



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación del aporte de fuentes de emisión a la contaminación del aire por material particulado en la zona urbana de Manizales a partir de información de caracterización química y modelos de receptor

Evaluation of the contribution of emission sources to particulate matter air pollution in the urban area of Manizales based on chemical characterization information and receptor models

Laura Ximena Echeverri Gutierrez

Ingeniera Química

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2023

Evaluación del aporte de fuentes de emisión a la contaminación del aire por material particulado en la zona urbana de Manizales a partir de información de caracterización química y modelos de receptor

Laura Ximena Echeverri Gutierrez

Ingeniera Química

Trabajo final de maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Ambiental

Director:

Ph.D. Carlos Mario González Duque

Codirectora:

Ph.D. Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga

Línea de Investigación:

Ingeniería Ambiental

Grupo de Investigación:

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental (GTAIHA)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2023

"De todo lo que es efímero (y nada hay que no lo sea), cosecha sensaciones, esencias e intensidades."

Julio Cortázar.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Laura Ximena Echeverri Gutierrez

18/05/2023

Agradecimientos

A Dios, por haberme permitido alcanzar esta meta y por estar a mi lado en cada paso del camino.

A mi familia, mi faro en la oscuridad, mi motivación y el abrazo cálido que reconforta mi ser. No tengo palabras para agradecerles todo el amor incondicional, la paciencia infinita y el constante aliento que me han brindado. Ustedes son la fuerza que me impulsa y la valentía que me inspira a enfrentar cualquier desafío. Gracias por ser el viento bajo mis alas, gracias por creer en mí.

A Dan, mi compañero de viaje, tu presencia ha sido la sinfonía inefable y etérea que ilumina mi cielo de colores. Gracias por ser mi guía en los momentos de incertidumbre, por alentar mis sueños y especialmente por fluir a mi lado en esta efímera travesía que llamamos vida.

A mi director Carlos Mario González Duque, quiero expresarle mi profundo agradecimiento por su guía y acompañamiento en este proyecto. Su dedicación, compromiso y pasión por la investigación han dejado una marca perdurable en mi formación académica.

Al Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental (GTAIHA), especialmente al grupo de calidad del aire, por su importante contribución en la realización de este trabajo. Asimismo, a los profesores del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

A la Universidad Nacional de Colombia, mi alma mater y motivo de orgullo, por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y por ofrecerme herramientas para alcanzar mis metas.

A mis amigos y seres queridos, les agradezco profundamente su apoyo y cariño. Ustedes son un regalo que atesoro con gratitud infinita.

En memoria de la profesora Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga, quien desde el cielo sigue siendo una inspiración en mi vida. Agradezco su legado y su motivación constante, y la recuerdo con cariño como la gestora que hizo posible este trabajo.

“La única lucha que se pierde es la que se abandona”, Che Guevara

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo identificar las principales fuentes de material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) en la zona urbana de Manizales, a partir del análisis de información de su composición química y la aplicación del modelo receptor PMF.

En el periodo comprendido entre diciembre del 2018 y junio del 2019 se recolectaron 83 muestras de concentración en aire ambiente de PM_{10} y $PM_{2.5}$, en las estaciones de monitoreo Gobernación, Liceo y Milán del Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire de Manizales. Los filtros obtenidos fueron analizados en convenio con la Universidad de Costa Rica para obtener una caracterización química que constó de la determinación de la concentración de metales (Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb) por espectrometría masas por plasma acoplado inductivamente; iones (fluoruro, cloruro, nitrato, sulfato) mediante cromatografía iónica; carbono orgánico (OC) y elemental (EC) a través de método NIOSH.

En este trabajo se procesaron y evaluaron los datos de composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ para desarrollar una reconstrucción másica y un balance de masa, y así determinar los aportes que tuvieron los diferentes compuestos analizados a la composición de las partículas. Posteriormente, se empleó dicha información como base para la aplicación un análisis de componentes principales (PCA) y el modelo receptor matriz de factorización positiva (PMF), que permitió inferir la contribución porcentual de las diferentes fuentes a la contaminación por material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) en la ciudad de Manizales.

Las estaciones de calidad de aire de interés presentaron concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ por debajo de los límites máximos permitidos por la resolución 2254 del 2017. Tras aplicar el modelo de recomposición másica, las 80 muestras iniciales fueron depuradas a un total de 57 muestras procesadas y validadas, con un rango de recuperación entre el 60 y el 120%. La estación Liceo presentó las concentraciones más altas de PM_{10} , seguida de la estación Gobernación y Milán, hallazgo consistente con el de Velasco (2015) según el cual en Liceo se registró la peor calidad de aire en Manizales debido, entre otras, al alto tráfico vehicular presente en la zona.

