogrande, Nubia and Liceo respectively).

3.2. PCDD/F concentrations

Table 2 shows congener concentrations of PCDD and PCDF obtained at each station found in the particulate fraction. WHO-TEQ values were calculated using WHO²⁰⁰⁵-TEF (van den Berg et al., 2006). Summary statistics of PM_{10} concentrations, PCDD/F concentrations, WHO-TEQ values and PCDD/PCDF ratio (WHO-TEQ) are presented in Table 3. In general, PCDD/PCDF ratio (WHO-TEQ) showed higher contribution of PCDF congeners. The ratio ranged between 0.08 and 0.91. According to Buekens et al. (2000), a pattern with high PCDF compared to PCDD suggested possible contributions of steel recycling plants. In Manizales a steel recycling plant is located in the southeast. Prevailing nighttime movement of air (Table 1) suggest that people in Manizales are exposed to industrial emissions of PCDD/Fs from the southeast, transported by parcels of cool mountain air descending the northwestern slopes of the Cordillera Central. These emissions could be transported by winds from southeast and east principally, in a scenario of transport among slow moving air masses at relatively low wind velocity ($0.7\text{--}1.2\ \text{m s}^{-1}$).

Table 2. Summary of PCDD/Fs sampling results.

Congener	Palogrande Station (fg m ⁻³)						Nubia Station (fg m ⁻³)		Liceo Station (fg m ⁻³)					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	N1	N2	L1	L2	L3	L4	L5	L6
2,3,7,8-TCDD	0	1	ND	ND	ND	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0	1	ND	ND	ND	2	ND	ND	5	ND	ND	ND	9	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1	1	ND	ND	23	2	ND	ND	ND	ND	15	17	11	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3	2	20	ND	ND	4	ND	ND	ND	12	18	29	29	11
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2	1	9	12	ND	3	5	ND	10	17	14	22	25	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	34	11	110	43	35	45	28	16	89	91	154	137	260	110
OCDD	95	23	597	117	87	171	132	ND	61	243	443	378	548	378
2,3,7,8-TCDF	1	5	ND	2	ND	1	ND	ND	8	10	17	10	10	9
1,2,3,7,8-PeCDF	1	4	ND	ND	ND	2	ND	ND	16	19	25	16	19	20
2,3,4,7,8-PeCDF	3	4	9	20	ND	4	ND	ND	19	23	45	52	46	37
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4	3	20	32	ND	7	ND	ND	16	24	69	66	44	38
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5	3	13	30	21	7	7	10	16	27	65	50	46	40
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7	4	22	48	11	10	11	ND	14	31	63	82	62	42
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1	0	ND	15	16	4	ND	ND	NC	12	24	21	6	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	26	11	54	157	48	29	15	27	44	45	220	234	141	116
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4	3	9	66	7	5	ND	10	ND	24	32	36	30	26
OCDF	20	8	48	175	29	23	14	ND	25	46	148	143	83	67
Total PCDD/Fs (fg WHO-TEQ m⁻³)	4	6	13	23	8	8	3	1	19	22	47	50	52	35
PM₁₀ (µg m⁻³)*	34	33	27	27	29	31	23	26	42	43	46	54	48	47
Meteorological parameters^a														
Total Precipitation (mm)	0	0	22	79	54	5	49	34	18	145	9	10	7	2
Average Precipitation (mm)	0	0	2	6	4	3	5	3	2	18	1	1	7	2

ND: Non detectable, ^a Mean values

Liceo station presented higher values of WHO-TEQ PCDD/Fs ranged from 19 fg WHO-TEQ m⁻³ to 52 fg WHO-TEQ m⁻³. This zone has an important influence of high public transportation. High urban density combined with a high rate of vehicle ownership (130 vehicles per 1000 inhabitants) and fuels with high sulfur content (1000–4000 ppm), create a scenario of vehicular emission density – a diffuse source of PCDD/Fs.

On the other hand, lower PCDD/F concentrations were found at Nubia station and values of WHO-TEQ PCDD/Fs ranged from 1 fg WHO-TEQ m⁻³ to 3 fg WHO-TEQ m⁻³. Although Nubia is nearest to industrial zone and Nevado del Ruiz volcano, PCDD/F values suggest that these sources are a minor source of PCDD/Fs, and vehicular emissions are the most important sources of PCDD/Fs in Manizales. Palogrande station presented values in a range of 4 fg WHO-TEQ m⁻³ to 23 fg WHO-TEQ m⁻³. This location is influenced by one of the most important avenues, that connects southeast with downtown and characterized by formation of traffic jams during peak hours.

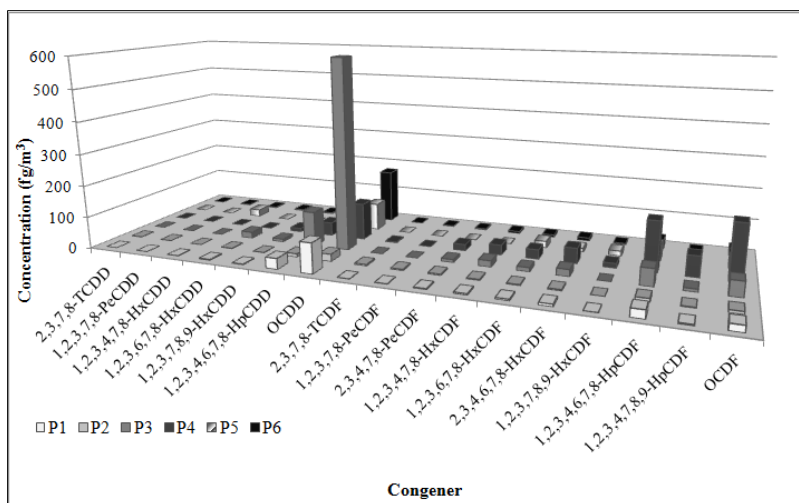
Table 3. Summary statistics of PM₁₀ concentration, particle-bound concentrations of PCDD/Fs, PCDD/PCDF ratios and hypothetical gas-particle emissions of PCDD/Fs in urban area of Manizales city.

	PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	ΣP_{4-8} CDDs (fg m^{-3})	ΣP_{4-8} CDFs (fg m^{-3})	WHO- TEQ (fg m^{-3})	PCDD / PCDF ratio (WHO-TEQ)	Hypothetical Gas- Particle (WHO-TEQ)
Palogrande						
Min	27	39	45	4	0.08	53
Max	34	736	545	23	0.91	324
Mean	30	242	177	10	0.54	145
Nubia						
Min	23	16	47	1	0.12	15
Max	26	165	47	3	0.42	30
Mean	24	91	47	2	0.27	22
Liceo						
Min	42	166	158	19	0.16	247
Max	54	883	709	52	0.59	527
Mean	47	525	453	38	0.35	382

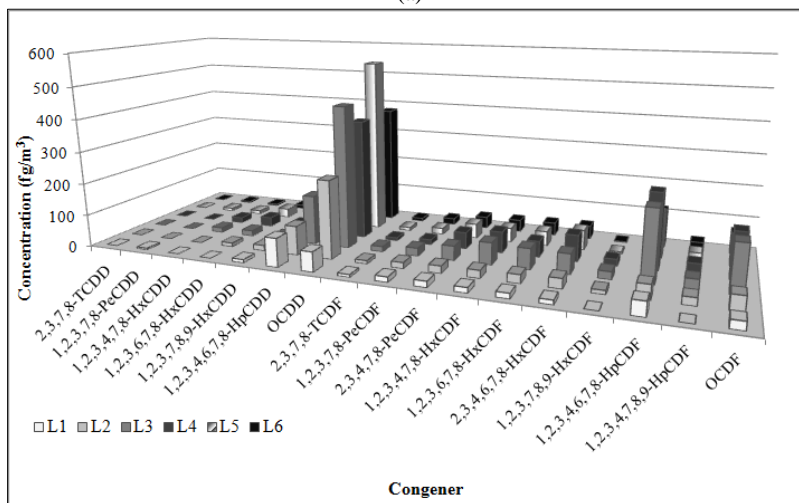
Congener profiles were compared at each station (Fig. 1a–c). Fig. 1a shows congener concentrations of PCDD/Fs in PM₁₀ at Palogrande station. In general, Palogrande presented consistent congener profiles in all samples. These concentration profiles agree with the ones reported by Abad et al. (2007) in which PCDD/F profiles are dominated by OCDD followed by 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Comparing Palogrande concentration profiles with those reported by Cleverly et al. (1997), congener profile suggests sources associated with unleaded gasoline vehicles. Although the most concentrated congener is OCDD, PCDFs were the main contributors to the overall toxicity of the samples in Palogrande.

Congener concentrations of PCDD/Fs in PM₁₀ at Liceo (Fig. 1b) presented similarities with Palogrande. Liceo exhibited consistent congener profiles and showed more elevated levels of penta and hexa furans congeners than the Palogrande station. Avenues and streets, that connect with Liceo station undergo high traffic use by public transportation with diesel as fuel, and diesel fuel combustion emissions were likely contributing to the concentration and profiles of PCDD/Fs. Compared to patterns reported by Cleverly et al. (1997), these profiles are consistent with profiles emitted by diesel trucks. Congener concentration patterns found at Liceo were similar to those reported by Mari et al. (2008) in some sites of Barcelona (Spain), including urban, industrial and background zones. This paper reported concentrations of PCDD/Fs linked to industrial and vehicular sources.

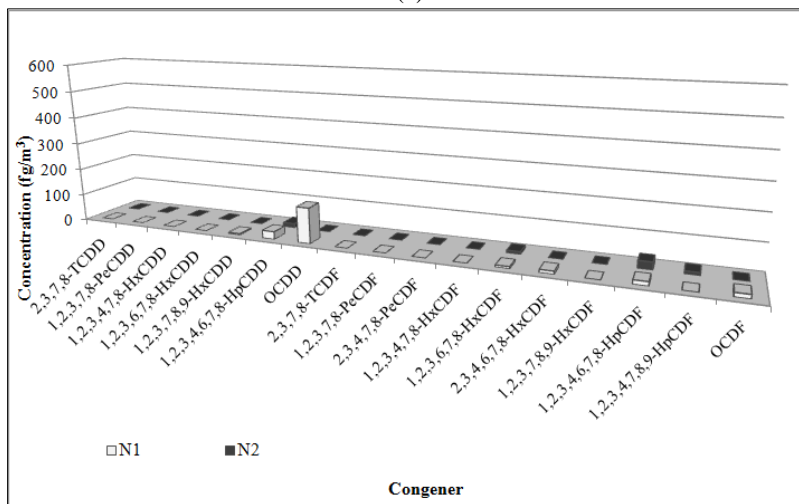
Concentration profiles at Nubia (Fig. 1c) were similar to congener patterns at the other stations with higher values of OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. However, in contrast with Liceo and Palogrande, the principal congeners at the Nubia station were 1,2,3,6,7,8-HxCDF and 1,2,3,7,8,9-HxCDF (Table 2). These patterns suggested other PCDD/F sources. The Nubia station has greater influence from industrial sources such as steel recycling plant, located in the southeastern part of the city.



(a)



(b)



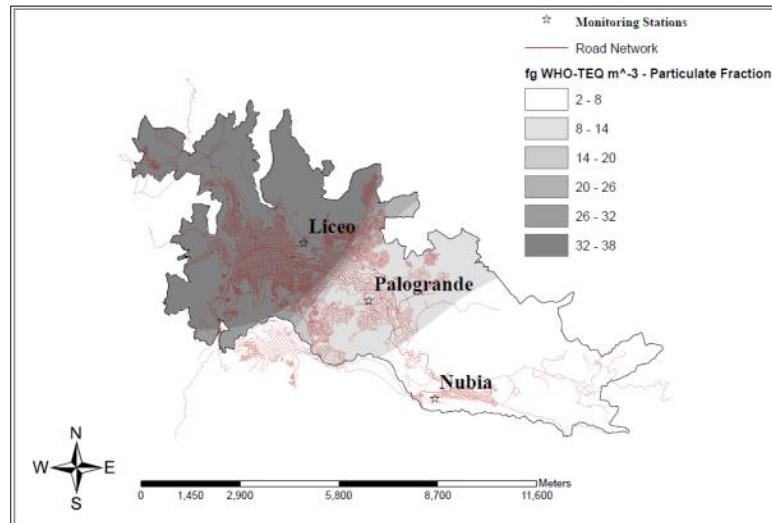
(c)

Figure 1. Congener Concentration of PCDD/Fs in particulate matter (a) Palogrande, (b) Liceo and (c) Nubia.

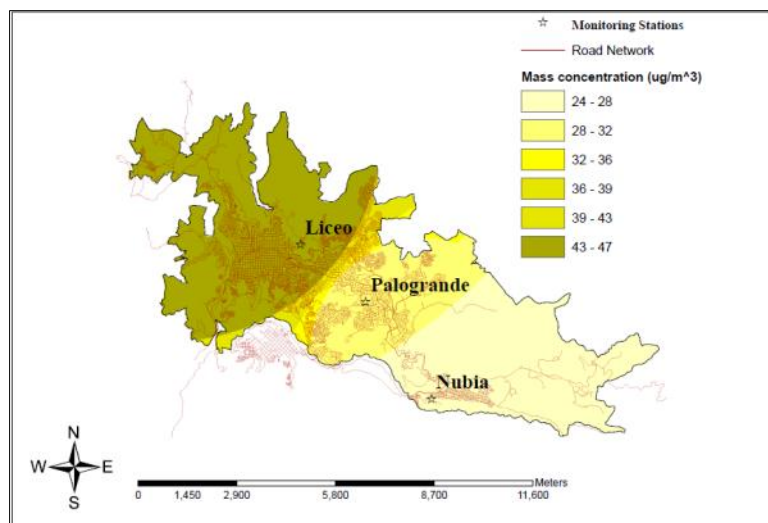
Comparing mean congener profiles in concentration, Liceo presented higher concentrations of all congener. Profiles were dominated in Liceo by OCDD (34%), followed by 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (14%) and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (13%). This station produced significant concentrations of 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8 HxCDF and 1,2,3,6,7,8-HxCDF with respect to same congener in the other two stations, with profiles associated with diesel combustion sources (Cleverly et al., 1997). At Nubia and Palogrande this behavior remained constant. However, the Nubia profile was dominated by the OCDD congener (59%). Concentration profiles at Palogrande were also characterized by OCDD (42%) followed by 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (13%). Similar congener profiles were reported by Abad et al. (2007) and de Assuncao et al. (2005).

3.3. Relationships between PCDD/Fs and PM₁₀

Values of PM₁₀ for each sample are shown in Table 2. PM₁₀ values related to PCDD/Fs in this part correspond only to sample days of PCDD/Fs. Higher values of PM₁₀ were found at Liceo where PM₁₀ concentrations ranged from 35 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 53 $\mu\text{g m}^{-3}$. Palogrande station had the second highest values that ranged from 19 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 41 $\mu\text{g m}^{-3}$ and Nubia station presented concentration values between 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 38 $\mu\text{g m}^{-3}$. PM₁₀ concentrations were consistent with PCDD/Fs behavior, where profiles are Liceo > Palogrande > Nubia. Fig. 2 shows the spatial distribution of mean PCDD/Fs and PM₁₀ values. These results were calculated using ArcGis software and IDW (Inverse Distance Weighting) method to interpolate mean values of each station. Highest concentrations of PCDD/Fs were observed at Liceo station, as well as values of PM₁₀. These results established a direct relation between total WHO-TEQ of PCDD/Fs and PM₁₀ concentration in urban area of Manizales. As is shown in Fig. 2, there was a relation between higher road network density in the city with higher WHO-TEQ of PCDD/Fs and PM₁₀ values.



(a)



(b)

Figure 2. Spatial distribution over urban area of Manizales of: (a) total PCDD/Fs (fg WHO-TEQ m⁻³) and (b) PM₁₀ concentration (µg m⁻³).

Results suggest that PCDDs and PM₁₀ were from different emission sources. Weak correlations were observed between PM₁₀ and PCDDs ($r = -0.55$ and $r = 0.52$ for Palogrande and Liceo respectively) – from a simple regression analysis and ANOVA for PCDD/Fs and PM₁₀ data of Palogrande and Liceo. On the other hand, strong correlations was observed between PM₁₀ and PCDF ($r = -0.73$ for Palogrande and $r = 0.82$ for Liceo) suggesting they arise from similar sources, and this relationship was also observed by de Assuncao et al. (2005).

3.4. Hypothetical gas fraction of PCDD/Fs

Theoretical derivation of the gas fraction based on the particulate fraction helps us approximate total flux of PCDD/Fs in ambient air. Due to gas/particle distribution of PCDD/Fs in ambient air, partition coefficients (K_p) are employed to describe gas–particle partitioning (Pankow, 1994; Lohmann and Jones, 1998). Gas–particle partitioning equation is defined as follows (Pankow, 1994):

$$K_p = \frac{F/PM}{A} \quad (1)$$

where K_p ($m^3 \mu g^{-1}$) is a temperature-dependent partitioning constant, PM ($\mu g m^{-3}$) is the concentration of particulate material, F is the concentration of the compound of interest bound to particles, and A is the gaseous concentration of the compound of interest.

Equation of K_p vs subcooled liquid vapor pressure of each congener are reported (Lohmann and Jones, 1998; Simcik et al., 1998; Lin et al., 2010). The equation is a linear relation of logarithm of K_p against the logarithm of the subcooled liquid vapor pressure, P_L :

$$\text{Log } K_p = m_r * \text{Log } P_L^\circ + b \quad (2)$$

In this sense, it was necessary to calculate the hypothetical contributions of PCDD/Fs in gaseous fraction with theoretical K_p data. Two relations of K_p vs subcooled liquid vapor pressure of each congener were compared. Values of $m_r = -0.62$ and $b = -5.02$ for the first relation were reported by Li et al. (2008a,b), who monitored PCDD/Fs in the ambient air of Taizhou, China and collected

PM₁₀ samples to evaluate particulate fractions of PCDD/Fs. For second relation, the m_f and b values were taken equal to -0.70 and -5.5 respectively for all homologue groups (Lohmann and Jones, 1998). Values of subcooled liquid vapor pressure were taken at similar mean temperature conditions (Lin et al., 2010). Particle and hypothetical gaseous contributions of PCDD/Fs individual congener, calculated using both relations at each station presented similar partitioning pattern at all stations. Lower chlorinated congeners were found primarily in the gas phase (~96% for 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF) and particulate concentration was increasing as chlorinated congeners were higher (OCDD and OCDF with ~45% of particulate fraction). This behavior was similar with the one reported by Li et al. (2008a,b) and Kouimtzis et al. (2002). However, these studies reported higher levels of PCDD/F particulate fractions respect to those observed at Palogrande, Nubia and Liceo. The inverse relation between PM₁₀ and gas fraction in equation 1, had an important influence in high values of gaseous fraction. Values of PM₁₀ obtained in this study were smaller than those reported by Li et al. (2008a,b) and other studies, which used TSP as particulate fraction in ambient air.

Total hypothetical gas-particle of PCDD/Fs in WHO-TEQ (fg m⁻³) are shown in Table 3 (mean values of both equations). These results were compared with typical concentrations of the sum of the tetra- to octa-CDD/Fs homologues in ambient air (Lohmann and Jones, 1998). Manizales exhibited values of PCDD/Fs equivalent to rural sites (\sum TEQ~20–50 fg m⁻³) at Nubia station. Palogrande presented values of both rural sites (in P1 and P5) and urban-industrial sites (\sum TEQ~100–400 fg m⁻³). While Liceo presented values of urban-industrial sites in all samples. Comparing particulate fraction only, Manizales exhibited values equivalent to remote zones at Nubia and rural sites at Palogrande and Liceo.

These preliminary results suggest both spatial patterns and patterns with respect to specific congener species. Spatial patterns arise from topographic differences between stations and the concentration of vehicles at the Liceo station. The difference in the distribution between gas and particulate fraction in Palogrande and Liceo reflects the differences in the profile of two stations.

Table 4 shows some PCDD/F concentrations of other cities of the world. Taking into account results of particulate fraction in Manizales, minimum values of Liceo (19 fg WHO-TEQ m⁻³) were higher than those observed in some urban cities like Catalonia (13 fg WHO-TEQ m⁻³) and Thessaloniki (4 fg WHO-TEQ m⁻³). However, Liceo and Palogrande presented in general comparable values to other cities with rural characteristics like Lancaster, Catalonia and Catalonian town. On the other hand, if hypothetical gas fraction was analyzed, Manizales presented higher PCDD/F WHO-TEQ concentrations than cities like Thessaloniki, Lancaster and Catalonian town; besides, Sao Paulo reported similar values of PCDD/Fs and equivalent pollution influence with vehicular traffic and industrial zones.

Table 4. Comparison of PCDD/Fs with other studies.

Place (Year)	Reference	Range (I-TEQ fg m ⁻³)	Characteristic
Manizales, Colombia (2009-2010) (fg WHO-TEQ m ⁻³) ^C	This study: Liceo ^A	247 – 527	Urban (vehicular traffic, high public transportation)
	This study: Liceo ^B	19 – 52	
	This study: Palogrande ^A	53 – 324	Urban (vehicular traffic)
	This study: Palogrande ^B	4 – 23	
Lancaster, UK (1997)	Lohmann et al., 2000	15 ^a – 320	a: Rural
South Korea (1999-2000)	Oh et al., 2001	34 ^a – 1161 ^b	a: Industrial complex b: Incineration area
Catalonia, Spain (1994- 2000)	Abad et al., 2002	13 ^a – 954 ^b	a: Urban – Industrial b: Near incinerator
Thessaloniki, Greece (1999)	Kouimtzis et al., 2002 ^B	4 ^a – 119 ^a 2 ^b – 178 ^b	a: Urban b: Semirural
Sao Paulo, Brazil (2000 – 2001)	de Assuncao et al., 2005	47 ^a – 751 ^{a,b}	a: Urban (Motor vehicular traffic) b: Urban – Industrial
Catalonia, Spain (1994- 2004)	Abad et al., 2007	5 ^a – 1196 ^a 10 ^b – 357 ^b 5 ^c – 45 ^c	a: Industrial b: vehicular traffic c: Rural
Taizhou, China (2005)	Li et al., 2008	200 – 3450	E-waste dismantling area
Catalonian town, Spain (2007)	Martínez et al., 2010	41.39 ^a – 121.91 ^a 19.44 ^b – 45.69 ^b	a: Industrial b: Town (vehicular traffic influence)

^A Hypothetical gas – particle concentration

^B Particulate fraction only

^C In this study fg WHO-TEQ m⁻³ was used.

4. Conclusions

Manizales presented PCDD/F ambient air emissions ranged from 1 fg WHO-TEQ m⁻³ to 52 fg WHO-TEQ m⁻³. There was a higher PCDD/F concentration and WHO-TEQ at central zone of the city (Liceo). Behavior related to WHO-TEQ concentrations was equivalent to PM₁₀ concentrations, with concentrations profiles at Liceo > Palogrande > Nubia (higher values at center and lower at southeast of the city). Congener profiles of the city were equivalent to those characterized by unleaded gasoline vehicles and diesel trucks sources. Taking into account particle and gas hypothetical fraction of PCDD/Fs, Manizales exhibited values of PCDD/Fs equivalent to rural and urban-industrial sites in the southeast and center of the city respectively.

These trends suggest further data acquisition will provide valuable understanding of the production, fate and transport of contaminants such as polychlorinated compounds and the need for more comprehensive studies in Manizales, to determine values of particulate and gaseous concentrations of PCDD/Fs in ambient air. However, it is necessary to take more samples of PCDD and PCDF and dl-PCBs over the Northwest zone and Southeast zone of the city, to have better accuracy of levels of PCDD/Fs over the urban zone of Manizales.

Acknowledgments

Authors acknowledge Dirección de Investigaciones de Manizales (DIMA), Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, for supporting this project and regional environmental authority (CORPOCALDAS) for their collaboration during the sampler campaign. We also thank to Environmental Catalysis Research Group (Universidad de Antioquia) in Medellín-Colombia for the contribution in the analysis of the samples.

References

Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., Gustems, L., Massagué, G., Puig, O., 2002. Surveillance programme on dioxin levels in ambient air sites in Catalonia (Spain). *Chemosphere* 49, 697–702.

Abad, E., Martínez, K., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J., 2007. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Chemosphere* 67, 1709–1714.

Aristizábal, B., Cobo, M., Montes de Correa, C., Martínez, K., Abad, E., Rivera, J., 2007. Dioxin emissions from thermal waste management in Medellín, Colombia: Present regulation status and preliminary results. *Waste Management* 27, 1603–1610.

Aristizábal, B., Cobo, M., Montes de Correa, C., Martínez, K., Abad, E., Rivera, J., 2008. Baseline levels of dioxin and furan emissions from waste thermal treatment in Colombia. *Chemosphere* 73, S171–S175

Buekens, A., Cornelis, E., Huang, H., Dewettinck, T., 2000. Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes. *Chemosphere* 40, 1021–1024.

Choi, S., Baek, S., Chang, Y., 2008. Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant. *Atmos. Environ.* 42, 2479–2488.

Cleverly, D., Schaum, J., Schweer, G., Becker, J., Winters, D., 1997. The Congenere Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzop-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in the United States. *Organohalogen Compounds* 32.

Countinho, M., Pereira, M., Borrego, C., 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere* 67, 1715–1721.

Daly, G.L., Wania, F., 2005. Organic contaminants in mountains. *Environ. Sci. Technol.* 39, 385–398.

de Assuncao, J.V., Pesquero, C.R., Bruns, R.E., Carvalho, L.R.F., 2005. Dioxins and furans in the atmosphere of Sao Paulo City, Brazil. *Chemosphere* 58, 1391–1398.

Echeverri, C.A., Maya G.J., 2008. Relation between fine particles (PM_{2.5}) and breathable particles (PM₁₀) in Medellin city. *Rev. ing. univ.* 7, 23–42.

Englert, N., 2004. Fine particles and human health - a review of epidemiological studies. *Toxicol. Lett.* 149, 235–242.

Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R., 2003. Factors Governing the Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Remote Areas. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3261–3267.

Gomiscek, B., Hauck, H., Stopper, S., Preining, O., 2004. Spatial and temporal variations of PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and particle number concentration during the AUPHEP—project. *Atmos. Environ.* 38, 3917–3934.

Jones, K.C., de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.* 100, 209–221.

Kadowaki, S., Naitoh, H., 2005. Gas–particle partitioning of PCDD/Fs in Nagoya urban air, Japan. *Chemosphere* 59, 1439–1453.

Kallenborn, R., 2006. Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 100–107.

Kouimtzis, Th., Samara, C., Voutsas, D., Balafoutis, Ch., Müller, L., 2002. PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece. *Chemosphere* 47, 193–205.

Law 1196, 2008. Ratification of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Republic of Colombia.

Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z., Zhang, Q., 2008a. Concentrations, profiles and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. *Atmos. Environ.* 42, 2037–2047.

Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Wang, P., Zhang, Q., 2008b. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China. *Chin. Sci. Bull.* 53, 521–528

Lin, L., Shih, I., Su, J., Shih, M., Lin, K., Wang, L., Chang-Chien, G., 2010. Dry and Wet Deposition of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans on the Drinking Water Treatment Plant. *Aerosol Air Qual. Res.* 10, 321–244.

Lohmann, R., Jones, K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.* 219, 53–81.

Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Gas particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmos. Environ.* 34, 2529–2537.

Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2008. Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* 73, 990–998

Martínez, K., Abad, E., Gustems, L., Manich, A., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J., 2006. PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM₁₀ sampler comparison. *Atmos. Environ.* 40, 567–573.

Martínez, K., Austrui, J.R., Jover, E., Ábalos, M., Rivera, J., Abad, E., 2010. Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device. *Environ. Pollut.* 158, 764–769.

Meire, R.O., Azeredo, A., de Souza Pereira, M., Machado Torres, J.P., Malm, O., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. *Chemosphere* 73, S180–S185.

Oh, J., Choi, J., Chang, Y., 2001. Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. *Atmos. Environ.* 35, 4125–4134.

Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 28, 185-188.

Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Mantilla, E., Ruiz, C.R., 2001. Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmos. Environ.* 35, 845-858.

Resolution 610, 2010. Ministry of Environment, Housing and Territorial Development, Colombia.

Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J., 1998. Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. *Environ. Sci. Technol.* 32, 251-257.

Sloss, L.L., Smith, I.M., 2000. PM₁₀ and PM_{2.5}: an international perspective. *Fuel Process. Technol.* 65-66, 127-141.

UNEP (United Nations Environment Programme), 2002. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Geneva, Switzerland.

UNEP (United Nations Environment Programme), 2005. Ridding the world of POPs: A guide to the Stockholm Convention on persistent organic pollutants.

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 1987. Method 40 CFR Pt. 50, App. J-Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere.

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 1999. Method TO-9A—Determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran in ambient air.

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 2009. Air Quality Index. A Guide to Air Quality and Your Health. Office of Air Quality Planning and Standards.

US FTA—United States-Andean Free Trade Agreement, 2005. Interim Environmental Review.

van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *ToxSci Advance Access published*. 2005 WHO Re-evaluation of TEFs.

van der Oost, R., Beyer, J., Vermeulen, N.P.E., 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13, 57-149.

Velasco, M., 2006. Calidad del aire en la ciudad de Manizales. Corporación Autónoma Regional de Caldas.

Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R., Van Langenhove, H., 2010. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmos. Environ.* 44, 1831-1846.

WHO, 1997. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, vol. 69, Lyon.

WHO, 2000. Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2000 (WHO Regional Publications, European Series No. 91).

WHO, 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Report on a WHO working group, 13–15 January 2003, Bonn, Germany.

WHO, 2005. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment.

2.4.2. dl-PCBs EN EL MATERIAL PARTICULADO (PM₁₀) DEL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES

En 7 muestras destinadas al análisis de PCDD/Fs se realizó también la determinación de la concentración de dl-PCBs. Con los resultados obtenidos, el grupo de investigación presentó una ponencia en el evento internacional: 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, cuyo abstract se muestra a continuación. Debido a que la introducción es equivalente a la presentada en la sección 2.4.1., se muestran los resultados y análisis del trabajo únicamente.

LEVELS OF DIOXIN LIKE POP_s IN THE PARTICLE BOUND FRACTION OF AMBIENT AIR IN AN INTERMEDIATE SIZE ANDEAN CITY

Aristizábal B.H¹, González C.M¹, Morales L², Abalos M², Abad E²

¹Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Hydraulic Engineering and Environmental Research Group, Manizales, Colombia; ²Laboratory of Dioxins, Environmental Chemistry Department, IDÆA-CSIC, Barcelona, Spain.

Trabajo presentado como ponencia en el 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants. 21 - 25 August 2011 Brussels, Belgium

Materials and Methods

During September of 2009 and July of 2010, PM₁₀ samples were collected on glass fiber filters using Hi-Vol samplers according to EPA-40 method⁷ and US EPA Method TO-9A⁷. Soxhlet extraction, clean-up and instrumental analysis were carried out and analyzed by HRGC/MS or HRGC/MS/MS to determine dl-PCBs according to the isotope-dilution method.

Three monitoring stations were established and labeled as Nubia (N), Palogrande (P) and Liceo (L). Liceo is characterized by high public transportation density, which uses diesel as principal fuel. Palogrande, located in a central zone of the city, is influenced by one of the most important avenues that connects south east with downtown. Nubia is located outside of the city without direct influence of transport or industries in its immediate vicinity. However, of the three monitoring stations, Nubia is closest to the industrial area.

Results and discussion

Table 1 shows dl-PCBs results. WHO-TEQ values were calculated according to van den Berg et al. (2006)⁸. Behavior of dl-PCB was characterized by higher values at Liceo ranged from 0.47 fg WHO-TEQ m⁻³ to 1.30 fg WHO-TEQ m⁻³ (170 fg m⁻³ to 480 fg m⁻³). Palogrande exhibited values

in a range of 0.41 fg WHO-TEQ m⁻³ to 1.14 fg WHO-TEQ m⁻³ (330 to 425 fg m⁻³) and Nubia presented the lowest values of dl-PCB with 0.22 fg WHO-TEQ m⁻³ (100 fg m⁻³).

Figure 1 indicates the location of monitoring stations in the city and the spatial distribution of total dl-PCBs. These results were calculated using ArcGis software and IDW (Inverse Distance Weighting) method to interpolate mean values of each station. As shown in figure 1, higher values of dl-PCBs are related to higher density of road network; as a consequence, there is a significance influence of vehicle emissions in the city. Public transportation, which uses dieses as fuel, exerts higher influence over Liceo station due to its vicinity with downtown and Santander Avenue, with the highest traffic counts in the city.

Table 1. Summary of dioxin like PCBs sampling results.

Congener	Palogrande		Nubia		Liceo			WHO-TEF
	Conc. (fg m ⁻³)							
	P1	P2	P6	N2	L1	L5	L6	
PCB-81	1	2	7	1	2	8	8	0.0001
PCB-77	19	10	16	14	32	64	57	0.0001
PCB-126	3	4	10	2	4	12	11	0.1
PCB-169	2	1	8	3	2	9	9	0.01
PCB-123	6	8	14	1	1	16	16	0.0001
PCB-118	174	182	190	51	58	221	214	0.0001
PCB-114	4	3	5	1	6	7	7	0.0005
PCB-105	70	46	46	23	34	91	91	0.0001
PCB-167	33	21	12	2	7	16	14	0.00001
PCB-156	70	45	26	2	18	38	37	0.0005
PCB-157	11	5	5	1	4	7	6	0.0005
PCB-189	33	7	6	ND	2	7	7	0.0001
Total dl-PCBs	425	334	346	101	170	496	477	
dl-PCBs fg WHO-TEQ m⁻³	0.41	0.44	1.14	0.22	0.47	1.34	1.30	
Meteorological parameters*								
Total Precipitation (mm)	0	0	5	34	18	7	2	
Average Precipitation (mm)	0	0	3	3	2	7	2	
Wind velocity (m s-1)	1.1	1.2	0.7	1.1	1.1	1.1	0.9	
Prevailing wind direction (%) (day / night)	SW(12)/ E(33)	SE(11)/ SE(42)	ESE(12)/ ESE(27)	SW(12)/ E(33)	SW(12)/ E(33)	SE(12)/ SE(47)	NW(14)/ SE(50)	

ND: Non detectable, * Mean values

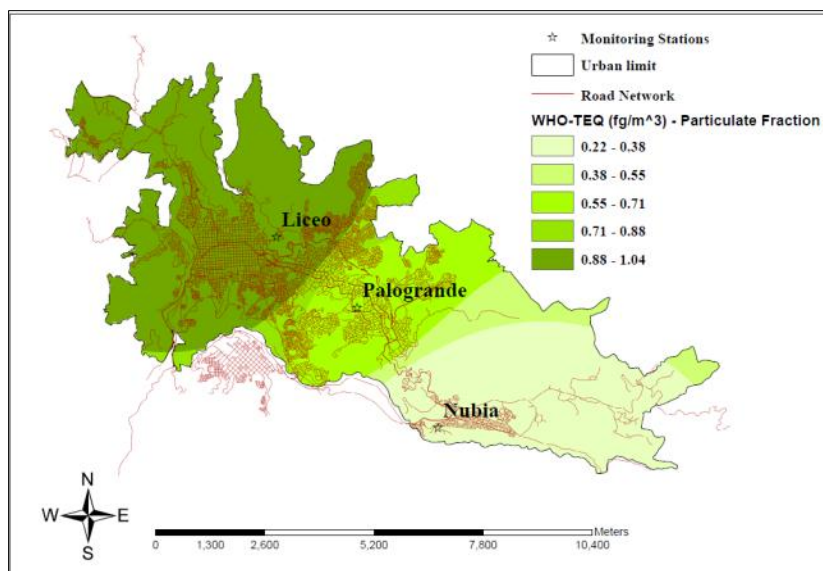
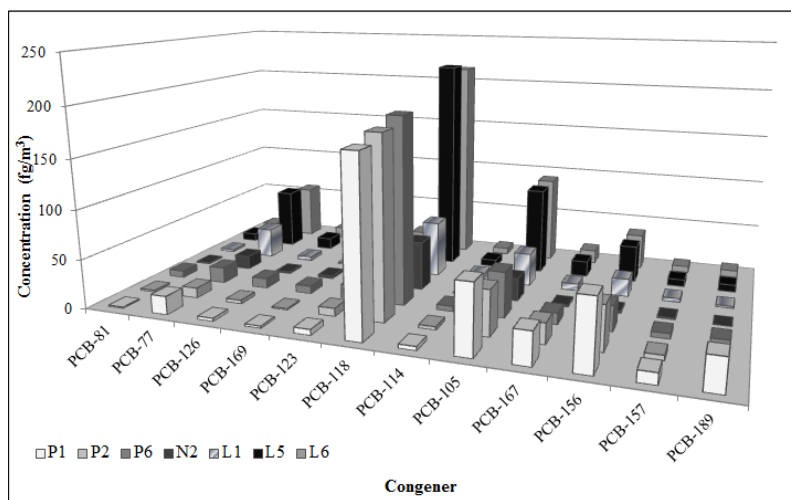
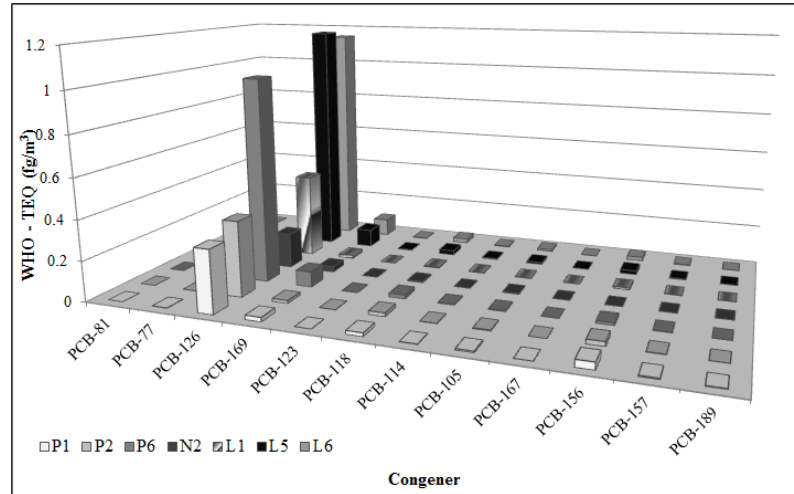


Figure 1. Monitoring stations and spatial distribution of total dioxin-like PCBs (fg WHO-TEQ m⁻³) over urban area of Manizales.

Congener profiles were compared at each station. Figure 2 shows congener behavior of dl-PCBs in particulate matter at all stations. The highest congener concentrations observed (Figure 2a) were PCB-118 at all stations followed by PCB-105. This was consistent with other studies^{2,3} where combustion sources influence PCB levels and patterns in the study area. Martinez et al. (2010)³ reported data from Catalonian town obtained in three sampling campaigns; dl-PCB concentrations ranged from 20.54 fg WHO-TEQ m⁻³ to 26.78 fg WHO-TEQ m⁻³ (industrial influence) and from 9.66 fg WHO-TEQ m⁻³ to 14.84 fg WHO-TEQ m⁻³ (town with influence of traffic). In contrast, Li et al. (2010)⁹ reported data from Northeast China with air concentrations between 415 fg m⁻³ - 24622 fg m⁻³ and WHO-TEQs between 1 fg m⁻³ - 18 fg m⁻³. In terms of WHO-TEQ congener concentration (Figure 2b), PCB-126 was the higher congener. This pattern was agree with the one reported by Martinez et al. (2010)³.



(a)



(b)

Figure 2. Congener concentration of dioxin-like PCBs in particulate matter (a) Total (fg m^{-3}), (b) WHO-TEQ (fg m^{-3}).

Frequency distribution was analyzed (Figure 3) to establish representative patterns of dl-PCBs concentrations obtained in the city. Forty-three percent of samples showed values in a range of 400 fg m^{-3} to 500 fg m^{-3} . Concentrations between 100 fg m^{-3} to 200 fg m^{-3} and 300 fg m^{-3} to 400 fg m^{-3} were roughly equivalent at 29 % each. Results reported by Castro-Jiménez et al. (2008)¹⁰ in a study performed at Lake Maggiore, Italy; shown dl-PCBs patterns in both, particulate and gaseous fraction of air samples. Particle bound concentrations reached 1556 fg m^{-3} , three times higher than results obtained in this study. Particle concentration obtained in Italy seems to be typical for a semi-rural area¹⁰. In this sense, Manizales could have dl-PCBs patterns equivalent to rural or remote regions. As well as, congener patterns reported by Castro-Jiménez et al. (2008) agree with the one found in Manizales, where concentration profiles were dominated by PeCB-118 and PeCB-105 with higher values than the other congeners evaluated.

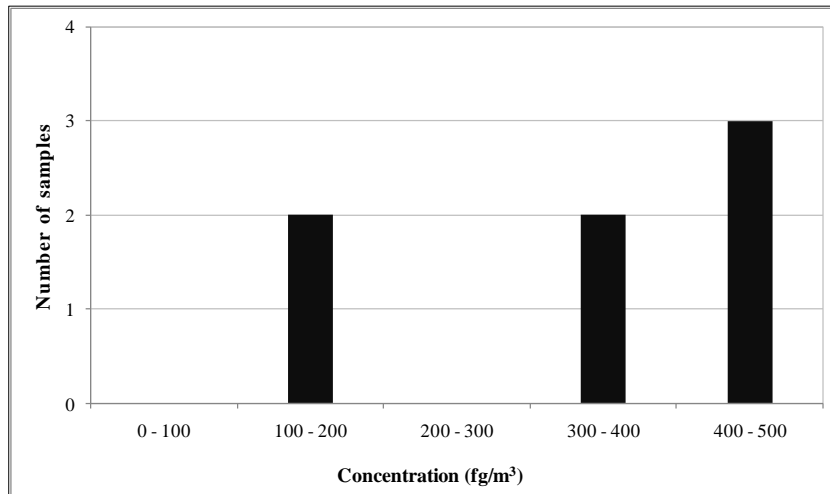


Figure 3. Frequency distribution of dioxin-like PCBs in particulate matter.

In conclusion the highest levels of dl-PCB were observed in the downtown area of Manizales. However, more samples are necessary from the Northwest and Southeast areas of the city to have better characterize dl-PCBs patterns throughout the urban zone of Manizales. In addition, only the particle bound fraction of dl-PCBs was analyzed in this study, and gas phase concentrations are typically higher than particle phase concentrations¹⁰. A more comprehensive study of Manizales could differentiate the values of particulate and gaseous concentrations of dl-PCBs in ambient air and elucidate dl-PCB levels, production, fate and transport.

Acknowledgments

Authors acknowledge Dirección de Investigaciones de Manizales (DIMA) for supporting this project and regional environmental authority (CORPOCALDAS) for their collaboration. We also thank to Environmental Catalysis Research Group (Universidad de Antioquia) in Medellín-Colombia for the contribution in the analysis of the samples.

References

1. Daly G.L., Wania F. (2005); *Environ. Sci. Technol.* 39(2): 385–398
2. Choi S., Baek S., Chang Y. (2008); *Atmos. Environ.* 42: 2479–2488
3. Martínez K., Austrui J., Jover E., Ábalos M., Rivera J., Abad E. (2010); *Environ. Pollut.* 158: 764-769.
4. Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J. (2001); *Chemosphere* 44:1473-1487
5. Abad E., Caixach J., Rivera J., Gustems L., Massagué G., Puig O. (2004); *Sci of Total Environ.* 334-335: 279-285
6. Aristizabal B.H., Gonzalez C.M., Morales L., Abalos M., Abad E., Rivera J. (2010); *Organohalogen Compounds* 72: 1079-1082
7. US EPA—United States Environmental Protection Agency. (1987); Method 40 CFR Pt. 50, App. J and US EPA—United States Environmental Protection Agency. (1999); Method TO-9A
8. van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson
9. Li Y., Wang P., Ding L., Li X., Wang T., Zhang Q., Yang H., Jiang G., Wei F. (2010); *Chemosphere* 79: 253-258
10. Castro-Jiménez J., Mariani G., Eisenreich S.J., Christoph E.H., Hanke G., Canuti E., Skejo H., Umlauf G. (2008); *Chemosphere* 73: S122-S130

2.5. CONCLUSIÓN

En este capítulo se presentó el estudio de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en el material particulado (PM₁₀) del aire ambiente de la ciudad de Manizales. Las mayores concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs se obtuvieron en la estación Liceo localizada en el centro de la ciudad y caracterizada por la influencia de emisiones provenientes de fuentes móviles como el transporte público. Los perfiles de concentración para cada estación indican la influencia de las emisiones vehiculares por el uso de combustibles fósiles principalmente.

Manizales presenta concentraciones de dioxinas y furanos en el material particulado características de zonas rurales, sin embargo, el cálculo hipotético de la fracción gaseosa de PCDD/Fs indicó un aumento importante. Estos resultados indican que se deben realizar nuevos estudios en otras zonas de la ciudad como el noroeste y sureste con el fin de tener una mayor comprensión sobre el comportamiento de los COPs evaluados.

Es importante realizar la caracterización completa teniendo en cuenta la fracción particulada y gaseosa del aire, con el fin de tener una mayor exactitud en el conocimiento de los niveles de PCDD/Fs y dl-PCBs en la zona urbana de Manizales. Para esto las técnicas de monitoreo activo (como el uso de equipos Hi-Vol acoplados con espumas adsorbentes para la determinación de COPs) y monitoreo pasivo (por ejemplo la recolección de COPs sobre espumas adsorbentes aprovechando los movimientos de aire y el mecanismo de difusión), pueden ser técnicas aplicables en Manizales.

CAPÍTULO 3

PRECIPITACIÓN ÁCIDA EN LA ZONA CENTRO Y ORIENTE DE MANIZALES

3.1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la precipitación ácida es reconocido como un importante problema ambiental y uno de los principales efectos de la contaminación atmosférica. Desde que Svante Odén, en 1961, mostrara que la precipitación ácida es un problema global y transfronterizo, diversos estudios en diferentes partes del mundo (principalmente en Europa, Norteamérica y recientemente en Asia) han puesto de manifiesto sus efectos adversos sobre diferentes ecosistemas naturales [42]. Este fenómeno troposférico se caracteriza por la formación de ácidos en la atmósfera a partir de reacciones químicas de precursores gaseosos emitidos por fuentes antropogénicas y naturales. Los ácidos formados son depositados en la superficie terrestre por vía húmeda o seca.

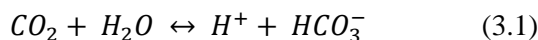
Según Vélez et al. (2010) [7] el monitoreo de la precipitación ácida permite tener una idea del grado de contaminación del aire en un lugar determinado, ya que los niveles de acidez están relacionados con la emisión de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, que son los principales precursores de ácidos sulfúrico y nítrico respectivamente. Sin embargo, debido a la influencia de otros factores meteorológicos, físicos y químicos, la precipitación ácida es un fenómeno de alta complejidad y su estudio debe ser abordado teniendo en cuenta diferentes ejes de análisis, por ejemplo la meteorología de la zona de estudio, fuentes principales de contaminación, el análisis de la composición química de la lluvia y la influencia de otros contaminantes como el material particulado en la generación de acidez. En el caso de la ciudad de Manizales, la existencia de una fuente natural de óxidos de azufre como lo es el volcán Nevado del Ruiz, localizado a 27 km de la ciudad, y la utilización de combustibles con importantes contenidos de azufre son factores que justifican estudios sobre el fenómeno de precipitación ácida.