Respecto a la caracterización química, el grupo con la mayor participación en todas las estaciones estudiadas fue la materia carbonácea, con aportes superiores al 40% a la concentración total del PM_{10}

y $PM_{2.5}$. Por su parte, la modelación de receptores permitió evidenciar la influencia sobresaliente de las fuentes antropogénicas en la contaminación del aire. Los resultados sugieren que las condiciones meteorológicas y la topografía accidentada de la capital caldense desencadenan en una afectación significativa de las fuentes cercanas al receptor, de esta manera Manizales, a pesar de tratarse de una ciudad pequeña con un área urbana reducida ($\sim 54 \text{ km}^2$), presenta una contaminación heterogénea sectorizada, en donde las emisiones de tráfico vehicular, industriales y los aerosoles secundarios, fueron las principales fuentes de contaminación, comunes a todos los sitios de interés.

Palabras clave: Material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$), caracterización química, modelo receptor, PMF, calidad del aire.

Abstract

In this study the main sources of ambient particulate matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$) in the urban area of Manizales were proposed from the analysis of its chemical composition and the application of PMF receptor modeling.

Between December 2018 and June 2019, 83 samples of ambient air concentration of PM_{10} and $PM_{2.5}$ were collected at the Gobernación, Liceo and Milán monitoring stations of Manizales Air Quality Network. The filters were analyzed in collaboration with the Universidad de Costa Rica to obtain a chemical characterization, which included the determination of metal concentrations (Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb) by inductively coupled plasma mass spectrometry; ions (fluoride, chloride, nitrate, sulfate) by ion chromatography; organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) by NIOSH method.

The chemical composition data of PM_{10} and $PM_{2.5}$ were processed and analyzed to develop a mass reconstruction and mass balance, and to determine the contributions of the different analyzed compounds to particle composition. Subsequently, this information was used as a basis for applying a principal component analysis and a PMF receptor model for inferring the percentage contribution of different sources to the particulate matter pollution (PM_{10} and $PM_{2.5}$) in the city of Manizales.

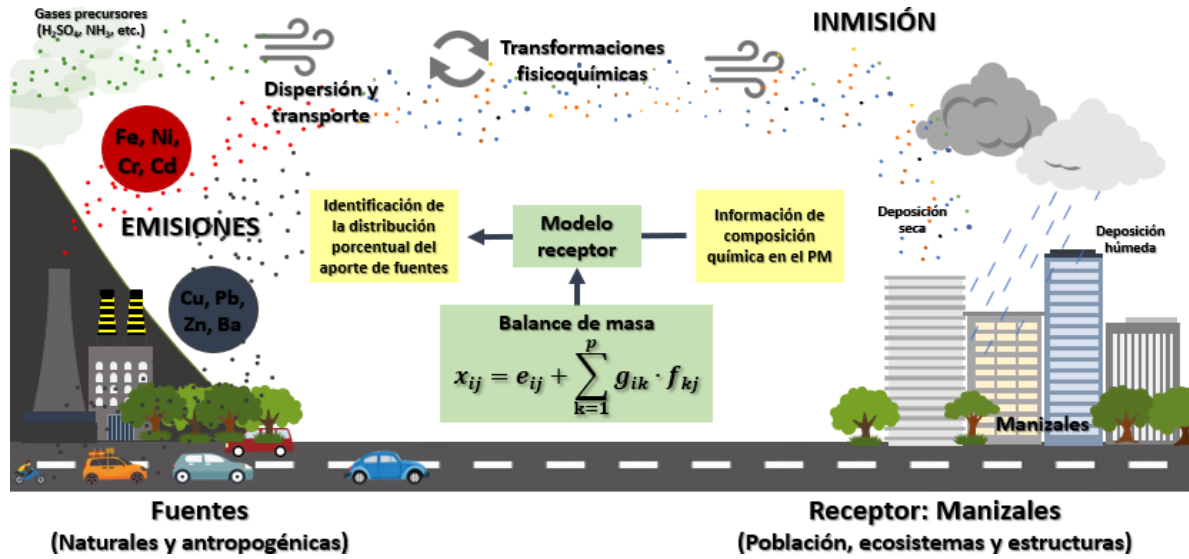
The air quality stations of interest showed concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ below the maximum limits reported by Resolution 2254 of 2017. After applying the mass reconstruction model, the initial 80 samples were refined to a total of 57 processed and validated samples, with a recovery range between 60% and 120%. Liceo station presented the highest concentrations of PM_{10} , followed by Gobernación and Milán station, result consistent with that reported of Velasco (2015), which showed that Liceo sector had the worst air quality in Manizales, due in part to high vehicular traffic in the area.

Regarding the chemical characterization, the group with the highest contribution in all studied stations, was carbonaceous matter, with contributions exceeding 50% to the total concentration of PM_{10} and $PM_{2.5}$. On the other hand, receptor modeling allowed for the outstanding influence of anthropogenic sources on air pollution to be evidenced. The results suggest that meteorological conditions and the steep topography of Manizales trigger significant impacts from sources close to

the receptor. Therefore, despite being a small city with a reduced urban area (~54 km²), Manizales exhibits sectorized and heterogeneous pollution, where traffic, industrial emissions, and secondary aerosols were common sources in all the stations of interest.

Keywords: Particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}), chemical characterization, receptor model, air quality.

Resumen gráfico



Contenido

INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	25
OBJETIVOS	35
OBJETIVO GENERAL	35
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
CAPÍTULO 1	37
GENERALIDADES	37
Material particulado.....	37
Composición química del PM.....	40
Métodos de análisis de laboratorio	50
Reconstrucción másica del PM.....	51
Modelos de distribución de fuentes	54
Modelos receptores.....	55
CAPÍTULO 2	65
METODOLOGÍA	65
Descripción del área de estudio	65
Caracterización química de PM ₁₀ y PM _{2.5}	68
Tratamiento de datos de caracterización química	69
Reconstrucción másica de PM ₁₀ y PM _{2.5}	70
Método de imputación	71
Selección de especies.....	72
Análisis de componentes principales	73
Selección y ejecución del modelo receptor PMF.....	75
CAPÍTULO 3	84
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	84
Niveles de concentración del PM ₁₀ y PM _{2.5}	84
Composición química del PM ₁₀ y PM _{2.5}	86

Análisis de componentes principales (PCA).....	99
Resultados modelo PMF.....	105
CAPÍTULO 4.....	125
CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	125
BIBLIOGRAFIA	132

Listado de tablas

Tabla 1. Trabajos de investigación desarrollados en el GTAIHA	30
Tabla 2. Modas de partículas atmosféricas	38
Tabla 3. Valores máximos permitidos para PM.....	40
Tabla 4. Composición química de diferentes fuentes de emisión de PM.....	47
Tabla 5. Principales características de las partículas ultrafinas, finas y gruesas.	48
Tabla 6. Métodos analíticos de PM.....	50
Tabla 7. Resumen de los 11 modelos de RM y sus principales componentes químicos.	53
Tabla 8. Características modelos receptores	58
Tabla 9. Estudios con aplicación de modelos receptores.	58
Tabla 10. Antecedentes de modelación de receptores en Colombia.	59
Tabla 11. Estaciones de calidad del aire de Manizales	67
Tabla 12. Número de muestras y distribución.	68
Tabla 13. Técnicas empleadas para la caracterización química de PM ₁₀ y PM _{2.5}	69
Tabla 14. Resumen de datos incluidos por estación para análisis PCA y PMF.	73
Tabla 15. Información de entrada al modelo EPA PMF 5.0	76
Tabla 16. Modelo de estimación de incertidumbre	80
Tabla 17. Categorización de la especie de acuerdo con la relación S/N	81
Tabla 18. Resultados modelación EPA PMF 5.0	82
Tabla 19. Resultados PCA para PM _{2.5} de la estación Gobernación.	99
Tabla 20. Resultados PCA para PM ₁₀ de la estación Gobernación.....	100
Tabla 21. Resultados PCA para PM ₁₀ de la estación Liceo.	102
Tabla 22. Resultados PCA para PM ₁₀ de la estación Milán.....	103
Tabla 23. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM _{2.5} de la estación Gobernación.....	105
Tabla 24. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM ₁₀ de la estación Gobernación.....	109

Tabla 25. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM ₁₀ de la estación Liceo.	113
Tabla 26. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM ₁₀ de la estación Milán.....	117
Tabla 27. Resumen de resultados de la modelación de receptores en Manizales.	121

Listado de figuras

Figura 1. Fuentes principales de generación de PM.	37
Figura 2. Especies químicas asociadas a distintas fuentes de PM.	47
Figura 3. Metodología empleada por el PMF.	64
Figura 4. Diagrama metodológico.	65
Figura 5. Mapa de Manizales con ubicación de las estaciones de monitoreo del SVCA.....	67
Figura 6. Estructuración y evaluación de datos de caracterización química.....	69
Figura 7. Metodología empleada por el PMF.	77
Figura 8. Concentración de PM ₁₀ y PM _{2.5} en las estaciones de interés de Manizales.....	84
Figura 9. Distribución de fuentes fijas de emisión en Manizales.	86
Figura 10. Concentración de especies minerales en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.....	88
Figura 11. Concentración del componente minerales en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.	89
Figura 12. Concentración de especies iónicas en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés de Manizales.....	90
Figura 13. Concentración del componente iones en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.....	92
Figura 14. Concentración de (a) OM y (b) EC en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.	93
Figura 15. Concentración del componente trazas en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.....	94
Figura 16. Concentración promedio de oligoelementos en el PM ₁₀ y PM _{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.	95
Figura 17. Contribución de los diferentes componentes a la concentración total de PM ₁₀ y PM _{2.5} en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.	96
Figura 18. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM _{2.5} de la estación Gobernación.....	106