En este capítulo se tratará únicamente la precipitación ácida por vía húmeda o lluvia ácida. Se muestran los resultados del monitoreo durante los meses de octubre de 2010 y abril de 2011, en el cual se realizó el análisis de acidez y de los iones predominantes del agua lluvia (sulfatos, nitratos, calcio, cloruros). Se examina la influencia de las variables meteorológicas, principalmente la precipitación. Se muestra además, como el contenido iónico del material particulado (PM_{10}) afecta la química de la precipitación, estudiando el fenómeno de remoción por vía húmeda de los iones presentes en el PM_{10} a partir de relaciones entre el contenido iónico principal del PM_{10} y los iones predominantes en la lluvia.

3.2. GENERALIDADES

3.2.1. DEFINICIÓN DEL FENÓMENO

La precipitación ácida por vía húmeda o lluvia ácida es toda precipitación en forma de lluvia, nieve, granizo o niebla que presenta un valor de acidez por debajo de 5.6 unidades de pH, el cual es el valor normal de la lluvia producto del equilibrio químico entre el CO_2 atmosférico y el agua según la reacción 3.1 [7, 43].



Según las condiciones de pH, el agua lluvia se clasifica dentro de cuatro grupos principales (Tabla 3.1) partiendo desde lluvia no ácida hasta lluvia fuertemente ácida.

Tabla 3.1. Clasificación de la lluvia según su valor de pH [5].

pH	Clasificación de la lluvia
$\text{pH} > 5.6$	Lluvia no ácida
$4.7 < \text{pH} \leq 5.6$	Lluvia ligeramente ácida
$4.3 < \text{pH} \leq 4.7$	Lluvia medianamente ácida
$\text{pH} < 4.3$	Lluvia fuertemente ácida

Así mismo, el monitoreo de la precipitación y sus características químicas principales como son los sulfatos y nitratos, permiten catalogar la lluvia ácida como un indicador de contaminación [7]. En la Tabla 3.2 se muestran los niveles que determinan si se presentan o no condiciones de contaminación con base en las concentraciones de sulfatos y nitratos en el agua.

Tabla 3.2. Lluvia como indicador de contaminación [7].

Parámetro	Valor	Característica
pH	< 5.6	Lluvia ácida
	5.6	Valor normal de la lluvia
	> 5.6	Lluvia básica
Sulfatos	20.8 $\mu\text{eq/L}$ – 62.5 $\mu\text{eq/L}$	Zona de baja contaminación
	62.5 $\mu\text{eq/L}$ – 166.6 $\mu\text{eq/L}$	Zona de alta contaminación
Nitratos	6.5 $\mu\text{eq/L}$ – 21 $\mu\text{eq/L}$	Zona de baja contaminación
	21 $\mu\text{eq/L}$ – 48.4 $\mu\text{eq/L}$	Zona de alta contaminación

3.2.2. FUENTES DE GENERACIÓN DEL FENÓMENO DE PRECIPITACIÓN ÁCIDA

Los principales generadores del fenómeno de lluvia ácida son el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Estos gases pueden ser emitidos a la atmósfera por fuentes antropogénicas y naturales como se esquematiza en la Figura 3.1. De especial importancia se consideran las emisiones de SO_2 por quema de combustibles fósiles con contenidos de azufre, así como las emisiones volcánicas.

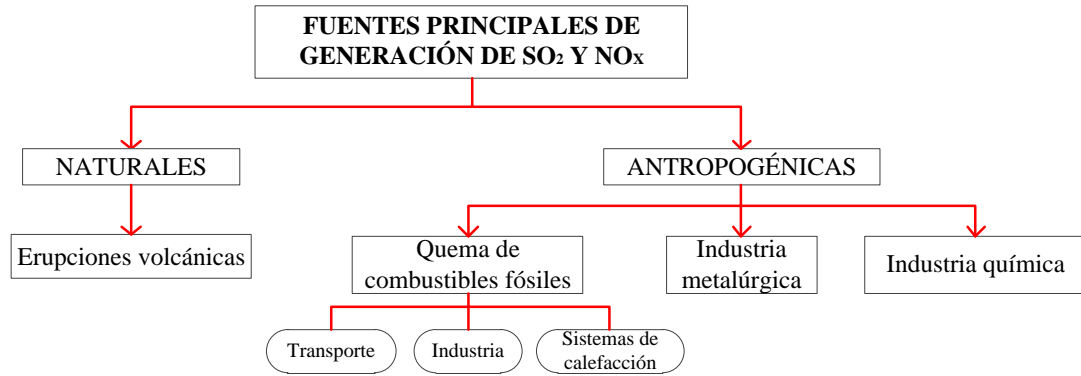


Figura 3.1. Fuentes de generación de SO₂ y NO_x [7, 43].

Los gases liberados a la atmósfera sufren dos tipos de reacciones principales: reacciones de tipo heterogéneo llevadas a cabo en la superficie de las partículas sólidas presentes en la atmósfera, y reacciones multifásicas que toman lugar en el seno de gotas líquidas [44]. En el caso de la generación de los ácidos sulfúrico (H₂SO₄) y nítrico (HNO₃) a partir de SO₂ y NO₂ (Figura 3.2), las reacciones que se experimentan en fase gaseosa se caracterizan por la interacción con diversos tipos de sustancias entre las cuales se destacan [8, 45]:

- Reacción de radicales OH, HO₂ y CH₃O₂ los cuales oxidan al SO₂ y NO₂ para la formación de ácidos sulfúrico y nítrico respectivamente.
- Oxidación del SO₂ y NO₂ con ozono troposférico (O₃).

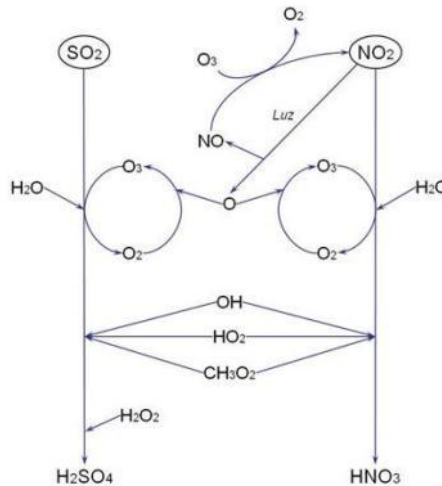


Figura 3.2. Procesos de generación de H₂SO₄ y HNO₃ en la troposfera. Tomado de [7].

Las reacciones en fase líquida presentan mayor afinidad para óxidos de azufre debido a la mayor solubilidad del SO₂ en comparación con el NO₂ [7]. La disolución del SO₂ puede ocurrir en las nubes y gotas de lluvia. La oxidación en fase líquida se da por diferentes mecanismos que incluyen oxidación por peróxido de hidrógeno (H₂O₂), O₃, peróxidos orgánicos y reacciones catalíticas con compuestos como el hierro y manganeso [7, 8].

Según Doménech (1995) [45], unas dos terceras partes de la acidez en el fenómeno de precipitación ácida provienen de los compuestos azufrados, en parte por su alta solubilidad.

3.2.3. EFECTOS AMBIENTALES

Las publicaciones sobre los efectos adversos de la precipitación ácida se remontan a mediados de la década del 50 del siglo XX, cuando Gorham y colaboradores plantearon posibles afecciones sobre lagos y suelos en Inglaterra a causa de incrementos en las condiciones ácidas de la lluvia. Este trabajo fue soportado por los descubrimientos de Odén y Rodhe en Suecia, quienes demostraron que la precipitación ácida es un fenómeno transfronterizo [42]. Los diversos trabajos realizados durante los últimos años y la conformación de redes de monitoreo principalmente en Europa, Asia y Norteamérica han permitido evidenciar efectos adversos sobre suelos, vegetación, ecosistemas acuáticos y materiales (construcciones y monumentos).

Los efectos en suelos varían dependiendo de su capacidad de neutralización, siendo más propensos los suelos no erosionables, caracterizados por su contenido de rocas arsénicas, cuarcíferas y terrenos graníticos. Uno de los efectos principales en suelos es la disolución y lixiviación de iones metálicos, por ejemplo el ion aluminio. El proceso es favorecido a pH ácido y puede generar sequías ya que los iones liberados compiten con los nutrientes necesarios para la supervivencia de las plantas. La acidificación de sistemas acuáticos genera la muerte de ciertos organismos que no pueden sobrevivir bajo condiciones de pH ácido, así mismo, los metales lixiviados en los suelos tienden a depositarse en sistemas acuáticos para posteriormente bioacumularse en los seres vivos y afectar las cadenas tróficas. En el caso de los materiales el efecto más importante es la corrosión que potencializa su efecto al aumentar la concentración de sulfatos en la lluvia. Sobre el ser humano se presentan efectos indirectos, por ejemplo la ingestión de alimentos contaminados con metales debido a lixiviación en suelos y posterior contaminación de acuíferos [7].

3.2.4. PROCESOS DE REMOCIÓN ATMOSFÉRICA POR VÍA HÚMEDA

La deposición húmeda es un proceso natural mediante al cual diversos compuestos presentes en la atmósfera son removidos ya sea por las gotas formadas al interior de las nubes, la lluvia o la nieve. La Figura 3.3 muestra los diferentes procesos que pueden darse al interior y por debajo de las nubes, así como las interacciones que se pueden presentar entre los contaminantes emitidos, ya sea gases o aerosoles con las nubes en la troposfera [12].

Los aerosoles juegan un papel importante en los procesos climáticos debido a las interacciones con la radiación; también permiten la formación de gotas de nubes y cristales de hielo al interior de las nubes que en conjunto sirven de núcleos de condensación de nubes (CCN por sus siglas en inglés) y núcleos de hielo respectivamente [46]. Los núcleos de condensación se pueden definir como partículas que pueden actuar como centros de crecimiento para formar neblina o gotas de nubes en presencia de la supersaturación de vapor de agua. Sin los CCN, las nubes de agua no podrían formarse bajo las condiciones de supersaturación presentes en la atmósfera [12]. La remoción que se da a través de los núcleos de condensación y la posterior formación de gotas de lluvia se caracteriza por procesos de nucleación (Figura 3.3). Otro proceso importante se presenta cuando las gotas de lluvia descienden de la nube y colisionan con las partículas o aerosoles existentes. La remoción efectuada depende en parte de la solubilidad de los compuestos que componen las partículas, el diámetro y el tipo de colisión. Además de esto la intensidad de la lluvia juega un papel importante en este proceso que se lleva a cabo por debajo de la nube [12] (Figura 3.3).

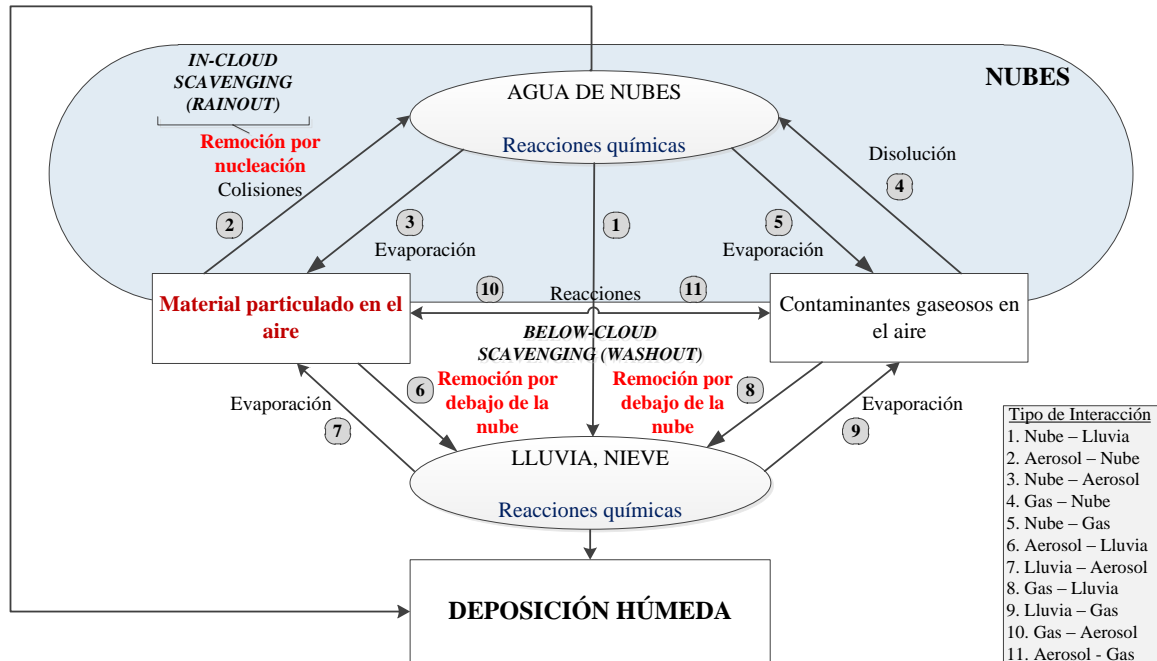


Figura 3.3. Procesos de deposición húmeda en la troposfera. Adaptada de [12].

El proceso de remoción que involucra la precipitación es conocido generalmente como “scavenging”. La eficiencia del proceso se describe mediante la ecuación 3.2, conocida como relación de scavenging, y mediante la cual se obtienen valores (SR_s) que relacionan la concentración del componente de interés en la lluvia (C_{Rain}) y en la matriz de análisis que puede ser el material particulado (C_{PM}) o el aire. A mayor valor del SR el proceso de scavenging es alto garantizando una mayor remoción del contaminante por vía húmeda [47, 48].

$$SR = \left(\frac{C_{Rain}}{C_{PM}} \right) * \rho_{Air} \quad (3.2)$$

3.2.5. ANTECEDENTES DEL SEGUIMIENTO DE LA PRECIPITACIÓN ÁCIDA EN COLOMBIA

El monitoreo de la precipitación ácida a nivel mundial está incluido dentro del seguimiento a escala global de los problemas relacionados con el cambio climático, para lo cual la Organización Meteorológica Mundial (OMM) ha implementado el Programa para la Vigilancia Global (GAW por sus siglas en inglés). Dentro de los parámetros propuestos por la OMM para el monitoreo de la química de la precipitación se encuentra principalmente el pH y los iones predominantes: sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-) [5].

En Colombia, el IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales) es la entidad representante de la OMM y se ha encargado de operar el programa de monitoreo del agua lluvia en el país. A través del SIAC (Sistema de Información Ambiental de Colombia) proporciona información general acerca del fenómeno de precipitación ácida para algunas ciudades principales del país como Bogotá, Barranquilla, Barrancabermeja, Cali, Ibagué, Medellín y Neiva. Las

estaciones están instaladas en los aeropuertos de estas ciudades. El reporte, actualizado hasta el año 2006 reveló la existencia del fenómeno en ciudades como Bogotá y Medellín con valores de pH que alcanzaron 4 y 4.5 unidades respectivamente. Otros estudios han sido realizados por grupos de investigación de universidades del país, por ejemplo los trabajos de Antolínez y Díaz (2003) [49] y Villamil (2004) [50] realizados en la ciudad de Bogotá y enfocados en el seguimiento del fenómeno de lluvia ácida y el diseño de redes de monitoreo para depósitos ácidos.

En Manizales, el diagnóstico realizado en 2008 por Vélez y colaboradores [7] reveló la presencia del fenómeno de precipitación ácida alcanzando un valor medio de acidez de 4.8 unidades de pH y valores de nitratos y sulfatos de 0.46 mg/L y 3.69 mg/L respectivamente. El estudio destacó la necesidad de nuevos monitoreos para generar una mayor comprensión sobre la dinámica y causas del fenómeno en la ciudad, que incluyen principalmente las emisiones de compuestos azufrados provenientes de fuentes móviles debido a la quema de combustibles con contenidos importantes de azufre y la importancia de las emisiones volcánicas provenientes del Nevado del Ruiz, volcán activo ubicado a 27 km de la ciudad.

3.3. METODOLOGÍA

El monitoreo de la precipitación se realizó durante los meses de octubre de 2010 y abril de 2011. Se diseñaron e instalaron 4 estaciones de monitoreo en Agustinos, Liceo, Palogrande y Nubia (ver Fichas de Campo 1, 3, 4 y 5 descritas en el capítulo 1). Las estaciones de monitoreo estuvieron conformadas por dos recipientes de polietileno de dos litros de capacidad, instalados dentro de un sistema aislado y refrigerado previo al monitoreo. Se tomaron 90 muestras de lluvia sobre una base de 24 horas, sin embargo el tiempo de monitoreo fue función de la duración de los eventos de lluvia. Para evaluar la influencia del material particulado sobre la composición química de la precipitación, se tomaron 69 muestras de PM_{10} en las estaciones Liceo, Palogrande y Nubia durante el periodo de monitoreo y se realizaron análisis similares a ambas muestras, lluvia y PM_{10} . La diferencia en el número de muestras de lluvia y PM_{10} radica en que por una parte se utilizaron solo tres estaciones de monitoreo para PM_{10} a diferencia de las cuatro estaciones para recolección de agua lluvia, además de esto la frecuencia de monitoreo de PM_{10} fue menor teniendo en cuenta que los monitoreos se realizaban cada tres días generalmente con el fin de integrar las estaciones Palogrande y Nubia a la red de la Corporación Autónoma CORPOCALDAS, para la cual se adoptan los lineamientos descritos en el Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire desarrollado por el MAVDT (2010) y adoptado mediante resolución 650 de 2010 del MAVDT. El intervalo de tres días para muestreo activo es recomendado en el protocolo mencionado. La Figura 3.4 muestra el diagrama de flujo que resume la metodología empleada.

Se realizó la recolección de la información meteorológica proveniente de las estaciones de monitoreo cercanas. Se tuvo en cuenta la información de precipitación, temperatura ambiente, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, presión barométrica y radiación solar. Con base en los reportes de precipitación, se analizaron por separado muestras para períodos secos y húmedos con el fin de determinar el efecto de la precipitación en la remoción de contaminantes atmosféricos. Además, se realizó el cálculo de la intensidad de la lluvia con base en los reportes de la red de estaciones meteorológicas. Durante los monitoreos de precipitación se realizó el registro de la hora inicial y final de recolección de lluvia, esta información se utilizó para comparar los reportes de la red de estaciones meteorológicas, la cual además de reportar valores medios diarios de todas las variables climáticas y valores totales diarios de precipitación, genera datos cada 5 minutos de las variables. Con estos reportes horarios y el reporte de hora de inicio y final del muestreo de lluvia, fue posible obtener el dato específico de precipitación y duración de los

eventos muestreados, lo cual permitió calcular la intensidad de la lluvia para cada muestra recolectada.

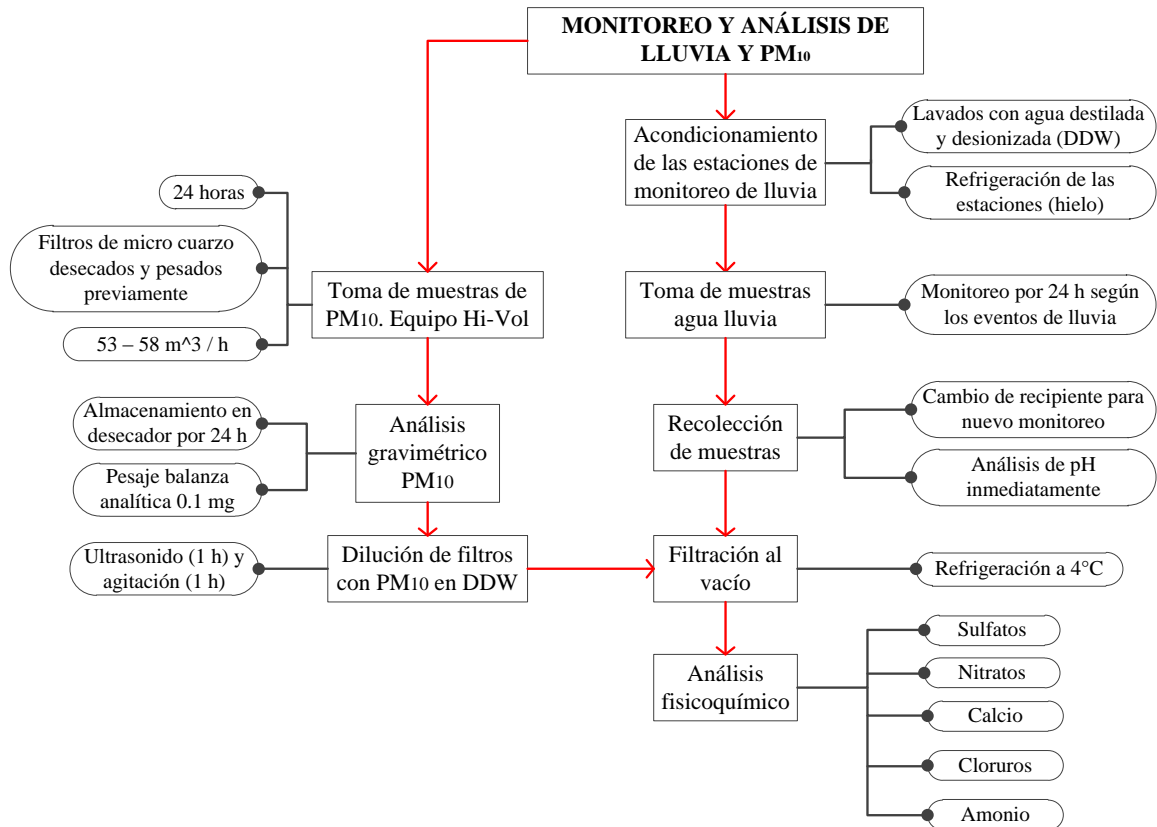


Figura 3.4. Diagrama flujo monitoreo y análisis de lluvia y PM₁₀.

3.4. RESULTADOS

Para mostrar los resultados y análisis del monitoreo de la precipitación ácida y el análisis del fenómeno de scavenging de iones del PM₁₀ en la zona urbana de Manizales, se elaboró un manuscrito que fue sometido en la revista internacional Atmospheric Environment:

ACID RAIN AND PARTICULATE MATTER DYNAMICS IN A MID-SIZED ANDEAN CITY: THE EFFECT OF RAIN INTENSITY ON ION SCAVENGING

C.M. González^a, B.H. Aristizábal^a

^aUniversidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Hydraulic Engineering and Environmental Research Group, Cra 27 64-60, Bloque H Palogrande, Manizales, Colombia

Manuscrito sometido en la revista: Atmospheric Environment

Abstract

Acid rain phenomenon (average WVM pH = 4.9) and a strong association of sulfate scavenging and rain intensity ($R^2 = 0.8118$) were observed over a seven month period (October 2010 to April 2011) at a densely populated mid-sized Andean city (pop 380,000) that occupies mountain ridge topography (2150 m.a.s.l.). Rain chemistry and PM₁₀ were fairly consistent over four sampling sites representing various scenarios of urban density and topography. All stations exhibited differences in the sulfate content in PM₁₀ between dry and wet periods, further illustrating the sulfate scavenging dynamic. Concentration of major ions evaluated in rain were in order of sulfates (35.2 $\mu\text{eq L}^{-1}$ to 53.5 $\mu\text{eq L}^{-1}$) > calcium (14.6 $\mu\text{eq L}^{-1}$ to 17.3 $\mu\text{eq L}^{-1}$) > chlorides (3.5 $\mu\text{eq L}^{-1}$ to 5.1 $\mu\text{eq L}^{-1}$) > nitrates (2.1 $\mu\text{eq L}^{-1}$ to 3.1 $\mu\text{eq L}^{-1}$). Major chemical constituents of PM₁₀ were related with ionic composition of rainwater through scavenging ratios (SRs). High sulfate SRs associated with increased rain intensity reflected higher sulfate ion solubility. Significant contribution of sulfates to total ionic content, higher than 50% at all monitoring stations, suggests important contributions of SO₂ emissions, which could come from three principal sources: vehicular emissions due to Colombian fuels with elevated sulfur content, industrial emissions at southeast of the city, and sulfur gas emissions from a nearby active volcano, Nevado del Ruiz, located 27 km southeast of the city.

Keywords: acid precipitation; scavenging; rain intensity; sulfates; particulate matter; mid-sized Andean cities; Colombia.