Figura 19. Perfiles de los factores determinados para la estación Gobernación PM _{2.5}	107
Figura 20. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de PM _{2.5} en la estación Gobernación.	108
Figura 21. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM ₁₀ de la estación Gobernación.	110
Figura 22. Perfiles de los factores determinados para la estación Gobernación PM ₁₀	111
Figura 23. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de PM ₁₀ en la estación Gobernación.	112
Figura 24. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM ₁₀ de la estación Liceo.....	114
Figura 25. Perfiles de los factores determinados para la estación Liceo PM ₁₀	115
Figura 26. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de PM ₁₀ en la estación Liceo.....	115
Figura 27. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM ₁₀ de la estación Milán.	118
Figura 28. Perfiles de los factores determinados para la estación Milán PM ₁₀	119
Figura 29. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de PM ₁₀ en la estación Milán.	119

Listado de siglas, abreviaturas y símbolos

Listado de siglas

Símbolo	Término
PM	Material particulado
CDIAC	Centro de Datos e Indicadores Ambientales de Caldas
CMB	Balance químico de masas
CONPES	Consejo Nacional de Política Económica y Social
COPs	Compuestos orgánicos persistentes
CORPOCALDAS	Corporación Autónoma Regional de Caldas
DL	Límite de detección
EPA	US Environmental Protection Agency
FE	Factor de enriquecimiento
GTAIHA	Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental
IDEA	Instituto de Estudios Ambientales
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MAVDT	Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPS	Organización Panamericana de Salud
PM ₁₀	Material particulado menor a 10 micrómetros de diámetro
PM _{2.5}	Material particulado menor a 2.5 micrómetros de diámetro
PCA	Análisis de componentes principales
PMF	Factorización de Matriz Positiva
r ²	Coefficiente de determinación
UNMIX	Modelo receptor UNMIX
WMO	World Meteorological Organization
%ADL	Porcentaje de muestras sobre el límite de detección

Símbolos químicos

Símbolo	Término
Ag	Plata
Al	Aluminio
As	Arsénico
Ba	Bario
Be	Berilio
C	Carbono
C ₆ H ₆	Benceno
Ca	Calcio

Símbolo	Término
Cd	Cadmio
CH ₄	Metano
Cl ⁻	Cloruro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EC	Carbono elemental
Fe	Hierro
H ₂ O	Agua
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
Hg	Mercurio
K	Potasio
K ⁺	Ion potasio
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno
N ₂	Nitrógeno
Na	Sodio
Na ⁺	Ion sodio
NH ₃	Amoniacó
NH ₄ ⁺	Ion amonio
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amonio
(NH ₄) ₂ SO ₄	Sulfato de amonio
Ni	Níquel
NO ₃ ⁻	Nitrato
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OC	Carbono orgánico
OM	Materia orgánica
Pb	Plomo
PCDD/Fs	Dioxinas y furanos
Sb	Antimonio
Se	Selenio
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₄ ²⁻	Sulfato
SO _x	Óxidos de azufre
Ti	Titanio
F ⁻	Fluoruro
V	Vanadio
Zn	Zinc

INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante las últimas décadas ha incrementado la preocupación respecto a las consecuencias que acarrearán los problemas de contaminación atmosférica, especialmente por los efectos adversos sobre la salud pública y el cambio climático (Aristizábal et al., 2019; González, 2017). La Organización Mundial de la Salud, OMS (WHO por sus siglas en inglés), estima que la exposición a la contaminación atmosférica causa 7 millones de muertes al año en todo el mundo, por lo que se considera el principal riesgo ambiental para la salud. El 91% de esas muertes se registran en países de bajos y medianos ingresos, lo que indica que las personas de escasos recursos son quienes soportan desproporcionadamente la carga de este tipo de contaminación (World Health Organization, 2021). En la actualidad, los países que presentan la mayor afectación por contaminación del aire son Bangladesh, Chad y Pakistán; a su vez, Nueva Delhi es la ciudad con el índice de calidad del aire más bajo del mundo (IQAir, 2022).

Colombia no es ajena a la problemática de la contaminación atmosférica, de hecho, el deterioro de la calidad del aire ha desencadenado en un incremento de los efectos negativos sobre la salud pública y el medio ambiente, generando los mayores costos sociales y ambientales después de los asociados con la contaminación del agua y los desastres naturales (IDEAM, 2016). Recientemente, el Departamento Nacional de Planeación (DNP) estimó que durante el año 2015 la contaminación atmosférica estuvo asociada a 10,527 muertes y 67.8 millones de síntomas y enfermedades en el país, adicionalmente indicó que, durante los últimos años, los costos ambientales asociados a este fenómeno se incrementaron pasando del 1.10% del PIB de 2009 (\$5.7 billones de pesos) al 1.59% del PIB de 2014 (\$12 billones de pesos) y al 1.93% del PIB en 2015 (\$15.4 billones de pesos). Lo anterior demuestra una clara necesidad de seguir implementando estrategias para controlar, evaluar, monitorear y mitigar este tipo de contaminación (Departamento Nacional de Planeación, 2017; IDEAM, 2018). Entre los contaminantes del aire, el material particulado, PM (por sus siglas en inglés) destaca debido a la evidencia de sus efectos nocivos sobre la salud humana, los ecosistemas, los materiales y el clima. Diversos autores indican que se trata de “uno de los contaminantes atmosféricos con mayor impacto sobre la salud pública” (Cortés, 2013; Velasco, 2015).