1. Introduction

The scavenging of aerosols by precipitation is one of the major mechanisms for maintaining a balance between the sources and sinks of atmospheric particles (Chate et al., 2003). The emission and subsequent removal of aerosols (scavenging) by precipitation may play an important role in the acidic or basic characteristics of precipitation, hence the fate and transport of acid rain (Tang et al., 2005). Little has been documented worldwide between rainfall intensity and the scavenging of particles and their chemical constituents (Chate et al., 2003; Kulshrestha et al., 2009), and little has been reported about rain chemistry and acid precipitation for tropical highland countries like Colombia.

Scavenging of particles takes place either during rainout (in-cloud) where particles serve as cloud condensation nuclei (CCN), or washout (below-cloud) when particles are entrained by raindrops as they fall (Chate et al., 2003). Scavenging ratios (SRs) represent the partitioning of chemical species between rainwater and surface air particles (Galloway et al., 1993; Kulshrestha et al., 2009). The equation can be expressed as

$$SR = \left(\frac{C_{Rain}}{C_{Aerosol}} \right) * \rho_{Air} \quad (1)$$

SR is expressed in kg of air per kg of water, where C_{Rain} is the concentration of the component in precipitation (μg of compound per kg of water), $C_{Aerosol}$ is the concentration of the same component in particulate matter (μg of compound per m^3 of air sampled), and ρ_{Air} is the density of air (kg m^{-3}). Studies developed in Greece and India have reported higher SRs in coarse fraction (3 – 10 $\mu\text{g m}^{-3}$) of aerosol particles with diameter less than 10 μm (PM₁₀) than those found in the fine fraction of PM₁₀ samples (0 – 3 $\mu\text{g m}^{-3}$) (Samara and Tsitouridou, 2000; Kulshrestha et al., 2009). This type of particles have been linked with illnesses and deaths from heart or lung disease, which includes heart failure and coronary artery disease, asthma, chronic obstructive pulmonary disease and alveoli damage (WHO, 2003, 2005; US EPA, 2009).

During recent decades, population growth and industrial expansion have increased emission of aerosols, sulfur and nitrogen compounds, which degrade the air quality and increase risks to human health. One of the effects of air pollution is the formation of acid rain, recognized as a global environmental problem adversely affecting soils, vegetation, aquatic ecosystems, and historical buildings and monuments (Cowling, 1982; Seinfeld and Pandis, 2006). In an unpolluted environment, rainwater has a pH of 5.6 due to carbonic acid formation. Precipitation less than pH 5.6 is considered acid rain (Seinfeld and Pandis, 2006). Greater levels of acidity result primarily from the formation of sulfuric and nitric acids (H_2SO_4 and HNO_3). According to Domenech (1995), two-thirds of acid rain result from the presence of sulfur compounds, due to sulfur's high-water solubility. Another process producing acid rain is scavenging of sulfate aerosols through wet deposition - a complex interaction that includes factors such as particle size, rain intensity and cloud dynamics (Encinas et al., 2004; Mouli et al., 2005). Haywood and Boucher (2000) estimated most global sulfur aerosol is anthropogenic, with 72% produced by combustion of fossil fuel. The remaining 28% results from marine dimethyl sulfide emissions (19%), volcanic activity (7%), and biomass burning (2%).

Atmospheric particulate matter and acid rain pollution has been well documented in Europe, North America and Asia (Cowling, 1982; Rodhe, 1989; Huang et al., 2008; Kulshrestha et al., 2009) and poorly documented for tropical highlands. Studies in South America have focused on southeastern Brazil and more natural areas in the Amazon Basin (Lara et al., 2001). Human settlements located in the central-range of the tropical Andes (1000 m.a.s.l. - 2500 m.a.s.l.) exert strong pressure over surrounding natural conservation areas. Public health problems result from exposure to the high urban density forced by mountain slopes and limited areas for development. This concern is exacerbated by high average annual precipitation, and the presence of temperature inversions with the potential to trap parcels of polluted air in mountainous areas (Fernández et al., 2003; Daly and Wania, 2005). In Colombia the hydroclimatology is influenced by the double passage of the intertropical convergence zone (ITCZ) affecting central and western Colombia, and resulting in a bimodal annual cycle of precipitation with distinct rainy seasons (April–May and October–November) (Poveda et al., 2005).

Previous studies in the Colombian highlands documented the importance of volcanic sources of sulfates in rain chemistry, as well as, a regional presence of the acid rain phenomenon. Veneklaas (1990), studied nutrient fluxes over two Andean mountain rain forests through sampling of bulk precipitation (wet and dry deposition) and throughfall water; revealing differences of nutrient fluxes due to factors like climate, geography and nutrients in soils. In addition, IDEAM (Institute of Hydrology, Meteorology and Environmental Studies) compiled information about sulfates, nitrates and acid precipitation from 2001 to 2006, demonstrating the presence of acid precipitation with pH values reaching 4 and 4.5 in Bogotá (pop 7,400,000) and Medellín (pop 2,250,000) respectively, and highlighting the importance of sulfates in the production of acid rain for the Colombian mountain region (Costa et al., 2007).

Manizales represents a mid-sized Andean city (pop 380,000) located between Bogotá and Medellín on the western slopes of the Cordillera Central (2150 m.a.s.l.). Dense urban population results from the limited area available for development due to steep slopes surrounding Manizales. Prevailing winds follow diurnal air flow regimes – upslope during the day, downslope during the night. Two major sources of pollutants are important in Manizales. Emissions from fuels with high sulfur content (300 ppm - 500 ppm) in a city with high vehicular ownership (130 vehicles per 1000 inhabitants), and industrial activity due to thermal processing of wastes, metal recycling and food processing. There is also influence from an active volcano (Nevado del Ruiz); a natural source of sulfur, nitrogen, and carbon species, located 27 km away from urban zone. Recently, acid precipitation was observed in Manizales with a mean pH of 4.8 units (Vélez et al., 2010).

The meteorology of Manizales is characterized by wide diurnal variation in temperature (12°C - 24°C), pressure (785 hPa - 795 hPa), and relative humidity (50% - 100%). The relatively low wind velocity, rarely exceeding 4 m s⁻¹, contributes to minimal dispersion of anthropogenic emissions. High annual rainfall (1870 mm yr⁻¹) contributes to wet deposition of pollutants thus scavenging of particles. The city is characterized by a tropical mountain climate influenced by the ITCZ and its mountainous geography (Witte, 1995).

There is a need for more comprehensive studies related to atmospheric particles, rain chemistry, acid precipitation, and their dynamics with the increase of urban development in tropical mountain ecosystems. Anthropogenic emissions and their impacts to air quality are becoming more important in a region originally dominated by volcanic emissions. Scavenging dynamics of ions in rain chemistry will reveal important mechanisms to the fate and transport of not only particulate matter but also nutrients and ultimately the acid rain phenomenon. This paper analyzed the precipitation chemistry in four different points of Manizales city throughout October 2010 and April 2011. Samples were analyzed in terms of wet scavenging processes and prevailing ion concentrations, analyzing the influence of precipitation and rain intensity. Sources of main ions in rain were studied using Pearson coefficients. Results obtained were compared with similar data reported in other regions around the world.

2. Materials and methods

2.1 Sampling and meteorological data

The urban area of Manizales forms an elongated shape oriented northwest to southeast and occupies mostly ridge topography, changing into more valley topography in the southeastern most zone. Four sampling stations were chosen along this axis over a total horizontal distance of approximately 6.8 km (Figure 1). Two stations were located 1 km apart in the most densely urban downtown area (Agustinos and Liceo). One station was located in the central area of the Manizales ridge (Palogrande) and the fourth station was located in the southeast valley zone (Nubia). The three ridge sampling stations have little vertical separation with approximately 10 m difference. However the southeastern most station (Nubia) occupies a lower position approximately 60 m below. Both Agustinos and Liceo are characterized by high surrounding traffic emissions of public transportation, and have little influence from industrial activity. Palogrande is located in a mostly residential area, near an important corridor connecting downtown Manizales. Vehicles fueled with gasoline and diesel are the principal air pollution sources. Nubia station is located in the southeastern zone, with less proximity to major transport corridors in its vicinity. Nubia is adjacent to the industrial area to the southeast and it is the nearest station to the Nevado del Ruiz volcano.

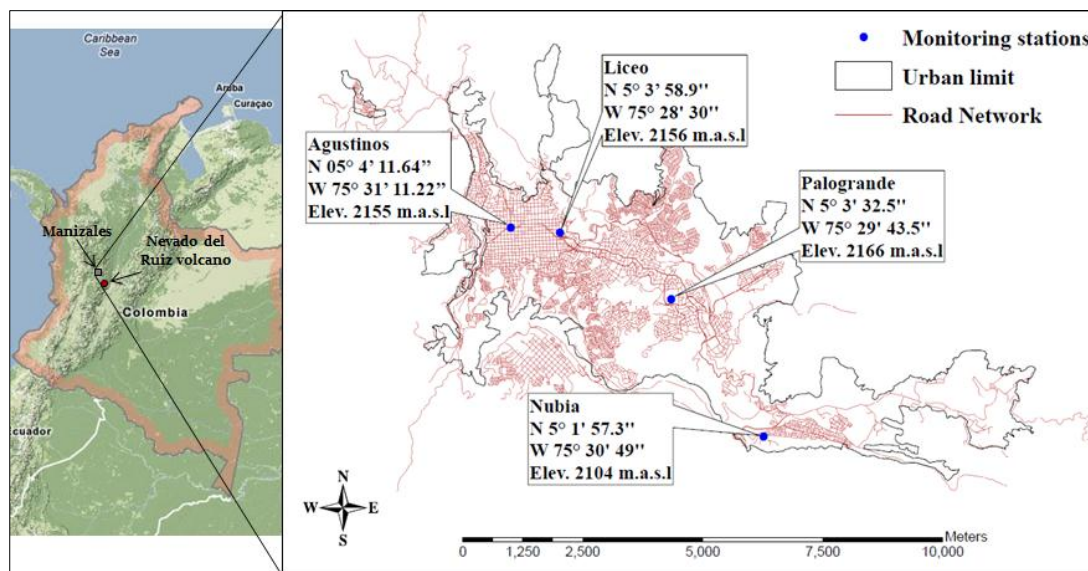


Figure 1. Map of the studied area and sampling stations.

Acid rain in Manizales was analyzed from a total of 91 rain samples collected during a period of October 2010 and April 2011. The number of samples at each station varied from 30 samples in Palogrande, 22 samples in Nubia, 24 samples in Liceo, and 15 samples in Agustinos. Collectors consisted of a funnel and polyethylene bucket (2000 ml capacity) designed according to Cooper et al. (1976). The collectors were placed 1 m above the roof of buildings approximately 11 m above ground surface below. Samples were taken for a 24 h basis depending on rainfall occurrence. Prior to the monitoring process, buckets and funnels were pre-washed with distilled deionized water (DDW) to avoid contamination of samples. In Liceo, Palogrande and Nubia 69 samples of 24 h PM_{10} aerosol were collected during sampling campaign on quartz-fiber filters using Hi-Vol Samplers (HVS) according to US EPA-40 Method (US EPA, 1987). Samples were collected from a height of about 10 m above ground level (equipment placed around 5 m of distance regarding to rain samplers). The HVS was connected to a vacuum pump and between 1280 m^3 and 1400 m^3 of air mass was collected in 24 h at a sampling flow rate of $53 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} - 58 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. The filters were weighed before and after sampling (pre-desiccated) in an analytical balance with a precision of 0.1 mg. The PM_{10} concentrations have been performed following US EPA-40 Method (US EPA, 1987) and expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$.

In order to analyze meteorological effects on rain chemistry, each monitoring station were located next to meteorological stations of Manizales. Meteorological data was obtained to find relations and patterns among acidity, major chemical ions and main meteorological variables, analyzing mainly the influence of precipitation accumulations and rain intensity in scavenging of chemical constituents in particles. Considering rain samples, meteorological data used for each sample corresponded to average values of monitoring time (duration of rain events). In the case of particulate matter, meteorological data for each sample corresponded to 24 h average values.

Average values of meteorological parameters are summarized in Table 1, including speed and wind direction, temperature, atmospheric pressure, relative humidity, solar radiation and total precipitation. The precipitation measurements were characterized by high accumulation in all months except in January, which had low rainfall accumulation. In general, Manizales is a city with a tropical mountain climate influenced by the ITCZ (Witte, 1995). However on a smaller

scale, Cortes (2010) identified distinct zones within Manizales where rainfall patterns were independent of each other and highly variable.

The local climate of Manizales is characterized by low wind speed and upslope-downslope daily wind patterns. This is important because low wind velocity limits dispersion of contaminants and diurnal flow patterns may direct contaminants towards populated areas. The diurnal pattern of air movement is important for transport of sulfur gas emissions from Nevado del Ruiz volcano. The general movement of air is upslope during the day and downslope during the night as a result of radiation heating and cooling.

Table 1. Meteorological data measured at Manizales (Colombia).

Month	Air Temperature (°C)	Wind velocity (m s ⁻¹)	Atmospheric pressure (mm Hg)	Relative humidity (%)	Solar radiation (W m ⁻²)	Total precipitation (mm)	Prevailing wind direction (%) (day ^a / night ^b)
October 2010	16	0.6	593	84	335	321	N (18) NNE (17)/ ESE (41) SE (17)
November 2010	15	0.6	589	94	301	308	WNW (11) SE (10)/ SE (20) ESE (19)
December 2010	16	0.5	593	88	285	282	N (30) NNW (25)/ ESE (32) E (22)
January 2011	17	0.6	593	80	355	60	NNW (30) W (20)/ ESE (41) E (24)
February 2011	16	0.7	593	85	366	319	NNW (29) NW (18)/ E (31) ESE (21)
March 2011	16	0.7	594	86	347	286	NNW(26) WSW(18)/ ESE (27) E (23)
April 2011	16	0.6	596	88	319	310	NNW (29) NW(21)/ E(34) ENE(25)

^aFrom 06:00 to 17:55 hours

^bFrom 18:00 to 05:55 hours

2.2. Analytical procedure

Emissions from fossil fuel combustion produce higher levels of nitrates and sulfates in rain (Huang et al., 2008), and these are the principal ions forming acid precipitation (Seinfeld and Pandis, 2006). In addition, calcium is a common cation in rain due to contribution of mineral soils, and is one of the major buffering ions in precipitation (Huang et al., 2008). These ions were selected because of their important role in dynamics of air pollution and acid precipitation. Worldwide, different acid rain networks measure only principal ions such as proton, sulfates, nitrates, calcium and ammonium (Krupa, 2002). In Manizales principal ions were measured in rain and PM₁₀ samples including sulfates, nitrates and calcium, taking into account vehicular emissions as well as emissions from Nevado del Ruiz volcano.

After the collection of rainfall events, samples were transferred to the laboratory, where pH measurements were performed within two hours of collection. Analyses of pH were performed in a pH meter WTW 330i Set Sent41-1. The equipment was calibrated before every measurement using standard buffer solutions of pH 4.00 and 7.00. The concentration of proton (H⁺) was calculated from pH values. Afterwards, samples were filtered through 0.45 µm membrane filter and stored at 4°C until analysis. In the case of PM₁₀, after weighting process PM₁₀ samples were stored in polyethylene bags and placed under refrigeration at 4°C. Filters with PM₁₀ were sonicated in DDW during one hour, shaken, refrigerated and filtered through 0.45 µm membranes; this dilution method was performed following the methodology reported by Chow et al. (1998).

Sulfates and nitrates were analyzed by colorimetric techniques. For sulfates, the barium chloride turbidimetric method was implemented using a spectrophotometer Thermo Fisher Scientific-Genesys 20. Nitrates were analyzed by ultraviolet (UV) spectrophotometric screening method in a spectrophotometer Perkin Elmer-Lambda 20. Other studies have reported results of precipitation chemistry using colorimetric techniques (Veneklaas, 1990). Calcium was analyzed by atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer-3110). Ammonium (NH_4^+) and chlorides (Cl^-) were analyzed in a set of 14 samples of rain and 6 samples of PM_{10} . Analysis for ammonium was carried out by distillation-titrimetric method using a distiller Büchi 320 and automatic titrator 702 SM Titrino-Metrohm. Finally, chlorides were analyzed by argentometric method. Analytical procedures for liquid samples were performed following the methodologies reported by APHA-AWWA-WPCF (2005) and detailed description of analytical methods was published there.

In order to guarantee the reliability of the analytical procedures, blanks and replicate samples were used. PM_{10} filter blanks were analyzed in order to find ion compounds in quartz fiber filters. Equipment performance and quality of reagents were checked routinely with standard solutions following the recommendations of APHA-AWWA-WPCF (2005).

2.3. Statistical analysis

Simple regression analysis was used to correlate scavenging ratios of ions and rain intensity. Low significant difference (LSD) Fisher test was used to estimate concentrations of sulfates in PM_{10} for wet versus dry periods. Pearson coefficients were used to find the relationships between pairs of ions using a simple regression model. ANOVA was applied to determine the confidence levels between these variables. Other studies have reported similar statistical procedures in order to find possible emission sources using the chemical characteristics of rain (Pelicho et al., 2006; Huang et al., 2008).

3. Results and discussion

3.1. Acidity and ionic composition of rainwater

All sampling sites exhibited acidity in rainfall less than pH 5.6 (Figure 2). During the seven month period with 91 rainfall events, 36% of the events exhibited rain with $\text{pH} \geq 5.6$; 23% of the events exhibited rainfall ranging between $5.6 < \text{pH} < 5.0$, and 41% exhibited acid rain less than $\text{pH} \leq 5.0$. Figure 2 shows average pH values and standard errors obtained in all stations. The highest average acidity in rainfall was observed in Palogrande (pH average = 5.1) followed by Agustinos (5.2), Liceo (5.3) and Nubia (5.5). This pattern suggests possible influence of vehicular emissions over downtown and the central area of the city, where lower mean pH values of rainwater were obtained, and emissions of SO_2 and NO_x combined with a low wind velocity contributed to local zones of acid rain formation.

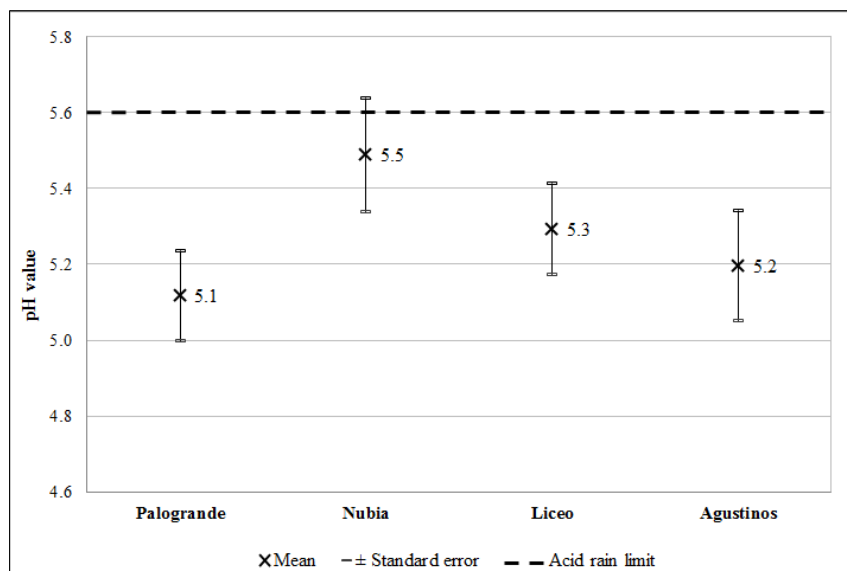


Figure 2. Average pH values in rainwater samples.

Sulfates made up the largest percentage of total ionic content. Results summarized in Table 2 show volume weighted mean (VWM) concentrations, which were calculated according to Seqheira and Lai (1998) using the formula $X = \frac{\sum_{i=1}^N X_i P_i}{\sum_{i=1}^N P_i}$; where P_i is the precipitation amount corresponding to the i th sample, X_i is the concentration of the species and N is the number of samples. Results for pH calculated from H^+ VWM presented a significant reduction with values under 5 pH units in Nubia, Agustinos and Palogrande with respect to average values. An average VWM value of 4.9 pH units was observed, which confirmed the presence of acid rain in Manizales.

Sulfates comprised 60%, 57%, 55% and 52% of ionic content for Nubia, Liceo, Agustinos and Palogrande respectively. This reflected a predominance of SO_2 emissions. Concentrations of major ions were in order of $SO_4^{2-} > Ca^{+2} > Cl^- > NO_3^-$ and a low concentration of ammonium was obtained in all stations with values of all samples under detection limit. VWM values of predominant ions ranged from $35.2 \mu\text{eq L}^{-1}$ to $53.5 \mu\text{eq L}^{-1}$ for sulfates and $14.6 \mu\text{eq L}^{-1}$ to $17.3 \mu\text{eq L}^{-1}$ for calcium, while chlorides and nitrates showed lower contributions with ranges from $3.5 \mu\text{eq L}^{-1}$ to $5.1 \mu\text{eq L}^{-1}$ for chlorides and $2.1 \mu\text{eq L}^{-1}$ to $3.1 \mu\text{eq L}^{-1}$ for nitrates. Merkisz et al. (2002) found the source of sulfates in rain to be the emissions of gases and aerosols resulting from the combustion of high sulfur content fuels. Values of sulfur content in Colombian fuels are relatively high with 300 ppm in gasoline and 500 ppm in diesel since 2010 (Resolution 1180, 2006). Another possible source was industrial activity, including emissions from thermal processing of wastes, metal recycling, and food processing. Finally, a natural volcanic source of sulfur emissions from Nevado del Ruiz located 27 km southeast of the city, contributing with daily emissions of sulfur gases. Air descending the northwestern slopes of Nevado at night (Table 1) indicates an important yet undocumented transport of atmospheric sulfur to Manizales. The presence of calcium in rain suggests mineral soil contribution in a zone dominated by volcanic ash soils. Calcium is recognized as one of the major components in soils of Andean ecosystems (Veneklaas, 1990) and one of the most mobile elements in the weathering process of volcanic ash soils (Lizcano et al., 2006). The relatively high annual rainfall of Manizales promotes erosion, leaching, dissolution and re-precipitation of calcium. Natural and anthropogenic activities induce soil disturbance providing mechanisms for re-suspension of calcium in the atmosphere.

Volume weighted mean concentrations made it possible to compare the ionic concentrations from wide range of precipitation depths at each station. All stations exhibited reductions in VWM, suggesting that lower rainfall depths result in higher ionic concentrations. This overall reduction is likely due to lower dilution in or below-cloud levels (Anatolaki and Tsisouridou, 2009). The exception was the VWM calcium concentration for Nubia - but the difference was minimal (Table 2).

Table 2. Summary of rain sampling results.

	Palogrande Station ($\mu\text{eq L}^{-1}$)				Nubia Station ($\mu\text{eq L}^{-1}$)			
	Mean	Min	Max	VWM	Mean	Min	Max	VWM
pH	5.1	3.5	6.5	4.8 ^a	5.5	4.2	6.6	4.9 ^a
H⁺	24.8	0.3	338.8	14.2	11.6	0.3	58.9	11.5
SO₄⁻²	46.8	2.8	105.8	39.4	59.8	5.6	93.3	53.5
NO₃⁻	3.9	0.7	12.7	2.9	3.4	1.1	6.9	3.1
Ca⁺²	19.8	6	122.3	14.9	16.4	9.5	26.9	17.3
Cl⁻	5.1	6.2	4.2	5.1	3.1	2	3.9	3.5
Ppt (mm)^b	465				378			
	Liceo Station ($\mu\text{eq L}^{-1}$)				Agustinos Station ($\mu\text{eq L}^{-1}$)			
	Mean	Min	Max	VWM	Mean	Min	Max	VWM
pH	5.3	4.3	6.2	5.0 ^a	5.2	4.2	6	4.9 ^a
H⁺	11.1	0.6	50.1	9.3	13.3	1	58.9	11.4
SO₄⁻²	45.8	2.8	89.1	42.8	49.4	4.2	97.4	35.2
NO₃⁻	3.5	0.5	10.7	2.7	4.6	1	10.9	3.1
Ca⁺²	22.1	5.7	112.3	14.8	26.7	6	116.8	14.6
Cl⁻	5	7.3	3.4	5.1	-	-	-	-
Ppt (mm)^b	749				479			

^apH from conversion of the volume-weighted $[H^+]$

^bSum of precipitation of events sampled

3.2. PM₁₀ ionic composition and ion scavenging

Sulfate content in PM₁₀ had the highest composition in all stations, followed by nitrates, calcium and chlorides, with overall mean values of 28.5 $\eta\text{mol m}^{-3}$, 9.9 $\eta\text{mol m}^{-3}$, 9.7 $\eta\text{mol m}^{-3}$ and 2.7 $\eta\text{mol m}^{-3}$ respectively (Table 3). The composition of ions in PM₁₀ was similar at all stations throughout the city. Higher ambient air mean PM₁₀ concentration was observed in Liceo (44 $\mu\text{g m}^{-3}$), a central urban zone with significant public transport and influenced by one of the principal avenues in the city. Similar peak PM₁₀ concentrations were observed for Liceo in a previous study (Aristizábal et al., 2011).