El PM describe el conjunto de partículas sólidas y líquidas que se encuentran dispersas en el aire (US Environmental Protection Agency, 2022) y que contienen una gran variedad de especies químicas orgánicas, inorgánicas y biológicas (Rodríguez, n.d.). Este contaminante atmosférico se origina a partir de una gran cantidad de fuentes, las cuales pueden ser naturales o antropogénicas, lo que genera diferencias en sus propiedades morfológicas, físicas, químicas y termodinámicas (Rojano, 2017). En función de su diámetro aerodinámico, el PM respirable se clasifica en partículas gruesas, finas y ultrafinas, siendo fracciones de interés el PM_{2.5} (fracción fina) y el PM₁₀ (fracción gruesa), las cuales describen el conjunto de partículas con diámetros aerodinámicos menores a 2.5 μm y 10 μm , respectivamente (US Environmental Protection Agency, 2022). El diámetro aerodinámico está íntimamente relacionado con la fuente (Velasco, 2015). En consecuencia, el PM puede definirse como un sistema heterogéneo altamente complejo debido a la variedad de fuentes, y a su variación espacial y temporal como resultado de las condiciones meteorológicas y de las reacciones químicas que ocurren en la atmósfera (Borrás, 2013).

Debido a sus efectos adversos en la salud humana, el clima global, y la biósfera, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés) categorizó al PM₁₀ y al PM_{2.5} como contaminantes criterio, grupo que está compuesto también por contaminantes como el dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono troposférico (O₃) y monóxido de carbono (CO) (US Environmental Protection Agency, 2016). En el contexto local, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) regula las concentraciones máximas permisibles de PM en aire ambiente mediante la Resolución 2254 de 2017, la cual establece niveles máximos de 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀ y 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{2.5} para promedio diario; y límites promedio anuales de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente (MADS, 2017).

Se ha verificado que la exposición de seres vivos a atmósferas contaminadas por PM puede conllevar tanto a la alteración de las condiciones normales del individuo, como al aumento de problemas ya existentes (Bauce, 2012). En relación con su afectación sobre el medio ambiente, se reconoce la influencia del PM en fenómenos atmosféricos como la reducción de la visibilidad y la lluvia ácida, entre otros. En cuanto a su contribución al cambio climático se indica que el PM interfiere en el clima en escala regional y global mediante dos mecanismos denominados efecto directo e indirecto. En el efecto directo, el PM interfiere directamente en el balance radiativo de la tierra contribuyendo a alterar las tasas de dispersión y absorción de energía radiante proveniente del sol (onda corta) o de la tierra (onda larga). En el efecto indirecto, el PM sirve como catalizador en la formación de nubes modificando sus propiedades microfísicas, su tiempo de vida y su albedo (Córdoba, 2019; M. C.

Ramírez, 2019). En torno al medio ambiente, debe señalarse que el PM resulta nocivo y ofensivo para la fauna y la flora, e inconveniente para el bienestar público por su afectación negativa en materiales y edificaciones. Adicionalmente, se trata además de una de las formas más notorias de contaminación atmosférica (Carnielli, 2009).

La afectación del PM en la salud pública está relacionada no sólo con su tamaño – cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es la capacidad de penetración de estas dentro del sistema respiratorio – sino también con su composición química – los diferentes elementos y compuestos químicos incluidos en el PM tienen distintos niveles de toxicidad e impacto en los receptores (Kong et al., 2020). Aunque el PM es un componente inherente a la atmósfera, producido principalmente de manera natural, en la última década diversas actividades antrópicas han contribuido al incremento de los niveles de concentración de inmisión de este contaminante, especialmente en centros urbanos (Chofre, 2017; Herrera et al., 2014). A pesar de que las descargas antropogénicas de PM son mucho más bajas en volumen a nivel mundial que las emisiones naturales, las partículas de origen antrópico tienen mayor impacto en áreas urbanas debido a que por su composición química pueden llegar a ser más tóxicas que aquellas provenientes de fuentes naturales (Borrás, 2013).

La composición del PM varía de acuerdo con las fuentes de emisión puede, por tanto, brindar información valiosa acerca de estas. Este aspecto resalta la importancia de conocer la naturaleza química del PM en la evaluación de la calidad del aire, ya que no sólo permite inferir el potencial efecto sobre los receptores, sino que también brinda información útil para el diagnóstico de fuentes (Quijano et al., 2010). A su vez, identificar las fuentes de emisión y determinar su contribución es fundamental para proponer estrategias de gestión y control que mitiguen los impactos asociados a estas descargas (Morales, 2018). No obstante, el origen, la formación y composición química de este contaminante es diversa, especialmente en entornos urbanos, por lo que distinguir los puntos de emisión se torna una tarea difícil (Hoinaski, 2010). Una de las formas para identificar las principales fuentes de emisión es mediante la aplicación de herramientas matemáticas y estadísticas como los modelos de determinación de fuentes.