Scavenging processes were analyzed for pair data of aerosol and rain samples. Mean values of Scavenging Ratios (SR) obtained in Palogrande, Nubia and Liceo are summarized in Table 3. Higher values were obtained for sulfates with mean SR equal to 1390 followed by calcium (mean SR = 959) and nitrates (mean SR = 404). Although ionic content of nitrates in PM₁₀ was similar to calcium content, the scavenging of nitrates was smaller than the other main ions evaluated. Different particle characteristics have been recognized as controlling factors for scavenging

process; examples are higher SR values for larger diameter particles and higher SR values for differences in ionic solubility such as with sulfate (Samara and Tsitouridou, 2000).

Table 3. Summary of PM₁₀ sampling results and average SRs.

	Palogrande Station ($\eta\text{mol m}^{-3}$)				Nubia Station ($\eta\text{mol m}^{-3}$)				Liceo Station ($\eta\text{mol m}^{-3}$)			
	Mean	Range	Std ^b	SR ^c	Mean	Range	Std ^b	SR ^c	Mean	Range	Std ^b	SR ^c
PM ₁₀ ^a	25	14 - 39	6	-	25	16 - 42	7	-	44	27 - 57	8	-
SO ₄ ⁻²	27.1	11.9 - 45.4	9.9	1209	29.5	10.1 - 54.1	9.3	1628	29.5	1.7 - 65.2	13.8	1334
NO ₃ ⁻	8.9	3.9 - 13.3	2.1	550	8.5	5.3 - 15.7	2.4	422	12.3	8.6 - 22.1	3.6	239
Ca ⁺²	10.1	4.9 - 19.5	4.1	706	7.3	3.3 - 10.3	1.7	902	11.6	7.1 - 19.4	4.1	1270
Cl ⁻	2.9	1.3 - 4.4	2.2	-	3.3	2.6 - 4.6	1.2	-	2.0	1.6 - 2.6	0.5	-

^aValues in $\mu\text{g m}^{-3}$

^bStandard deviation

^cMean values of Scavenging Ratios (SR), (kg of air per kg of water)

In Manizales, high sulfate SRs were associated with rain intensity. Figure 3 shows the variation of SRs for sulfates, nitrates and calcium obtained at all stations versus rain intensity for all stations. The strong positive association between sulfate SRs and rainfall intensity ($R^2 = 0.8118$) reflects in part high sulfate solubility, this pattern suggests that rain intensity had important influence on sulfate scavenging process. On the other hand, nitrates and calcium SRs remain almost constant in spite of rain intensity increases. Detail comparison of SRs reported in literature is difficult due to the diversity of sampling conditions and calculation methods employed (Samara and Tsitouridou, 2000). Factors like climate variability of each region and differences in urban and natural environments cause the lack of baseline levels of SRs, in order to compare SRs for different regions of the world. Manizales exhibited lower SRs than those reported in the urban zone of Vitoria, Spain, where high value of sulfate SR (2830) was attributed to anthropogenic and marine contributions, and a high calcium SR (3983) was explained in terms of crustal ions from soil dusts in the coarse particle size (Encinas et al., 2004). Similar causes of high SRs were reported by Samara and Tsitouridou (2000) in the urban area of Thessaloniki, Greece, with values of SRs equal to 3365 for calcium, and 2138 for sulfates. These studies reported higher contributions of calcium than sulfates sources to the rain, in contrast with Manizales where sulfates were higher than other ions evaluated.

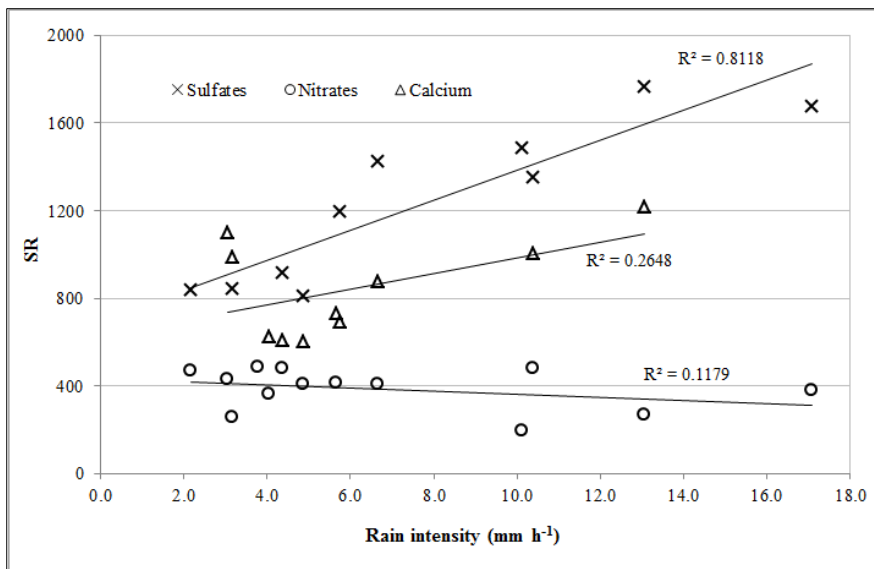


Figure 3. Scavenging ratios versus rain intensity at Manizales city.

The scavenging of sulfates in PM₁₀ by rain was further illustrated by results depicted in Figure 4, which shows the comparison of average concentration of sulfates in PM₁₀ during dry periods (little to no rain, < 1 mm per day) versus wet 24 hour periods (rains > 2.5 mm per day). There was a significant difference of two mean values with a confidence level of 95%. - calculated with LSD Fisher test. Higher mean value of sulfates in PM₁₀ for dry periods (32.7 $\mu\text{mol m}^{-3}$) with respect to mean value in wet periods (24.1 $\mu\text{mol m}^{-3}$) confirmed the scavenging process by rain and the influence of sulfates content in PM₁₀ over chemical composition of rainwater in Manizales.

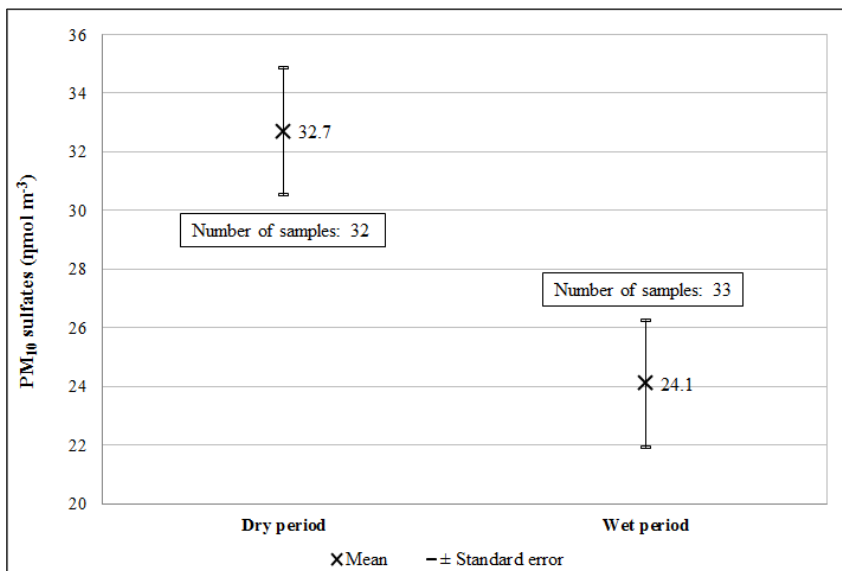


Figure 4. Comparison of average sulfate content in PM₁₀ during dry and wet periods.

3.3. Analysis of ion sources in rainwater

In order to find the origin of rainwater ionic species Pearson correlation coefficients were calculated between pairs of ions analyzed in majority of samples (Table 4), including proton (H^+), sulfate (SO_4^{-2}), calcium (Ca^{+2}) and nitrate (NO_3^-). Correlation coefficients observed between SO_4^{-2} and NO_3^- at Palogrande ($r=0.62$), Liceo ($r=0.52$) and Agustinos ($r=0.83$), suggest the origin these ions from SO_2 and NO_x emissions through perhaps fossil fuel combustion, showing the importance of SO_2 and NO_x vehicular emissions around Palogrande, Liceo and Agustinos, where public transportation is frequent as well as particular vehicles are common during rush hours. Also, another factor could include volcanic activity with mainly SO_2 contributions. Similar patterns were reported by Huang et al. (2008) in Shanghai where anthropogenic sources like coal/fuel consumption from urbanization and vehicles emission contributed to high-acidic ions in precipitation.

Nubia had lowest correlation coefficient between SO_4^{-2} and NO_3^- ($r=0.27$). This result suggests other predominant sources of sulfate like Nevado del Ruiz volcano, taking into account that gases emitted by this volcano contains larger quantities of sulfur species in comparison with nitrogen species (Giggenbach et al., 1990). In addition, industrial processes (e.g. metal recycling) could be sources of sulfates rain around Nubia station. The effect of these sources over Nubia was reinforced with night wind pattern (Table 1) and greater proximity of industrial and volcanic sources over Nubia station.

On the other hand, Pearson correlations (Table 4) obtained for Ca^{+2} - SO_4^{-2} , and Ca^{+2} - NO_3^- suggest possible buffering and neutralization of acid rain due to calcium compounds. According to Veneklaas (1990), calcium is recognized as an important constituent of mineral soils in tropical mountain ecosystems. Other studies which found calcium from mineral soils as the principal factor of neutralization in rain, suggested possible reactions of minerals like calcium carbonate ($CaCO_3$) with H_2SO_4 and HNO_3 to form calcium sulfate ($CaSO_4$) and nitrates salts (i.e. $Ca(NO_3)_2$) (Cooper et al., 1976; Huang et al., 2008). Climate variability in Manizales and varied topography explain differences in concentration of ions and correlations at each station. According to Cortés (2010), Manizales is comprised of diverse zones with different behavior in terms of rain variability. The sampling stations associated with these different zones were demonstrated by Cortés (2010) to exhibit significant variability of precipitation.

Table 4. Pearson correlation coefficients (r) between ionic concentrations in rainwater at each sampling station.

	Palogrande			Nubia		
	H^+	SO_4^{-2}	NO_3^-	H^+	SO_4^{-2}	NO_3^-
SO_4^{-2}	0.35			0.24		
NO_3^-	0.47*	0.62**		0.14	0.27	
Ca^{+2}	0.35	0.63*	0.45	0.47	0.25	0.78*
	Liceo			Agustinos		
	H^+	SO_4^{-2}	NO_3^-	H^+	SO_4^{-2}	NO_3^-
SO_4^{-2}	0.34			0.43		
NO_3^-	0.07	0.53*		0.83*	0.83**	
Ca^{+2}	0.54*	0.52*	0.7**	0.41	0.71	0.96**

^aValues statistically significant at $P<0.05$

^bValues statistically significant at $P<0.01$

3.4. Rainwater chemistry compared with other zones of the world

Average VWM values obtained in this study were compared with other selected areas of the world (Table 5). Previous studies of rain chemistry in South American remote regions reported values of sulfates in a range of $1.2 \mu\text{eq L}^{-1}$ to $5 \mu\text{eq L}^{-1}$ and nitrates in a range of $0.5 \mu\text{eq L}^{-1}$ to $2.7 \mu\text{eq L}^{-1}$ (Galloway et al., 1982, 1996; de Mello, 2001). Comparing these reports with results obtained in Manizales, all stations presented VWM nitrates comparable to remote zones ($3.0 \mu\text{eq L}^{-1}$ as average value in the city); while VWM sulfates presented an important increment regarding to remote zones with an average value of $42.7 \mu\text{eq L}^{-1}$. Sulfate content of rain in Manizales presented comparable values of rural zones like Albany, New York, U.S.A (Table 5), which was affected by regional sources from anthropogenic activities, and Ankara, Turkey, with high influence of fossil fuel combustion processes (residential heating and motor vehicle emissions mainly) from near Ankara urban area (Topçu et al., 2002). On the contrary, sulfate VWM was higher than semi-urban area of Londrina, Brazil, city with similar population characteristics than Manizales and similar anthropogenic sources of pollutants like SO_2 ; however, Londrina has an urban area (1724.7 km^2) much larger than the urban area of Manizales (54 km^2), and there is no near influence of an active volcano. An opposite pattern was found for nitrates and chlorides comparing Manizales with those reported in Guaíba, an inland zone of Brazil. The results suggest that sulfate compounds are the main sources of acidity in rainwater in Manizales, perhaps produced from vehicular emissions and volcanic activity.

High acidity levels were found in Manizales respect to cities like Mexico City, Mexico (megacity), and Tirupati, India, which reported higher ionic content of acidic ions in rainwater, however, the neutralization effect described in these cities are attributed to both calcium compounds, mainly from soil dusts, and ammonium, from agricultural processes, explained the low acidity levels and evidence the wide range of factors affecting acid precipitation phenomenon.

Table 5. Summary of mean VWM ionic composition of rain at other sites of the world ($\mu\text{eq L}^{-1}$).

Place (year)	Type	pH	SO_4^{-2}	NO_3^-	Ca^{+2}	Cl ⁻	Reference
<i>Manizales, Colombia (2010 – 2011)</i>	<i>Urban</i>	<i>4.9</i>	<i>42.7</i>	<i>3.0</i>	<i>15.4</i>	<i>4.6</i>	<i>Present study</i>
Mexico City, Mexico (2001 – 2002)	Urban - Megacity	5.1	61.9	42.6	26.4	9.6	Baez et al., 2007
Shanghai, China (2005)	Urban - Megacity	4.5	199.6	49.8	203.9 8	58.3	Huang et al., 2008
Tirupati, India (2000 – 2001)	Urban	6.8	128	40.8	150.7	33.9	Mouli et al., 2005
Londrina, Brazil (1998 – 2002)	Semi-urban	5.5	17.6	17.8	-	18	Pelicho et al., 2006
Ankara, Turkey (1994 – 1996)	Rural	6.3	48	29.2	71.4	20.4	Topçu et al., 2002
Albany, New York (1986 – 1988)	Rural	4.2	52.8	29.8	6.5	5.6	Khwaja and Husain, 1990
Guaíba, Brazil (2002)	Inland	5.7	13.2	2.5	8.4	7.0	Migliavacca et al., 2005

4. Conclusions

Acid precipitation phenomenon was observed in Manizales during the sampling campaign with an average VWM value of 4.9 pH units. Higher values of sulfates in rainwater than other main ions were found and significant influence of anthropogenic processes like vehicular emissions, as well as natural processes like volcanic activity could contribute to high levels of sulfates. Rain intensity was found to be a controlling factor for sulfate scavenging in the city. High sulfate SRs associated with increased rain intensity reflected higher sulfate ion solubility. The contribution of ions evaluated over urban area of Manizales, presented small variations per station; furthermore, a similar acidity of rain over the urban area of the city was observed in this study.

Further studies that analyze values of air pollutant emissions and behavior of major ions in precipitation during both wet and dry seasons could establish the major causes of the presence of acid precipitation in the city, and a better understanding of the processes behind this complex phenomenon, including its variations according to the weather and climate of mountain regions. Likewise, studies analyzing emissions and trajectories of sulfur and aerosol compounds from anthropogenic sources as well as the Nevado del Ruiz volcano may contribute with the understanding about the effects of these important anthropogenic and natural source of pollutants over air quality in Manizales.

Acknowledgments

Authors acknowledge Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales and Dirección de Investigaciones de Manizales (DIMA), for supporting this project. Also, the regional environmental authority (CORPOCALDAS) for their collaboration during the sampling campaign.

References

- Anatolaki, Ch., Tsitouridou, R., 2009. Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation. A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Research* 92, 100-113.
- APHA, AWWA, and WPCF, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association Publ., 21th Edition, United States of America.
- Aristizábal, B.H., González C.M., Morales, L., Abalos, M., Abad, E., 2011. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in urban air of an Andean city. *Chemosphere* 85, 170-178.
- Baez, A., Belmont, R., Garcia, R., Padilla, H., Torres, M.C., 2007. Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. *Atmospheric Research* 86, 61-75.
- Chate, D.M., Rao, P.S.P., Naik, M.S., Momin, G.A., Safai, P.D., Ali, K., 2003. Scavenging of aerosols and their chemical species by rain. *Atmospheric Environment* 37, 2477-2484.
- Chow, J.C., Watson, J.G., 1998. Guideline on speciated particulate monitoring. US EPA, 4-12.
- Cooper Jr., H.B.H., Lopez, J.A., Demo, J. M., 1976. Chemical composition of acid precipitation in Central Texas. *Water, Air and Soil Pollution* 6, 351-359.
- Cortés, A.C., 2010. Análisis de la variabilidad espacial y temporal de la precipitación en una ciudad de media montaña andina. Caso de estudio: Manizales. M.S. Tesis, Escuela de Arquitectura y Urbanismo. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, Colombia.

Costa, C., Saldarriaga, G., Lozano, R., Suárez, R., 2007. Informe anual sobre el estado del medio ambiente y los recursos naturales renovables en Colombia: Calidad del aire. IDEAM, Colombia.

Cowling, E.B., 1982. Acid precipitation in historical perspective. *Environmental Science & Technology* 16 110A-123A.

Daly, G.L., Wania, F., 2005. Organic contaminants in mountains. *Environmental Science & Technology* 39, 385–398.

de Mello, W.Z., 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution* 114, 235-42.

Doménech, X., 1995. Química atmosférica: Origen y efectos de la contaminación. Miraguano Eds, Madrid.

Encinas, D., Calzada, I., Casado, H., 2004. Scavenging ratios in an urban area in the Spanish Basque country. *Aerosol Science and Technology* 38, 685-691.

Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R., 2003. Factors Governing the Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Remote Areas. *Environmental Science & Technology* 37, 3261-3267.

Galloway, J.N., Likens, G.E., Keene, W.C., Miller, J.M., 1982. The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research* 87, 8771-8786.

Galloway, J.N., Savoie, D.L., Keene, W.C., Prospero, J.M., 1993. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for non-sea sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the Atmosphere over the North Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 27, 235-250.

Galloway, J.N., Keene, W.C., Likens, G.E., 1996. Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Paine National Park, Chile. *Journal of Geophysical Research* 101, 6883-6897.

Giggenbach, W.F., Garcia, N., Londoño, A., Rodriguez, L., Rojas, N., Calvache, M.L., 1990. The chemistry of fumarolic vapor and thermal-spring discharges from the Nevado del Ruiz volcanic-magmatic-hydrothermal system, Colombia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 42, 13-39.

Haywood, J., Boucher, O., 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics* 38, 513–543.

Huang, K., Zhuang, G., Xu, C., Wang, Y., Tang, A., 2008. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmospheric Research* 89, 149-160.

Khwaja, H. Husain, L., 1990. Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment* 24, 1869-1882.

Krupa, S.V., 2002. Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. *Environmental Pollution* 120, 565–594.

Kulshrestha, U.C., Reddy, L.A.K., Satyanarayana, J. Kulshrestha, M.J., 2009. Real-time wet scavenging of major chemical constituents of aerosols and role of rain intensity in Indian region. *Atmospheric Environment* 43, 5123-5127.

Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V., 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 35, 4937-4945.

Lizcano, A., Herrera, M.C., Santamarina, J.C., 2006. Suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil* 6, 167-198.

Merkisz, J., Kozak, M., Bielaczyc, P., Szczotka, A., 2002. An investigation of influence of diesel fuel sulfur content on particulates emissions from direct injection common rail diesel vehicle. *Journal of KONES* 3-4, 1231-4005.

Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1829-1844.

Mouli, P.C., Mohan, S.V., Reddy, S.J., 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment* 39, 999-1008.

Pelicho, A., Martins, L., Nomi, S., Solci, M., 2006. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). *Atmospheric Environment* 40, 6827-6835.

Poveda, G., Mesa, O.J., Salazar, L.F., Arias, P.A., Moreno, H.A., Vieira, S.C., Agudelo, P.A., Toro, V.G., Alvarez, J.F., 2005. The diurnal cycle of precipitation in the tropical Andes of Colombia. *Monthly Weather Review* 133, 228-240.

Resolution 1180, 2006. Ministry of Environment, Housing and Territorial Development and Ministry of Mines and Energy, Colombia.

Rodhe, H., 1989. Acidification in a global perspective. *Ambio* 18, 155-160.

Samara, C., Tsiouridou, R., 2000. Fine and coarse ionic aerosol components in relation to wet and dry deposition. *Water, Air and Soil Pollution* 120, 71-88.

Seinfeld, J.H., Pandis S.N., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.

Sequeira, R., Lai, C.C., 1998. Small-scale spatial variability in the representative ionic composition of rainwater within urban Hong Kong. *Atmospheric Environment* 32, 133-144.

Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H., Sun, Y., 2005. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment* 39, 3397-3406.

Topçu, S., Incecik, S., Atımtay, A.T., 2002. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. *Atmospheric Research* 65, 77-92.

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 1987. Method 40 CFR Pt. 50, App. J—Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere.

US EPA—United States Environmental Protection Agency, 2009. *Air Quality Index. A Guide to Air Quality and Your Health*. Office of Air Quality Planning and Standards.

Veneklaas, E.J., 1990. Nutrient fluxes in bulk precipitation and throughfall in two montane tropical rain forests, Colombia. *Journal of Ecology* 78, 974-992.

Vélez, J.J., Valencia, M., Londoño, A., González, C.M., Mariscal, J.P., 2010. Contaminación del aire y Lluvia ácida: Diagnóstico del fenómeno para la ciudad de Manizales. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales.

WHO, 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Report on a WHO working group, 13–15 January 2003, Bonn, Germany.

WHO, 2005. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment.

Witte, H.J., 1995. Distribución estacional y altitudinal de la precipitación, la temperatura y la humedad en el transecto Parque los Nevados. *Análisis Geográficos* 25, 12-65.

3.5. CONCLUSIÓN

Durante el período de monitoreo se identificó la presencia del fenómeno de lluvia ácida en la ciudad, obteniendo un valor medio de pH (VWM) igual a 4.9 unidades. La mayor contribución a la acidez de la lluvia en Manizales proviene de la mayor concentración de sulfatos respecto de otros iones como nitratos y cloruros. Este comportamiento sugiere la influencia principalmente de emisiones provenientes de fuentes móviles y emisiones naturales de gases azufrados del volcán Nevado del Ruiz.

Existe una contribución del PM_{10} a la química de la precipitación, principalmente al aumento del contenido de sulfatos en la lluvia. La evaluación del fenómeno de scavenging sugiere que los sulfatos del material particulado son propensos a experimentar procesos de remoción por vía húmeda que se incrementan con el aumento de la intensidad de lluvia. Tanto la acidez de la lluvia como las concentraciones de iones predominantes en el agua presentaron valores equivalentes en la ciudad con pequeñas variaciones por estación, por lo que se puede concluir que el fenómeno de lluvia ácida afecta a toda el área urbana de Manizales.