En la actualidad, existen dos tipos de modelos de determinación de fuentes: los modelos de dispersión y los modelos receptores (Carnielli, 2009). Los modelos de dispersión evalúan fenómenos de dispersión y transformación de contaminantes del aire requiriendo información de flujos de emisión como variables de entrada (Yatkin & Bayram, 2008). Por otra parte, los modelos de receptor identifican la presencia y cuantifican la contribución de diversas fuentes en el sitio de interés,

empleando como información de partida las composiciones químicas del contaminante medidas en el receptor y en la fuente (perfiles de fuentes) (Rojano, 2017). A grandes rasgos, estos modelos intentan representar la variabilidad de las mediciones en los receptores, entendidos como lugares, poblaciones o infraestructuras que reciben las partículas que son emitidas por múltiples fuentes (Carnielli, 2009). En la actualidad algunos de los modelos receptores más empleados son el Balance Químico de Masas (CMB) y los modelos de análisis multivariado, en especial la Matriz de Factorización Positiva (PMF) y el UNMIX (Rojano, 2017).

En Colombia existen carencias en el estudio de temas relacionados con PM atmosférico, sus fuentes, composición, dinámica y relación con variables meteorológicas (González, 2017), esta situación aumenta la vulnerabilidad a potenciales efectos adversos derivados de episodios de contaminación atmosférica (Rojano, 2017; Villamil, 2018). Para subsanar esta deficiencia, la modelización atmosférica y de calidad del aire es una herramienta fundamental; sin embargo, su uso en el país es limitado, especialmente en ciudades intermedias (González, 2017). En general, las investigaciones sobre PM se han centrado en el seguimiento de sus concentraciones en aire ambiente. Estudios recientes sobre composición química y descripción de fuentes de PM a partir de la aplicación de modelos receptores son escasos en el país y se han desarrollado principalmente en capitales cuyas poblaciones superan el millón de habitantes, tales como Bogotá, Medellín y Barranquilla (Nuñez, 2019; O. Ramírez et al., 2018; Vargas et al., 2012; Vargas & Rojas, 2010). Pese a que un gran porcentaje de las ciudades intermedias del país están experimentando un rápido crecimiento, la aplicación de modelos receptores en investigaciones de calidad del aire es reducida (Villamil, 2018).

En el contexto local la información sobre composición química e identificación de fuentes de PM es escasa. Manizales es una ciudad intermedia andina situada en el centro-occidente de Colombia a 2,150 m.s.n.m. (Cortés, 2013), con una población proyectada de 440,608 habitantes a 2019 (DANE, 2020). La capital caldense presenta algunas particularidades que podrían promover episodios de contaminación con impacto potencial sobre los receptores, entre algunas de estas se destaca su compleja topografía, la cual incluye diversos accidentes geográficos como consecuencia de su ubicación sobre la vertiente occidental de la Cordillera Central de los Andes, que ha derivado en un área disponible limitada para la expansión urbana de la ciudad ($\sim 54 \text{ km}^2$) y ha desencadenado en una alta densidad poblacional ($\sim 6,800$ habitantes/ km^2 en la zona urbana) (González, 2017). Esta morfología irregular del terreno genera además interferencias en la dinámica de las masas de aire a nivel local (Cortés, 2013) y limita la dispersión de contaminantes (González, 2017).

La calidad del aire de Manizales está influenciada por fuentes de emisión antropogénicas y naturales. Entre las fuentes antropogénicas se destaca la actividad del Parque industrial, el cual para 2018 contaba con 39 instalaciones industriales dedicadas al procesamiento de alimentos y bebidas, manufactura, fundición, incineración de residuos, entre otras (Cuesta, 2017; Zapata, 2020). Por otro lado, resalta la presión que ejercen las fuentes móviles sobre la atmósfera de la ciudad, la cual se evidencia con el aumento sostenido del parque vehicular. En el 2019, el total de vehículos registrados en la capital caldense fue de 195,337 y la tasa de motorización de 420.5 vehículos por cada mil habitantes (vehíc./1,000 hab), la cuarta tasa más alta del país, superando en ese año a ciudades como Santa Marta (129), Cartagena (132.1) y Barranquilla A.M. (135.2) (Manizales cómo vamos, 2019). Para el año 2021, se estimaron 219,000 vehículos (cerca de 24 mil más respecto al año 2019) y una tasa de motorización de 487 (vehíc./1,000 hab) (Manizales cómo vamos, 2021).

Tal como lo indica Trejos (2021) “Los altos índices de motorización explican los elevados niveles de concentración, en áreas urbanas, de contaminantes generados por este tipo de fuentes como PM, gases efecto invernadero, precursores de ozono, compuestos orgánicos persistentes, especies carcinogénicas y otros contaminantes asociados a sustancias acidificantes”. De hecho, los últimos Boletines de Calidad del Aire realizados en Manizales (2017 – 2022) evidencian la influencia del tráfico vehicular sobre las concentraciones en aire ambiente del PM_{10} y $PM_{2.5}$. En estos boletines se ha demostrado que las mayores concentraciones de PM de la ciudad se presentan en estaciones de monitoreo ubicadas en zonas de alto tráfico vehicular y en las horas de alto flujo de vehículos (entre las 6 a.m. a 8 a.m. y las 6 p.m. a 8:00 p.m., aproximadamente).

Entre las fuentes naturales de emisión, sobresale el volcán Nevado del Ruiz, el quinto volcán más activo de Latinoamérica, localizado a 28 km al suroriente de la ciudad (Servicio Geológico Colombiano, 2020b). La actividad sísmo-tectónica registrada por el Nevado del Ruíz ha incrementado notablemente desde el año 2010, generando un aumento en las emisiones de gases y ceniza, por fenómenos de desgasificación y erupciones (Cuesta, 2017). Desde el 2012, el Servicio Geológico Colombiano (SGC) ha clasificado al volcán en el nivel de actividad amarillo (o III) debido al incremento en la liberación de partículas y su comportamiento inestable, esta clasificación indica que “El volcán está por encima del estado base y que el sistema es inestable pudiendo evolucionar aumentando o disminuyendo esos niveles” (Servicio Geológico Colombiano, 2020a). Estudios desarrollados en la ciudad han encontrado señales de aumento de la concentración de PM en las estaciones de la red de monitoreo relacionadas con episodios de emisiones de ceniza combinados con direcciones de viento predominantes en dirección al centro urbano (Cuesta, 2017; González,

2012; Instituto de Estudios Ambientales - IDEA - Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales & CORPOCALDAS, 2022; Velasco, 2015).

En cuanto a antecedentes bibliográficos, es relevante destacar que para Manizales se referencian dos (2) inventarios de emisiones (IE) antropogénicos, el primero de ellos con año base 2014 (Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales & CORPOCALDAS, 2014) en el cual se ubicaron fuentes estacionarias y fuentes móviles en ruta. El segundo IE con año base 2017 consideró las fuentes de emisión del inventario anterior y agregó información sobre PM resuspendido y algunas fuentes de áreas. Recientemente se publicó el libro titulado “Herramientas de simulación para la gestión de calidad del aire en ciudades intermedias” en donde se brindan detalles de dicho inventario (Aristizábal et al., 2022). El Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental (GTAIHA) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, en donde se desarrolló esta investigación, ha participado en dichos inventarios y además ha realizado diversos estudios sobre contaminación atmosférica, entre los cuales se incluyen IE desagregados y biogénicos (CORPOCALDAS & IDEA, 2018). Referente al PM, los estudios del GTAIHA, en su mayoría, se han enfocado en el seguimiento del PM en aire ambiente sobre la zona urbana. En torno a esta temática se destacan los estudios de Cortés (2013) y González (2012).

A continuación, en la Tabla 1 se describen brevemente algunas investigaciones recientes.

Tabla 1. Trabajos de investigación desarrollados en el GTAIHA

Título de trabajo académico	Autor (año)	Descripción
La calidad del aire en la ciudad de Manizales	Velasco (2005)	Análisis de la calidad del aire en Manizales en relación con PM. Evaluación de los niveles de contaminación por PM respecto a la normatividad ambiental vigente. Estudio de la tendencia de la contaminación por PM en Manizales.
Calidad del aire en la zona centro y oriente de la ciudad de Manizales: Influencia del material particulado (PM ₁₀) y lluvia ácida	González (2012)	Seguimiento del fenómeno de precipitación ácida. Análisis de la calidad del aire en la zona centro y oriente de la ciudad de Manizales. Estudio de la influencia del PM ₁₀ y el fenómeno de precipitación ácida. Evaluación de la presencia de dioxinas, furanos y dL-PCBs en el PM ₁₀ .
Estimación de un inventario de compuestos orgánicos volátiles por fuentes biogénicas para el departamento de Caldas	J. A. Li (2017)	Desarrollo de modelo de emisiones (BIGA) para la estimación de un inventario de emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles generados por fuentes biogénicas para el Departamento de Caldas, considerando año base 2013 y usando factores de emisión (FE) reportados en la literatura.