CAPÍTULO 4

MODELACIÓN CON WRF/CHEM: ASPECTOS BÁSICOS PARA SU APLICACIÓN EN MANIZALES

4.1. INTRODUCCIÓN

La modelación atmosférica es una herramienta fundamental para la investigación y entendimiento de los procesos de dispersión y deposición de contaminantes atmosféricos, así como la influencia de variables meteorológicas como la precipitación, dirección y velocidad del viento en dichos procesos. La aplicación de modelos que integran la meteorología y los procesos de reacción y dispersión de contaminantes atmosféricos sobre zonas de topografía compleja como lo es la región andina de Colombia, es un campo que ha sido poco explorado. Ejemplos exitosos sobre el uso de modelos de contaminación atmosférica se trasladan a ciudades como Bogotá y Medellín donde se ha avanzado de manera significativa en este campo, y se han logrado integrar los esfuerzos de la academia y las corporaciones autónomas regionales.

La simulación y predicción en el campo de la calidad del aire revisten un gran reto, debido a que se involucran tanto factores meteorológicos (como precipitación, velocidad y dirección del viento, radiación, dinámica de nubes) y procesos químicos en la atmósfera (emisión, transformación y deposición de contaminantes). Estos factores interactúan el uno con el otro; un ejemplo claro es la interacción de aerosoles con los núcleos de condensación así como la influencia de las nubes y precipitación sobre las transformaciones químicas y procesos de remoción de contaminantes en la atmósfera [51].

Recientemente, la utilización de modelos numéricos de transporte químico se ha convertido en una herramienta indispensable para estudiar la relación y efecto de los contaminantes sobre el ambiente y la salud de la población. Recientes avances desarrollados por importantes centros de investigación internacionales como NCAR (National Center of Atmospheric Research), NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), entre otros, han permitido el desarrollo de modelos meteorológicos como el “Weather Research and Forecasting model (WRF)”, modelo gratuito que es utilizado actualmente por el IDEAM con fines de pronóstico del tiempo. La creación del modelo químico gratuito WRF/Chem el cual fue acoplado al WRF, se constituye en una adaptable y útil herramienta para la modelación “en línea” de la química y la meteorología en un amplio rango de escalas [52]. Algunos ejemplos importantes sobre estudios utilizando el modelo WRF/Chem, tienen que ver con la determinación de concentraciones de ozono en regiones

de topografía compleja, el análisis espacio-temporal de diferentes escenarios de emisiones de contaminantes atmosféricos y la estimación del transporte y deposición de sustancias ácidas [52]. Este último ejemplo de aplicación puede tener gran relevancia no solo en Manizales sino también en otras regiones de Colombia donde se ha identificado la presencia del fenómeno de lluvia ácida.

Este capítulo presenta una descripción general del modelo de dispersión WRF/Chem el cual combina la meteorología dinámica y las interacciones químicas en la atmósfera para simular el comportamiento de variables meteorológicas y contaminantes atmosféricos. Se muestran además los resultados de la aplicación preliminar del modelo sobre la región andina de Colombia enfocado principalmente a la ciudad de Manizales, analizando la dispersión de las emisiones de dióxido de azufre del volcán Nevado del Ruiz como una de las fuentes existentes para la generación de precipitación ácida en Manizales.

4.2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO WRF/CHEM

4.2.1. GENERALIDADES

Los modelos que describen el comportamiento atmosférico se basan en las ecuaciones de la mecánica de fluidos y la termodinámica para describir el comportamiento de la atmósfera. El conjunto de ecuaciones en derivadas parciales es un sistema de ecuaciones simultáneas y no lineales. Para su solución deben aplicarse métodos aproximados que puedan ser programados en una computadora. En el caso del modelo WRF (Weather Research and Forecasting) uno de los métodos utilizados para la solución de las ecuaciones que describen el comportamiento atmosférico es el método de las diferencias finitas, el cual representa una manera de evaluar las derivadas parciales en el tiempo y el espacio [53, 54]. El WRF es un modelo no-hidrostatístico generado a partir de códigos FORTRAN y soportado en plataforma UNIX.

La realización del acoplamiento entre el WRF y el modelo WRF/Chem, ha permitido incluir dentro de la simulación meteorológica la parte de interacción de los procesos de reacción y dispersión de los compuestos químicos que son emitidos a la atmósfera ya sea por acción natural o por acción antropogénica. La necesidad de acoplar la simulación química con el componente meteorológico surge debido a que en la atmósfera real los procesos físicos y químicos están entrelazados y ocurren simultáneamente. Fenómenos como los procesos de remoción de contaminantes atmosféricos por medio de la lluvia, la dinámica de formación de nubes y precipitación afectada por la presencia de diversos tipos de aerosoles, y los cambios en el balance radiactivo de la atmósfera por la presencia de compuestos químicos como el SO_2 y los aerosoles, son algunos ejemplos de la interacción entre la química atmosférica y la meteorología [52].

Una de las ventajas del modelo WRF/Chem sobre otros modelos de dispersión tradicionales como el ISC3 (desarrollado por la EPA), el CALPUFF y el modelo CMAQ, es la capacidad de modelar simultáneamente el componente meteorológico y químico garantizando que procesos como cambios en la velocidad y dirección del viento, formación de nubes y dinámica de la precipitación sean modelados teniendo en cuenta la influencia de la parte química, lo cual es muy importante en las predicciones de calidad del aire [51].

4.2.2. COMPONENTES DEL MODELO WRF/CHEM

El modelo WRF/Chem tiene una estructura de funcionamiento similar al modelo WRF y por lo tanto la parte meteorológica en el modelo WRF/Chem se trabaja con las bases de funcionamiento del WRF. Los componentes principales del modelo WRF, cuya versión más actualizada es el ARW (Advanced Research WRF), se muestran en la Figura 4.1. En esta Figura se muestran únicamente los componentes utilizados en la modelación preliminar [55]. Tanto el WRF-ARW como el WRF/Chem necesitan previamente de un componente que procesa los datos de la información del terreno e información meteorológica inicial, denominado WPS.

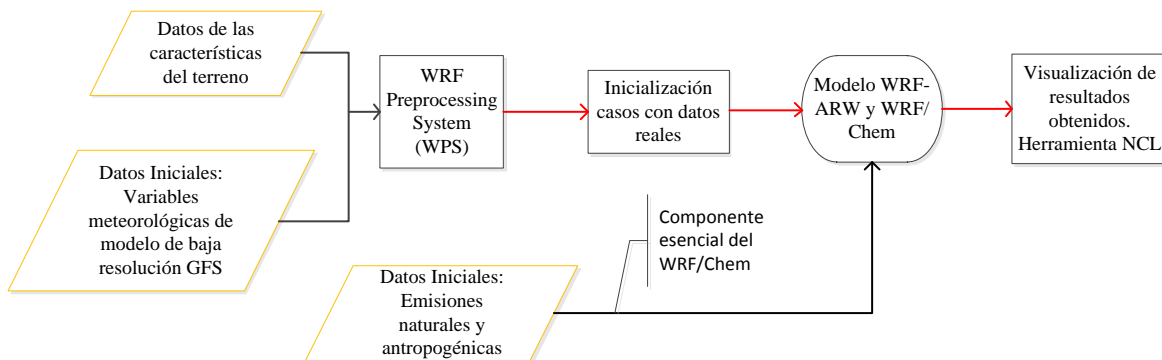


Figura 4.1. Componentes utilizados en la simulación con WRF/Chem [55].

El WRF Preprocessing System (WPS)

El WPS es un programa que se utiliza en la simulación de casos reales y se encarga del preprocesamiento de la información inicial, compuesta por información meteorológica y del terreno. Las funciones principales del WPS incluyen [53]:

- Definición del dominio de la simulación.
- Interpolación de los datos del terreno como la topografía, usos y tipos de suelos, en el dominio seleccionado.
- Interpolación de la información meteorológica proveniente de otros modelos en el dominio de la simulación.

Para la realización de las funciones descritas anteriormente, el WPS posee tres subprogramas denominados Geogrid, Ungrib y Metgrid, mediante los cuales se prepara la información del terreno y meteorológica, la cual es interpolada horizontalmente sobre el dominio seleccionado.

En **GEOGRID** se define el dominio para la simulación y se especifica la fuente o archivo que suministrará los datos del terreno. Este proceso se realiza a través de una lista de entrada denominada “*namelist.wps*”. Los datos del terreno son obtenidos a través de bases de datos globales que están disponibles en la página web del modelo WRF, y proporcionan información de categorías y usos de suelo, altura del terreno, temperatura media del suelo, cobertura de vegetación, albedo y tipos de pendientes. En la especificación del dominio se define inicialmente el tamaño del dominio principal y los posibles dominios que estarán anidados durante la simulación, además se define el tipo de proyección a emplear; en el caso de simulaciones para regiones en latitudes medias y bajas (caso de Colombia) es recomendable las proyecciones Mercator y Lambert conformal con el fin de generar la menor distorsión al proyectar las distancias del dominio seleccionado [53]. La Figura 4.2 muestra un ejemplo de la utilización de dominios anidados

(“*nested domains*”) para los cuales se deben especificar el número de puntos a utilizar en la interpolación horizontal (en direcciones i,j) y la relación de tamaño de los dominios anidados respecto del dominio principal o mayor. La utilización de dominios anidados permite mejores resultados para el dominio de interés (el más pequeño) ya que a través de la interpolación de datos entre el dominio madre y los más finos, se refinan las condiciones iniciales para la simulación final en WRF o WRF/Chem. Sin embargo, la aplicación de simulaciones con dominios anidados genera mayores tiempos de modelación y requiere mayor cantidad de memoria computacional [53, 56].

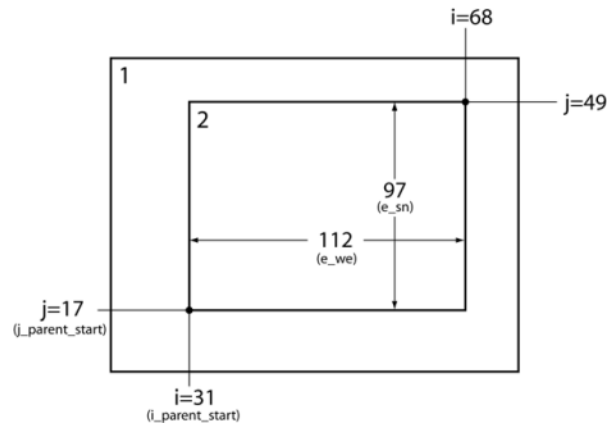


Figura 4.2. Esquema de dominios anidados para la simulación en WRF y WRF/Chem. Tomado de [53].

Una vez interpolada la información del terreno en el dominio seleccionado a través de Geogrid, se utiliza **UNGRIB** para leer los archivos con información meteorológica inicial, provenientes de otros modelos regionales de baja resolución como el modelo GFS (Global Forecast System) desarrollado por la NOAA y cuya información se utilizó para realizar la simulación preliminar. Ungrib manipula la información existente en archivos tipo GRIB para escribir archivos intermedios con datos que son utilizados por el programa Metgrid. Finalmente el programa **METGRID** interpola horizontalmente la información meteorológica generada por Ungrib en los dominios definidos por el programa Geogrid [53].

La información generada por el WPS es empleada posteriormente por un programa denominado “*real*” mediante el cual se realiza la interpolación vertical de los datos. Los resultados generados por el programa *real* se constituyen en la información de entrada de WRF y WRF/Chem [53]. La Figura 4.3 esquematiza la rutina de manipulación de los subprogramas del WPS y *real*.

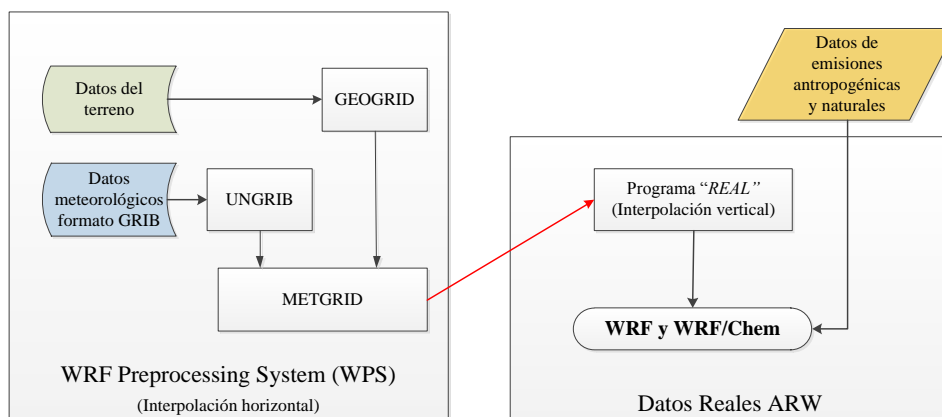


Figura 4.3. Componentes del WPS y esquema para simulación con WRF y WRF/Chem. Adaptada de [56].

Datos de emisiones en el WRF/Chem

La diferencia principal entre la modelación meteorológica (WRF) y la modelación incluyendo el componente químico (WRF/Chem), es que en el último se debe incluir, además de la información previa necesaria en el WPS, información adicional que especifique el origen de las especies químicas que estarán presentes en la simulación [55]. Existen varios inventarios de emisiones compatibles con WRF/Chem, que incluyen información de emisiones antropogénicas, biogénicas, y naturales. Uno de los inventarios para fuentes antropogénicas más utilizados es el Inventario Nacional de Emisiones (NEI por sus siglas en inglés) de Estados Unidos. Se encuentran disponibles subrutinas que son compatibles con el NEI para poder utilizar la información de emisiones en el WRF/Chem, el problema radica en que solo pueden ser utilizadas cuando las simulaciones están definidas en dominios dentro del territorio norteamericano. No obstante, es posible realizar la adaptación de estas subrutinas para otras regiones y generar los inventarios de emisiones siguiendo una estructura similar al del NEI. Para el caso de Manizales, no se tiene un inventario de emisiones, por ende, es necesario realizar la adaptación de la subrutina “*emiss_v3*” (que introduce la información de emisiones al WRF/Chem) y modificar el código del NEI para que sea aplicado con la información de la región a modelar en el territorio colombiano. Este procedimiento ha sido reportado en otros estudios donde no existía información de emisiones compatible con WRF/Chem [52].

Al realizar la modificación de algún inventario de emisiones existente, se debe tener especial cuidado con el tipo de mecanismo químico utilizado en la simulación. En el caso del NEI, el mecanismo RADM2 (The second generation Regional Acid Deposition Model) es el más utilizado. El mecanismo del RADM2 fue desarrollado por Stockwell et al. (1990) [57], modificando el mecanismo previo RADM1. De interés en la modelación preliminar presentada en este trabajo son las especies azufradas, para las cuales el RADM2 incluye mecanismos de reacción para el SO₂ y el ácido sulfúrico (H₂SO₄) [57]. La Tabla 4.1 muestra la reacción general que involucra compuestos azufrados en el mecanismo RADM2 utilizado en la simulación del WRF/Chem.

Tabla 4.1. Reacción general de compuestos azufrados en el RADM2 y constantes empleadas para el cálculo de la constante de velocidad de reacción [57].

Reacción general	k_0^{300}	n	k_∞^{300}	m
$HO + SO_2(+M, +O_2, +H_2O) \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$	$3.0 \cdot 10^{-31}$	3.3	$1.5 \cdot 10^{-12}$	0.0

Donde la constante de velocidad de reacción (k) está dada por [57]

$$k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = \left(k_0(T)[M] / (1 + k_0(T)[M] / k_\infty(T)) \right) 0.6^{\left\{ 1 + \log_{10} \left(k_0(T)[M] / k_\infty(T) \right) \right\}^{-1}} \quad (4.1)$$

Siendo [M] la concentración de aire en mol cm⁻³ [57] y

$$k_0(T) = k_0^{300} (T/300)^{-n} \quad (4.2)$$

$$k_\infty(T) = k_\infty^{300} (T/300)^{-m} \quad (4.3)$$

Según la reacción general presentada, se puede observar como el SO₂ es el principal responsable de la formación de ácido sulfúrico, uno de los principales ácidos en el fenómeno de lluvia ácida. Por lo tanto, el conocimiento del comportamiento de las emisiones de SO₂ es un indicativo de las posibles fuentes de generación de lluvia ácida. Las simulaciones realizadas con el modelo WRF/Chem se enfocaron en conocer como las emisiones del volcán Nevado del Ruiz podrían

influenciar la formación de compuestos ácidos sobre la ciudad de Manizales y en general el departamento de Caldas.

4.3. RESULTADOS DE APLICACIÓN PRELIMINAR

4.3.1. DEFINICIÓN DEL DOMINIO

Debido a las condiciones topográficas no uniformes de la zona de modelación, influenciada por los tres ramales de la cordillera de los Andes, y la utilización de datos meteorológicos iniciales del modelo de baja resolución GFS, fue necesario definir tres dominios anidados con el fin de garantizar la mayor exactitud posible en la información de entrada y proporcionar mejores resultados en la simulación. Se utilizó la proyección Lambert conformal y se definieron los tres dominios con una escala de 1 a 3 respecto del dominio principal o mayor.

El propósito principal en la selección del dominio fue incluir tanto la ubicación de la ciudad de Manizales como la ubicación del volcán Nevado del Ruiz, localizado a 27 km de la ciudad, con el fin de simular el comportamiento de las emisiones de SO_2 provenientes del volcán y su posible efecto sobre la ciudad de Manizales. La Figura 4.4 muestra la ubicación de la ciudad de Manizales al noroeste del volcán Nevado del Ruiz y los patrones de dirección del viento predominantes en la ciudad.

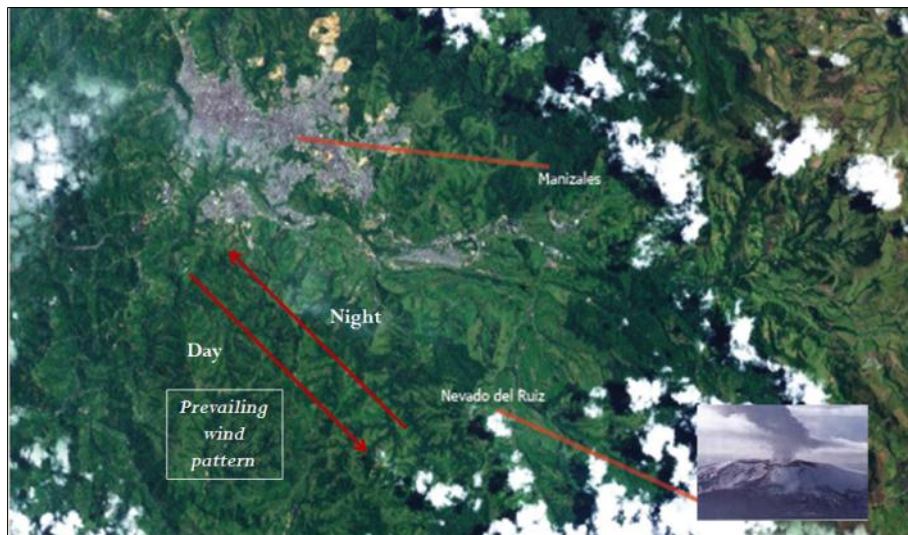


Figura 4.4. Esquema general de la ubicación de la zona urbana de Manizales al noroeste del volcán Nevado del Ruiz. Adaptada de [58].

Los resultados de la simulación preliminar se muestran para el dominio más pequeño (d03), en donde se buscó incluir las coordenadas que caracterizan a la ciudad de Manizales, la cual presenta en la parte central de la zona urbana las coordenadas $\text{N}5^{\circ}1'$ y $\text{W}75^{\circ}30'$. Así mismo se incluyó la ubicación del volcán Nevado del Ruiz cuya coordenada es $\text{N}4^{\circ}45'$ y $\text{W}75^{\circ}18'$. La Figura 4.5 muestra los dominios utilizados en la modelación y el sector donde se encuentra la ciudad de Manizales.

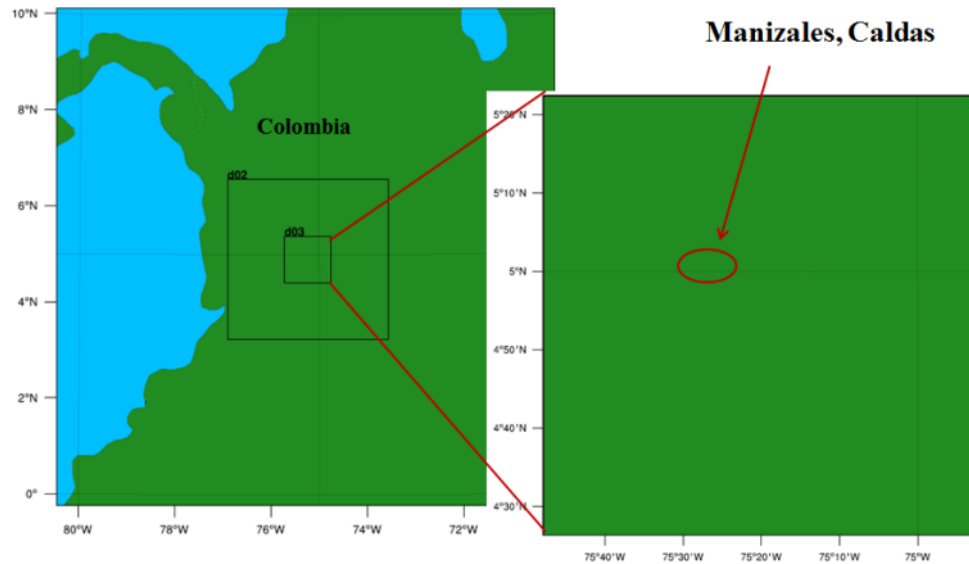


Figura 4.5. Dominios utilizados en la simulación.

4.3.2. SIMULACIÓN PREVIA CON WRF

Inicialmente se realizó la simulación empleando únicamente el modelo meteorológico con el fin de determinar los mejores parámetros físicos y el diferencial de tiempo que garantizara la correcta corrida del modelo. Se efectuaron simulaciones sobre una base de 24 horas para dos períodos aleatorios en los que se contó con información meteorológica de la red de estaciones meteorológicas de Manizales. Se utilizó como punto de comparación la variable precipitación, que en el modelo se maneja por aportes de procesos convectivos y no convectivos. Por lo tanto se modificó únicamente la selección de los esquemas físicos que influyen directamente esta variable: el esquema microfísico que está directamente ligado a la precipitación no convectiva y el esquema de cúmulos que está ligado a la lluvia convectiva. Además de este parámetro fue necesario cambiar el diferencial de tiempo empleado para las iteraciones del modelo ya que al utilizar un diferencial de tiempo variable las simulaciones colapsaron, debido a la complejidad de la topografía de la zona de simulación; fue necesario entonces, utilizar diferenciales de tiempos pequeños alrededor de 20 y 30 segundos, lo que prolongó sustancialmente el tiempo de simulación.

Para las simulaciones con WRF se seleccionaron dos períodos que presentaron condiciones diferentes de precipitación total diaria. Específicamente se compararon los resultados de la simulación para los días 15 de octubre de 2010 y 14 de diciembre de 2010 para los cuales se reportó una precipitación total aproximada de 6.5 mm y 28 mm respectivamente. Las Figuras 4.6a y 4.6b muestran los resultados iniciales de la simulación de precipitación total para el día 15 de octubre de 2010. En la Figura 4.6a se muestran los resultados de la simulación despreciando la influencia del esquema microfísico en la formación de precipitación y teniendo en cuenta únicamente el esquema cúmulos en su forma básica (opción de esquema “Kain-Fritsch” caracterizado por utilizar un modelo de nube simple respecto de otras opciones del modelo). Por otra parte, en la figura 4.6b se incluyó el esquema microfísico básico (esquema “WRF Single-Moment 3-class”) y el modelo de cúmulos básico. Comparando los resultados obtenidos, se observa claramente una sobreestimación de los niveles de precipitación, con una pequeña disminución al incluir el esquema microfísico en la zona de Manizales y sectores periféricos del dominio analizado, sin embargo se presentan puntos de aumento de precipitación en algunas zonas.

Se debe destacar además que los resultados obtenidos en las Figuras 4.6a y 4.6b se generaron en dominios que contenían 106 puntos de interpolación en dirección este-oeste y 101 puntos en dirección sur-norte.

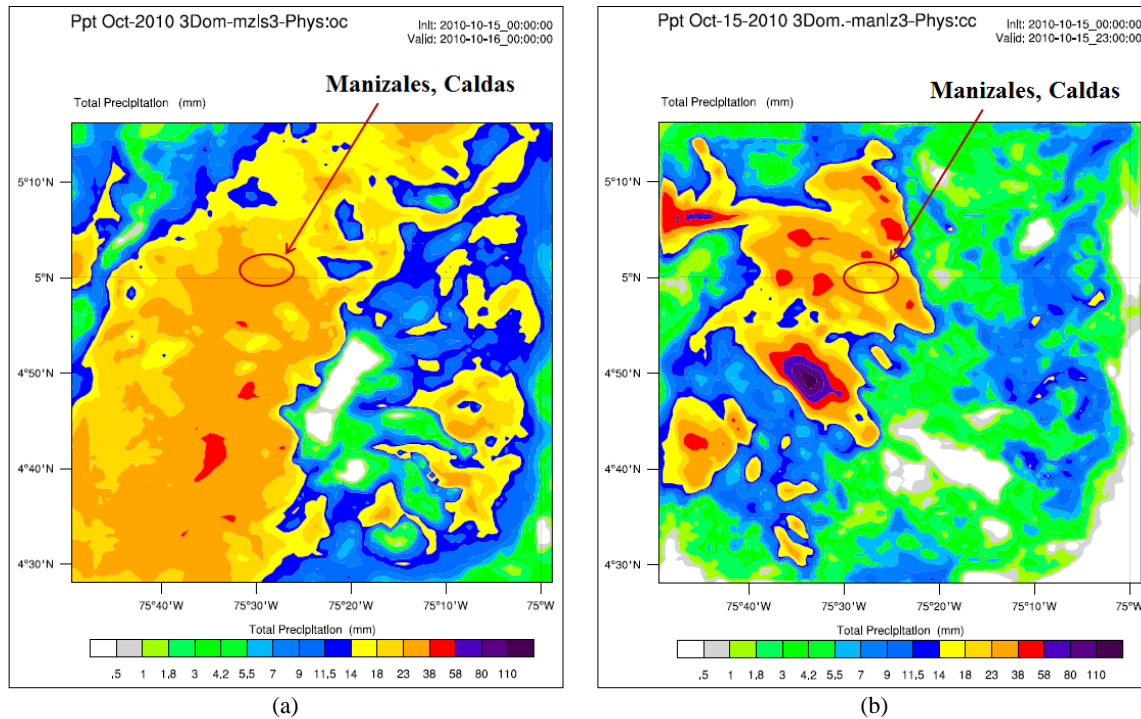


Figura 4.6. Resultados de la simulación inicial con WRF para precipitación total acumulada durante el 15 de octubre de 2010: (a) No se tiene en cuenta esquema microfísico y se utiliza esquema cúmulos básico. (b) Esquemas microfísico y cúmulos básicos.

Con el fin de optimizar los resultados de la modelación, se realizó un cambio en el número de puntos de interpolación pasando de 106 a 124 puntos en dirección este-oeste y de 101 a 106 puntos en dirección sur-norte.

Uno de los aspectos negativos con el aumento de puntos de interpolación es el incremento en el tiempo de simulación y aumento en la cantidad de memoria disponible. Las Figuras 4.7a y 4.7b muestran los resultados obtenidos en la simulación con los nuevos puntos de interpolación. En la Figura 4.7a se utilizaron nuevamente los esquemas básicos de microfísica y cúmulos. En la Figura 4.7b se muestran los resultados obtenidos al cambiar los esquemas básicos por esquemas más sofisticados. En la parte de microfísica se cambió la configuración para utilizar el esquema de “Lin et al.”, este tiene en cuenta la influencia del hielo, nieve y granizo y es recomendable para simulaciones que utilicen una mayor resolución en el dominio. En la parte de cúmulos se empleó el esquema “Betts-Miller-Janjic”. Comparando los resultados se obtuvo una variación en la cantidad de precipitación, disminuyendo hacia la zona oeste de la ciudad cuando se utilizan esquemas físicos más robustos (Figura 4.7b). En general los resultados son similares en ambas figuras (4.7a y 4.7b). Al realizar la comparación con los resultados generados en la Figura 4.6, hay una disminución de la precipitación sobreestimada por el modelo al aumentar la cantidad de puntos de interpolación. Este parámetro es entonces un factor de importancia en los resultados finales de precipitación total. Las características topográficas en la zona de estudio hacen necesario el incremento en el número de puntos de interpolación de datos. De acuerdo a los resultados obtenidos se seleccionaron como condiciones de simulación óptimas el esquema con el mayor número de puntos de interpolación y los esquemas físicos de “Lin et al.” y “Betts-Miller-Janjic”.

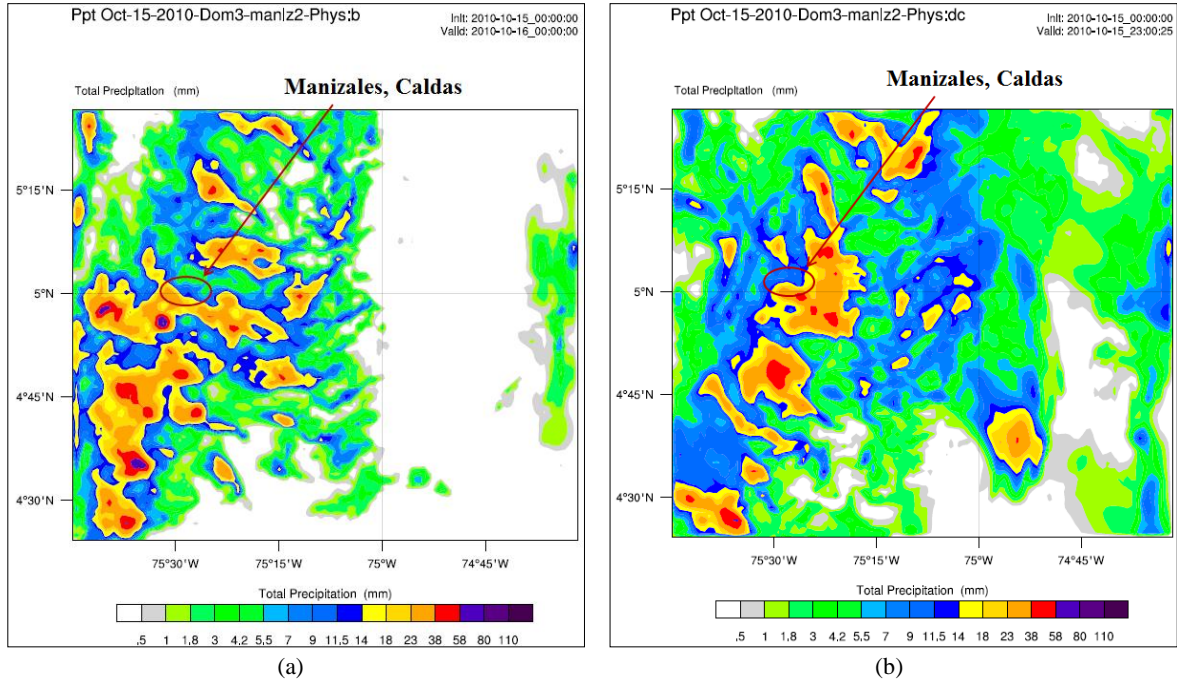


Figura 4.7. Simulación con WRF para precipitación total acumulada durante el 15 de octubre de 2010, aumentando los puntos de interpolación y los esquemas físicos: (a) Esquemas microfísico y cúmulos básicos. (b) esquemas microfísico de “Lin et al.” y cúmulos de “Betts-Miller-Janjic”.

Definidos los puntos de interpolación y utilizando los esquemas microfísico de “Lin et al.” y cúmulos de “Betts-Miller-Janjic”, se realizó la simulación para un período de mayor precipitación correspondiente al día diciembre 14 de 2010. La Figura 4.8a-c muestra los resultados de la simulación mostrando la evolución de la precipitación total acumulada para diferentes horas del día. Es posible observar que dos frentes de precipitación afectaron la ciudad, un frente que ingresa por el noreste y otro más débil que ingresa por el sur. Se observa además que la precipitación acumulada obtenida está cerca del valor real reportado (28 mm), sin embargo hubo zonas que presentaron valores inferiores de precipitación.

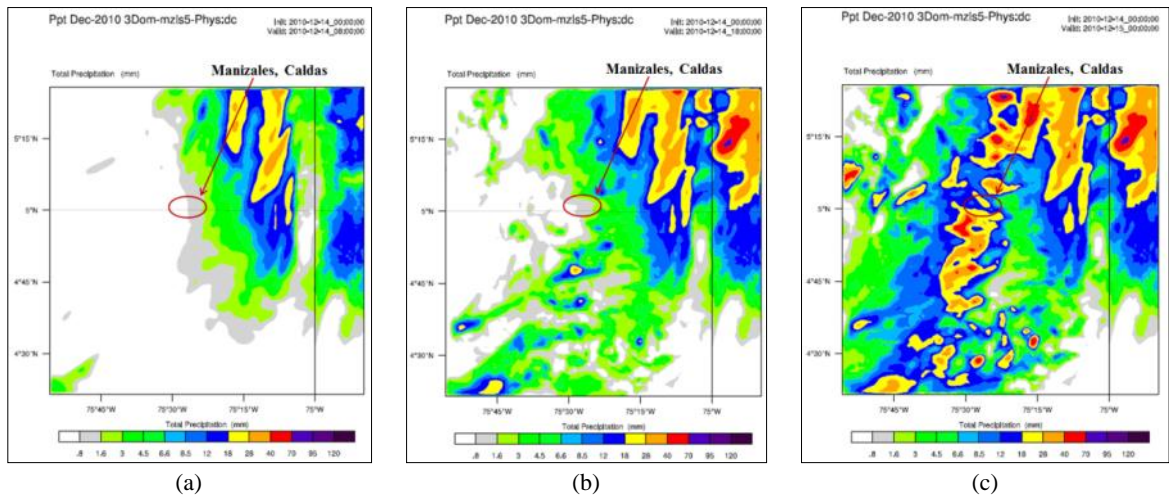


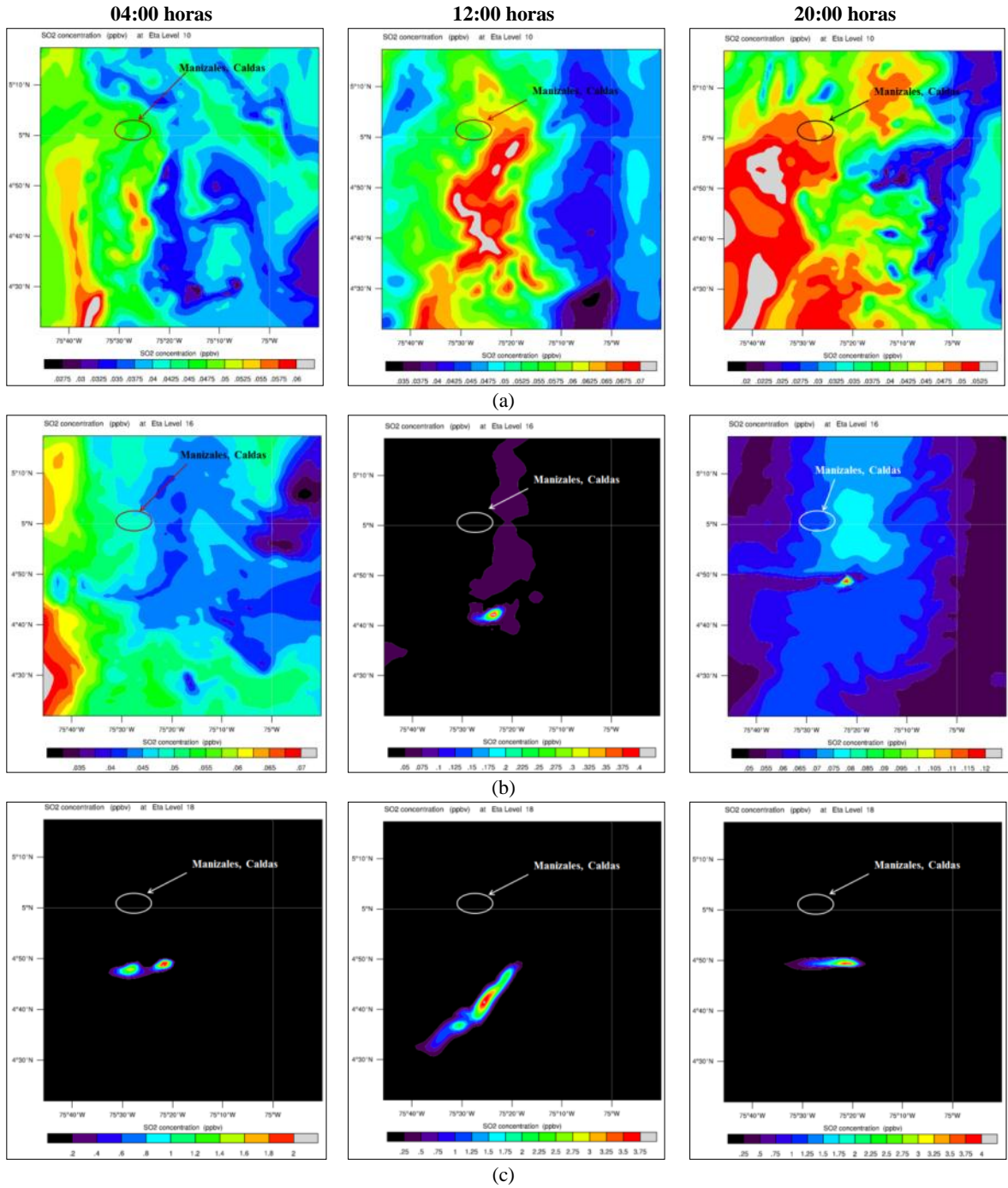
Figura 4.8. Evolución de la precipitación total acumulada durante el 14 de diciembre de 2010. (a) 08:00 horas. (b) 18:00 horas. (c) 24:00 horas.

4.3.3. SIMULACIÓN CON WRF/CHEM

Para la modelación de SO₂ proveniente del volcán Nevado del Ruiz se modificaron las subrutinas “*emiss_v3*” y el NEI incluyendo únicamente los datos de emisión diaria de SO₂ y modificando las coordenadas de emisión para su aplicación en la región andina de Colombia. La información de emisiones proveniente del volcán Nevado del Ruiz fue obtenida de la base de datos de Ingeominas, en la cual se tienen datos de emisiones de SO₂ diarios en kg/s. Se utilizó en la simulación un valor medio de emisión de 9.1 kg.SO₂/s (786.2 ton/día) y se analizaron los períodos de monitoreo evaluados en la simulación con WRF. Para la simulación con WRF-Chem, se iniciaron las corridas del modelo 12 horas antes que los períodos evaluados con el fin de tener un tiempo de spin-up en las simulaciones. Otros estudios han desarrollado simulaciones con WRF-Chem utilizando tiempos de spin-up entre 6 y 12 horas [59].

La Figura 4.9a-e muestra los resultados de simulación para octubre 15 de 2010. El comportamiento de la pluma de SO₂ se muestra para diferentes niveles verticales de menor a mayor altura definidos por valores adimensionales que dependen de las variaciones de presión en la atmósfera, conocidos como valores Eta. Se seleccionaron los valores Eta para los cuales se encuentra el punto de emisión del volcán Nevado del Ruiz (Eta 18) y tres niveles cercanos al punto de emisión con el fin de conocer el comportamiento de la pluma de SO₂ (Eta 16, 20 y 22). Se analizaron estos niveles verticales debido a que se pretende únicamente mostrar un posible efecto de las emisiones de SO₂ en la formación de la precipitación ácida, fenómeno que se forma en la parte alta de la troposfera donde se encuentra el sistema de nubes y una región inferior en la que se puede dar la interacción entre la lluvia formada y los contaminantes atmosféricos. Además se incluye en el análisis el nivel Eta 10 que se aproxima a la altura en la cual se encuentra la ciudad de Manizales. Se seleccionaron tres horarios diferentes del día (04:00 am, 12:00 m. y 20:00 pm) para conocer posibles variaciones en el comportamiento de la pluma de emisión.

En la Figura 4.9 se observa una dispersión de la pluma de emisión en dirección a la ciudad en el horario nocturno y un cambio de dirección durante el día, lo que indica que las emisiones del volcán tienen influencia en los procesos atmosféricos y de reacción química en la zona de influencia del área urbana de Manizales durante la noche. Este comportamiento concuerda con los reportes de dirección del viento de las estaciones meteorológicas que establecen un patrón nocturno que viene del sureste y cuya dirección se invierte durante el día (Figura 4.4). En relación con los niveles de SO₂ obtenidos para la zona donde se localiza Manizales, se observa que para el nivel Eta 10, que identifica al punto vertical donde se encuentra la ciudad de Manizales, las concentraciones obtenidas están en un rango de 0.045 ppbv a 0.052 ppbv, valores inferiores a los niveles reportados en regiones superiores de la atmósfera (Eta 18 a 22) donde se alcanzan valores de SO₂ entre 1 y 3 ppbv.



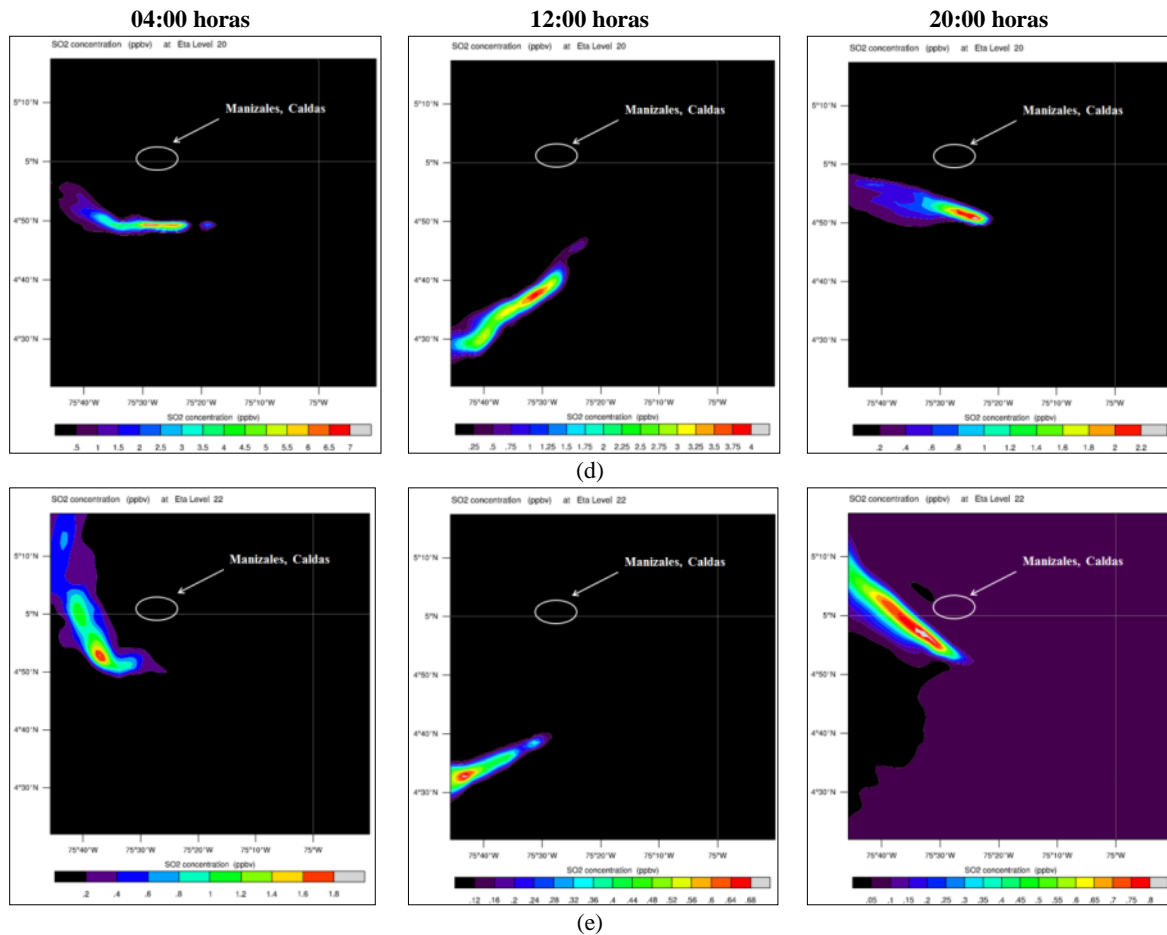
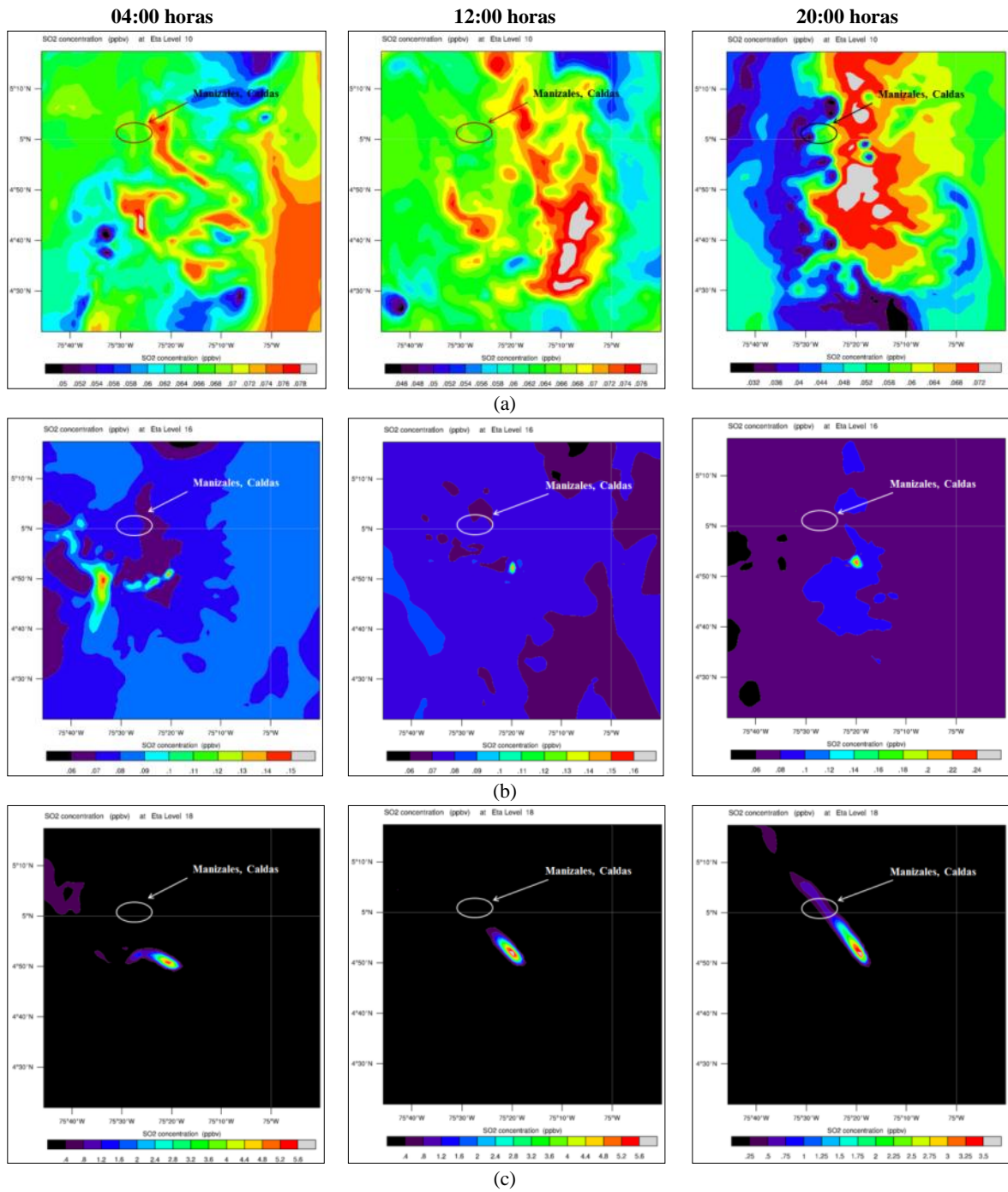


Figura 4.9. Evolución de la concentración de SO_2 (ppbv) proveniente del volcán Nevado del Ruiz durante octubre 15 de 2010. Variación para diferentes puntos verticales (Eta): (a) Eta 10. (b) Eta 16. (c) Eta 18. (d) Eta 20. (e) Eta 22.

La simulación realizada para el período de diciembre 14 de 2010 (Figura 4.10a-e) mostró un patrón diferente en cuanto a la dirección de la pluma de dispersión de SO_2 durante el día. Durante todo el período simulado se obtuvo una dirección de la pluma de dispersión en dirección a Manizales, sugiriendo una mayor influencia sobre la ciudad durante el período diurno en relación con los resultados de octubre. El comportamiento obtenido concuerda con los reportes de dirección del viento para el mes de diciembre de 2010 de la red de estaciones IDEA-OMPAD, en donde no se obtuvo una frecuencia relativa predominante en el período diurno, reportando los más altos porcentajes provenientes del sureste y noreste. En relación con los niveles de SO_2 obtenidos, se obtuvo un incremento de la concentración para la zona donde se localiza Manizales, se observa un leve incremento respecto de los resultados de octubre en un rango de 0.05 ppbv a 0.06 ppbv.

Este resultado es un indicativo de la estrecha relación existente entre las emisiones de gases azufrados del volcán Nevado de Ruiz y la presencia del fenómeno de lluvia ácida en Manizales. A pesar de ser resultados preliminares, se debe destacar que es un primer paso para estudios más completos que incluyan otros contaminantes y la influencia de fuentes antropogénicas, con el fin de comprender la dinámica de la contaminación atmosférica en la ciudad y los efectos de las fuentes de contaminación cercanas más relevantes.



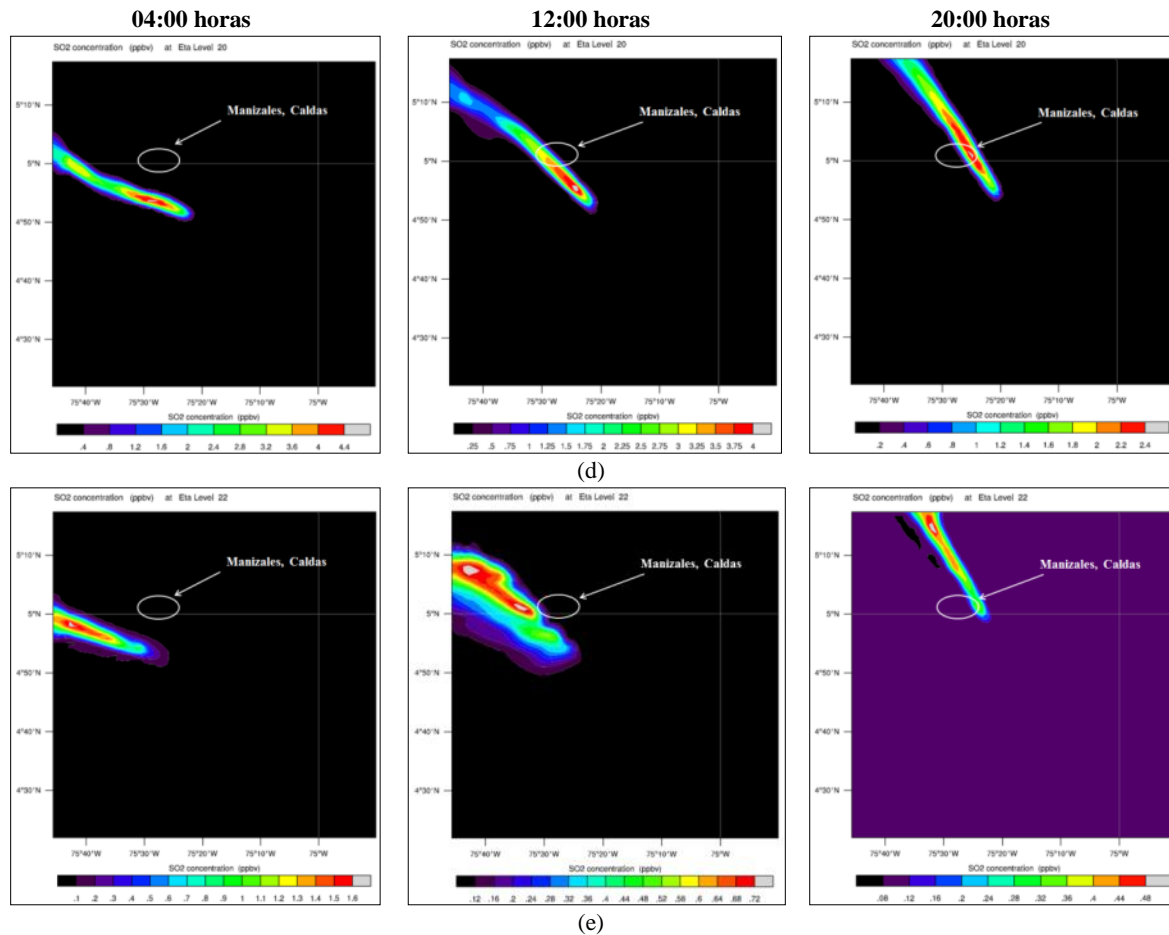


Figura 4.10. Evolución de la concentración de SO_2 (ppbv) proveniente del volcán Nevado del Ruiz durante diciembre 14 de 2010. Variación para diferentes puntos verticales (Eta): (a) Eta 10. (b) Eta 16. (c) Eta 18. (d) Eta 20. (e) Eta 22.

4.4. CONCLUSIÓN

La utilización de modelos que combinen el comportamiento meteorológico con las interacciones de especies químicas en la atmósfera, como el WRF/Chem, permite un entendimiento más preciso sobre los procesos que experimentan los contaminantes atmosféricos en un área específica.

Para el caso de la región andina de Colombia, en donde se ubica la ciudad de Manizales, la utilización del modelo WRF/Chem implica un reto mayor debido a las condiciones topográficas de la zona, haciendo necesario más de un dominio en las simulaciones y un número considerable de puntos de interpolación de datos en cada dominio. La aplicación preliminar del modelo indicó que existe una influencia importante de las emisiones de SO_2 del volcán Nevado del Ruiz sobre la ciudad de Manizales, ya que estas se dirigen hacia el noroeste principalmente durante la noche, donde está localizada la ciudad. También se observaron cambios en la dirección de la pluma de emisión, que generan durante el período diurno un movimiento de las emisiones del volcán hacia el noroeste. Esto implica que el fenómeno de lluvia ácida que se presenta en la ciudad de Manizales está influenciado por las emisiones del volcán Nevado del Ruiz.

La aplicación preliminar de este modelo en la ciudad es un punto de partida para estudios más completos que incluyan emisiones de fuentes antropogénicas, además su posible aplicación para otras regiones del departamento de Caldas. Se hace necesario entonces estimar en detalle las emisiones de fuentes fijas y móviles en Manizales y conocer las principales emisiones generadas en el departamento de Caldas. Además de esto, estudios posteriores que incluyan un análisis más profundo de la influencia del volcán Nevado del Ruiz y otros volcanes cercanos permitirían profundizar en el conocimiento sobre la influencia de estas fuentes naturales de contaminantes y la incidencia que tienen sobre la calidad del aire de Manizales.

CONCLUSIONES GENERALES

La elaboración de este trabajo permitió definir las siguientes conclusiones generales:

Los mayores niveles de PM_{10} se presentaron en la zona centro de la ciudad, específicamente en el sector Fundadores (estación Liceo) con un valor medio de $43 \mu\text{g m}^{-3}$, lugar influenciado principalmente por emisiones atmosféricas generadas por el paso de transporte público y vehículos particulares; medio de transporte que utiliza combustibles fósiles (diesel y gasolina) los cuales tienen un importante contenido de azufre. Este sector también estuvo caracterizado por presentar las mayores concentraciones de PCDD/Fs (valor medio de $38 \text{ fg WHO-TEQ m}^{-3}$) y dl-PCBs (valor medio de $1.04 \text{ fg WHO-TEQ m}^{-3}$). El análisis de los perfiles para cada congénere indicó una contribución importante de las emisiones provenientes de fuentes móviles (transporte público principalmente).

Las concentraciones de PCDD/Fs presentaron mayores niveles en Liceo seguido por Palogrande y Nubia, mostrando la misma tendencia al analizar los contenidos de dl-PCBs en el material particulado. Manizales presentó concentraciones de dioxinas y furanos en el material particulado características de zonas rurales, sin embargo, el cálculo hipotético de la fracción gaseosa de PCDD/Fs a partir de coeficientes de partición reportados en la literatura, indicó un aumento importante de estos contaminantes en el aire, caracterizando la zona centro de la ciudad como una zona en donde los contenidos de PCDD/Fs son equivalentes a ambientes urbanos influenciados por actividad antropogénica.

Se identificaron dos períodos críticos de contaminación por PM_{10} en la zona centro específicamente en el sector de Agustinos (comienzos de la mañana e inicio de la noche), los cuales pueden deberse a efectos climáticos tales como menores alturas de capa de mezcla en relación con las presentadas durante el mediodía, período en el cual existe un mayor flujo vehicular.

En general los valores medios de PM_{10} obtenidos en la ciudad no sobrepasaron la norma anual colombiana ($50 \mu\text{g m}^{-3}$), sin embargo al comparar estos valores con los límites propuestos por la OMS, en todas las estaciones se sobrepasó el límite anual recomendado ($20 \mu\text{g m}^{-3}$). Teniendo en cuenta que los países tienden a aplicar los límites propuestos por la OMS, se hace necesario pensar en estrategias de reducción de PM_{10} especialmente en el sector de fundadores donde se presentaron los mayores niveles de PM_{10} con un valor medio de $43 \mu\text{g m}^{-3}$ durante el periodo de monitoreo.

La precipitación, humedad relativa y temperatura ambiente, se identificaron como las variables meteorológicas de mayor importancia en los cambios de concentración de PM_{10} . En el caso de la precipitación y humedad relativa, se observó una reducción en la concentración de material particulado al aumentar los valores de estas variables, efecto que fue mayor al oriente de la ciudad en el sector de la Nubia. El efecto de lavado atmosférico por medio de la lluvia fue confirmado al obtener una mayor concentración media de PM_{10} durante períodos secos ($28 \mu\text{g m}^{-3}$ a $46 \mu\text{g m}^{-3}$) en relación con períodos húmedos ($21 \mu\text{g m}^{-3}$ a $42 \mu\text{g m}^{-3}$) en todas las estaciones de monitoreo.

analizadas. Este fenómeno también se observó al comparar el contenido de sulfatos en el PM_{10} , para periodos secos ($32.7 \mu\text{mol m}^{-3}$) y húmedos ($24.1 \mu\text{mol m}^{-3}$). Uno de los factores influyentes en este comportamiento fue la intensidad de la lluvia, caracterizada por una relación directa con el proceso de remoción de compuestos iónicos del PM_{10} , principalmente los sulfatos, indicando que existe una contribución del contenido de sulfatos del PM_{10} a la química de la precipitación.

El fenómeno de lluvia ácida se identificó en la ciudad, obteniendo un valor medio de pH (VWM) igual a 4.9 unidades. Tanto la acidez de la lluvia como las concentraciones de iones predominantes en el agua presentaron valores equivalentes con pequeñas variaciones por estación, con una acidez en un rango de 4.8 a 5.0 unidades de pH (VWM) y contenido medio de sulfatos entre $35.2 \mu\text{eq L}^{-1}$ y $53.5 \mu\text{eq L}^{-1}$, por lo que se puede concluir que el fenómeno de lluvia ácida afecta a toda el área urbana de Manizales.

La mayor contribución a la acidez de la lluvia en Manizales provino de un mayor contenido de sulfatos respecto de otros iones como nitratos y cloruros. Este comportamiento sugiere la influencia principalmente de emisiones provenientes de fuentes móviles por el uso de combustibles fósiles con contenidos considerables de azufre, así como emisiones naturales de gases azufrados provenientes del volcán Nevado del Ruiz. La influencia de las emisiones volcánicas de SO_2 en la formación de precipitación ácida en Manizales fue soportada por los resultados obtenidos en la aplicación preliminar del modelo atmosférico WRF/Chem, en los que se observó un comportamiento de la pluma de emisión de SO_2 mostrando una dirección predominante hacia la ciudad de Manizales principalmente durante la noche.

La aplicación de modelos atmosféricos de dispersión de contaminantes en zonas de topografía compleja como la región andina de Colombia, en donde se ubica la ciudad de Manizales, implica un gran reto debido a las condiciones topográficas no uniformes de la zona y la poca información que se tiene en la ciudad acerca de emisiones provenientes de fuentes antropogénicas principalmente. La aplicación preliminar del modelo WRF/Chem en la ciudad es un punto de partida para estudios más completos que incluyan emisiones de fuentes antropogénicas y su posible aplicación para otras regiones del departamento de Caldas.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Los resultados presentados en este trabajo permiten generar una línea base importante en lo que tiene que ver con la calidad del aire en la ciudad en términos de PM_{10} , dioxinas, furanos, dl-PCBs y el fenómeno de lluvia ácida, no obstante, se hace necesario la continuidad en los estudios de calidad del aire en la ciudad incluyendo otros contaminantes de interés como $PM_{2.5}$ y gases como ozono y SO_2 . Así mismo la utilización de nuevos puntos de análisis, por ejemplo en el sector de Agustinos donde se identificaron concentraciones importantes de partículas.

En el análisis de fuentes y comportamiento del PM_{10} , futuros estudios que incluyan el análisis de carbono orgánico (CO), carbono elemental (CE), metales, HAPs; pueden aportar información valiosa en el estudio de fuentes de contaminación para un mejor entendimiento de la calidad del aire en la ciudad.

En lo que respecta al estudio de COPs, la utilización de equipos que permitan la determinación de estos compuestos en las fracciones gaseosa y particulada permitiría una mayor comprensión sobre los niveles en el aire ambiente de estos contaminantes de alta peligrosidad para la salud humana. El estudio se puede complementar también con monitoreo pasivo en zonas remotas y sectores críticos de la ciudad.

Se hace necesario estimar en detalle las emisiones de fuentes fijas y móviles en Manizales y conocer las principales emisiones generadas en el departamento de Caldas. Esta información permite una mejor aplicación de modelos atmosféricos sobre la ciudad y su posible utilización para el Departamento. Además de esto, al determinar que las emisiones provenientes del Nevado del Ruiz pueden tener una influencia importante en la formación de precipitación ácida, estudios posteriores que incluyan otros contaminantes emitidos por estas fuentes generarían un mayor conocimiento sobre su influencia en la calidad del aire de zonas cercanas.

REFERENCIAS

- [1] WHO, 2006. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide. Summary of risk assessment.
- [2] Ramanathan, V., Feng, Y., 2009. Air pollution, greenhouse gases and climate change: global and regional perspectives. *Atmos. Environ.* 43, 37 – 50.
- [3] CONPES 3550, 2008. Lineamientos para la formulación de la política integral de salud ambiental con énfasis en los componentes de calidad de aire, calidad de agua y seguridad química en Colombia. Bogotá, Colombia.
- [4] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010. Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire: Manual de diseño de sistemas de vigilancia de la calidad del aire. Bogotá, Colombia.
- [5] Costa, C., Saldarriaga, G., Lozano, R., Suárez, R., 2007. Informe anual sobre el estado del medio ambiente y los recursos naturales renovables en Colombia: Calidad del aire. IDEAM, Colombia.
- [6] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010. Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), en la República de Colombia –PNA. Bogotá, Colombia.
- [7] Vélez, J.J., Valencia, M., Londoño, A., González, C.M., Mariscal, J.P., 2010. Contaminación del aire y Lluvia ácida: Diagnóstico del fenómeno para la ciudad de Manizales. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, Colombia.
- [8] Godish, T., 1997. Air Quality. Lewis Publishers, New York, United States of America.
- [9] US EPA—United States Environmental Protection Agency, 2009. Air Quality Index. A Guide to Air Quality and Your Health. Office of Air Quality Planning and Standards.
- [10] CONPES 3444, 2005. Lineamientos para la formulación de la política de prevención y control de la contaminación del aire. Bogotá, Colombia.
- [11] Querol, X., 2008. El material particulado atmosférico. Congreso Nacional del Medio Ambiente – CONAMA.
- [12] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- [13] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010. Política de prevención y control de la contaminación del aire.

- [14] Merkisz, J., Kozak, M., Bielaczyc, P., Szczotka, A., 2002. An investigation of influence of diesel fuel sulphur content on particulates emissions from direct injection common rail diesel vehicle. *Journal of KONES* 3-4, 1231-4005.
- [15] Singal, S.K., Pundir, B.P., 1996. Diesel fuel quality and particulate emissions: An overview. SAE paper 961185.
- [16] Arciniegas, A., Rodríguez, C., Pachón, J., Sarmiento, H., Hernández, L.J., 2006. *Acta Nova* 3, 145-154.
- [17] Resolución 610, 2010. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Colombia.
- [18] Resolución 601, 2006. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Colombia.
- [19] Resolución 650 de 2010. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Colombia.
- [20] Resolución 910 de 2008. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Colombia.
- [21] Resolución 909 de 2008. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Colombia.
- [22] Resolución 1180 de 2006. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y Energía, Colombia.
- [23] Velasco, M., 2006. Calidad del aire en la ciudad de Manizales. Corporación Autónoma Regional de Caldas.
- [24] Corporación Autónoma Regional de Caldas y Fundación Pro Naturaleza Colombiana, 2009. Démosle un aire más limpio a Manizales.
- [25] ada & co Ltda, 2011. Construcción doble calzada Puente La Libertad - Potro Rojo Manizales: mediciones de calidad de aire para PM₁₀, PST, SO₂, NO₂ y CO. Consorcio Vías del Centro, Colombia.
- [26] CORPOCALDAS y ada & co Ltda, 2009. Medición de ruido ambiental en la ciudad de Manizales.
- [27] Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, 2011. Plan de Movilidad de Manizales 2010 – 2040.
- [28] Bastidas, J.C., Ramírez, L.C., 2007. Tesis de pregrado “Determinación de la carga contaminante de origen industrial vertida sobre la ciudad de Manizales”. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, Colombia.
- [29] Muñoz, C., 2007. Tesis Especialización en Ingeniería Ambiental: “Inventario y análisis de emisiones atmosféricas de las fuentes fijas ubicadas en la microcuenca de la Quebrada Manizales”. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Manizales, Colombia.
- [30] US EPA—United States Environmental Protection Agency, 1987. Method 40 CFR Pt. 50, App. J—Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere.
- [31] TSI, 2009. DustTrak Aerosol Monitor Theory of Operation. Application Note ITI-36

- [32] Aristizábal, B.H., 2007. Tesis Doctoral “Degradación catalítica de precursores de dioxinas y furanos”. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- [33] Porta, M., Ballester, F., Gasull, M., Bosch de Basea, M., Puigdomènech, E., Lopez-Espinosa, M.J., (2009). Nuestra contaminación interna. Concentraciones de compuestos tóxicos persistentes en la población española. Editorial Los Libros de la Catarata. Madrid, España.
- [34] UNEP, 2007. Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants. Preliminary version.
- [35] Abad, E., Aristizábal, B.H., Rivera, J., 2004 “Las dioxinas y la incineradoras”. En: Depuración de efluentes de incineradoras de residuos. CYTED, Editora: Consuelo Montes de Correa, Madrid, España.
- [36] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2007. Inventario nacional de fuentes y liberaciones de dioxinas y furanos en Colombia: Línea base 2002. Colombia.
- [37] van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *ToxSci Advance Access published*. 2005 WHO Re-evaluation of TEFs.
- [38] Ley 1196, 2008. Congreso de Colombia.
- [39] Resolución 776, 2008. Ministerio de la Protección Social, Colombia.
- [40] UNEP, 2009. Global Monitoring Plan for persistent organic pollutants. First regional monitoring report, Latin America and the Caribbean region.
- [41] US EPA—United States Environmental Protection Agency, 1994. Method 1613. Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. Washington, D.C., United States.
- [42] Cowling, E.B., 1982. Acid precipitation in historical perspective. *Environ. Sci. Technol.* 16 110A-123A.
- [43] Wark, K., Warner, C., 2002. Contaminación del aire: Origen y control. Limusa S.A., México.
- [44] Ravishankara, A., 1997. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science* 276, 1058-1065.
- [45] Doménch, X., 1995. Química atmosférica: Origen y efectos de la contaminación. Miraguano Eds, Madrid.
- [46] Sun, J., Ariya, P.A., 2006. Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmos. Environ.* 40, 795-820.
- [47] Galloway, J.N., Savoie, D.L., Keene, W.C., Prospero, J.M., 1993. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulphate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the Atmosphere over the North Atalantic Ocean. *Atmos. Environ.* 27, 235-250.

- [48] Kulshrestha, U.C., Reddy, L.A.K.; Satyanarayana, J. Kulshrestha, M.J., 2009. Real-time wet scavenging of major chemical constituents of aerosols and role of rain intensity in Indian region. *Atmos. Environ.* 43, 5123-5127.
- [49] Antolínez, A., Díaz, C., 2003. Trabajo de grado en Ingeniería Química “Lluvia ácida en la zona norte de Bogotá”. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.
- [50] Villamil, C.M., 2004. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental “Diseño de una red de monitoreo de lluvia ácida para Bogotá D.C. con base en un modelo conceptual del fenómeno”. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.
- [51] Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., Eder, B., 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos. Environ.* 39, 6957–6975.
- [52] Fernández, R., Cremades, P., Allende, D., Puliafito, S. (2010). Sensitivity analysis of the spatial and altitude distributions of pollutants using the Weather Research and Forecasting Model with Chemistry (Wrf/Chem). *Mecánica Computacional* 29, 8087-8108.
- [53] Wang, W., Bruyère, C., Duda, M., Dudhia, J., Gill, D., Lin, H-C., Michalakes, J., Rizvi, S., Zhang, X., 2009. Advanced Research WRF (ARW) Version 3 Modeling User’s Guide. Mesoscale & Microscale Meteorology Division, National Center for Atmospheric Research (NCAR), USA.
- [54] Montoya, G., 2008. Lecciones de meteorología dinámica y modelamiento atmosférico. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- [55] Peckham, S., Grell, G., McKeen, S., Fast, J., Gustafson, W., Ghan, S., Zaveri, R., Easter, R., Barnard, J., Chapman, E., Wiedeinmyer, C., Schmitz, R., Salzman, M., Freitas, S., 2010. WRF/Chem Version 3.2 Users Guide. National Center for Atmospheric Research (NCAR), USA.
- [56] Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Dudhia, J., Gill, D.O., Barker, D.M., Duda, M.G., Huang, X., Wang, W., Powers, J.G., 2008. A description of the Advanced Research WRF version 3: NCAR technical note. Mesoscale & Microscale Meteorology Division, National Center for Atmospheric Research (NCAR), USA.
- [57] Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S., Tang, X., 1990. The second generation Regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling. *J. Geophys. Res.* 95, 16343-16367.
- [58] B. Aristizábal Zuluaga, C. González, L. Morales, M. Abalos, E. Abad. Ponencia: “Levels of dioxin like POPs in the particle bound fraction of ambient air in an intermediate size Andean city”. Presentada en el 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants. Brussels, Belgium, August 21 – 25 of 2011.
- [59] Zhang, Y., Dubey, M.K., Olsen, S.C., Zheng, J., Zhang, R., 2009. Comparisons of WRF/Chem simulations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the 2006-MILAGRO. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3777–3798.