Título de trabajo académico	Autor (año)	Descripción
Estudio del impacto de las emisiones antropogénicas y geogénicas de dióxido de azufre, en la calidad del aire de Manizales	Cuesta (2017)	Determinación de perfiles espaciales y temporales, y análisis de niveles de concentración de dióxido de azufre monitoreados en la ciudad de Manizales y evaluación de posibles fuentes.
Desagregación espacial y temporal del inventario de emisiones por fuentes antropogénicas para la ciudad de Manizales, Colombia	Gómez (2017)	Implementación de metodologías TOP – DOWN para la desagregación espacial y temporal de las emisiones de contaminantes por fuentes móviles en ruta, año base 2014, estimadas en Manizales.
Dinámica e impacto de emisiones antrópicas y naturales en una ciudad andina empleando un modelo euleriano de transporte químico on-line. Caso de estudio: Manizales	González (2017)	Estimación del IE por fuentes estacionarias puntuales y fuentes móviles en ruta en Manizales, con año base 2014. Aplicación inicial de un modelo de transporte químico en Manizales para evaluar el efecto de los inventarios globales y locales en la representación de contaminantes como el O ₃ y PM ₁₀ en una ciudad intermedia. Análisis de la dinámica de dispersión de contaminantes de aire y evaluación del impacto relativo de las emisiones locales en los niveles de O ₃ y PM ₁₀ .
Actualización del inventario de emisiones por fuentes móviles y estimación de emisiones atmosféricas por resuspensión y distribución de combustible en la ciudad de Manizales.	Valencia (2019)	Identificación y evaluación de los cambios en las emisiones del parque automotor de Manizales para el año base 2014. Actualización del IE 2017 por fuentes móviles en ruta a partir de la actualización de la distribución del parque automotor de la ciudad de Manizales al año 2017, enfocándose en la distribución tecnológica vehicular.
Evaluación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) biogénicos y antropogénicos en el municipio de Manizales.	Díaz (2019)	Primeras mediciones de COVs de origen biogénico (COVB) y antropogénico por monitoreo activo y pasivo, en la zona rural y urbana de Manizales.
Análisis y caracterización del material particulado PM ₁₀ y PM _{2.5} en la ciudad de Manizales.	Franco (2020)	Estudió la concentración, la composición química y la morfológica del PM ₁₀ y PM _{2.5} y, a partir de estos análisis de composición y morfológica. Acercamiento a la determinación de fuentes de emisión de PM en Manizales.

Fuente: (CORPOCALDAS & IDEA, 2018).

Los estudios descritos constituyen una herramienta para validar y contrastar los resultados de la presente investigación. En general, estos trabajos sugieren una significativa influencia de fuentes antropogénicas en la contaminación atmosférica en Manizales. De acuerdo con el consolidado de los flujos de emisión totales calculados en el IE (2017) se estiman emisiones de PM₁₀ de 631.6 ton/año provenientes de fuentes vehiculares, de 78.18 ton/año de material susceptible de resuspensión (MRP,

por sus siglas del inglés) y de 57.8 ton/año del sector industrial. Para el $PM_{2.5}$ se calculan flujos de 573.46 ton/año desde fuentes vehiculares y de 18.9 ton/año derivadas de emisiones de MPR.

Recientemente en el marco del GTAIHA, Franco (2020) estudió la concentración, la composición química y la morfológica del PM_{10} y $PM_{2.5}$. Para el análisis de la composición química Franco (2020) determinó la presencia de sulfatos y nitratos en muestras de PM_{10} recolectadas en las estaciones Nubia y Palogrande. Adicionalmente, realizó un análisis de composición elemental mediante la técnica SEM/EDS para las estaciones Gobernación y Nubia. A partir de las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, el autor estudió la morfología (forma y tamaño de partícula) del PM presente en el aire de Manizales. En su investigación Franco (2020) obtuvo resultados semicualitativos sobre la composición química del PM_{10} y aunque el alcance del estudio no abarcó la definición de las fuentes de emisión, el documento se acerca a su interpretación.

En Manizales sólo existe una referencia bibliográfica sobre el estudio de contribución de fuentes desde el enfoque de la aplicación de modelos receptores. Esta investigación fue desarrollada por Velasco (2015). En dicho trabajo el investigador evaluó las concentraciones y composición química del PM_{10} presente en la ciudad. La campaña de monitoreo se realizó durante el período comprendido entre el 4 de julio y el 6 de octubre de 2013, en este lapso se obtuvieron 25 muestras de PM_{10} sobre filtros de microcuarzo, incluido el análisis del blanco, en las estaciones de monitoreo Gobernación (ubicada en el centro histórico de la ciudad), Liceo (localizada en un sector central y comercial) y Milán (situada en una zona central, con actividad industrial y residencial). Las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización química fueron la difracción de rayos X para el contenido de metales y HAPs, cromatografía iónica para iones, y transmitancia térmica óptica para OC y EC.

Velasco (2015) empleó la información de composición del PM_{10} para aplicar el análisis de componentes principales (PCA) y el modelo receptor PMF, y determinar las fuentes de emisión de mayor impacto sobre la contaminación por PM_{10} en Manizales. La investigación reveló que la Estación Liceo presentó las concentraciones más altas de PM_{10} , seguida por la estación Milán y Gobernación (Licorera), respectivamente. El estudio evidencia una contaminación no homogénea en los sectores analizados, esta condición se relacionó con la naturaleza misma de las fuentes de emisión, la topografía de la ciudad y la ubicación de las estaciones. Respecto al análisis elemental, se determinó que las principales especies componentes del PM_{10} fueron EC y OC, constituyendo el 42.2% de la masa; seguidas de iones (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+), los cuales representaron el 11%. Los elementos traza como metales y el azufre representaron en promedio el 5% del PM_{10} .

En torno a la contribución de las fuentes de emisión, Velasco (2015) reportó 4 factores que acumularon el 82.9% de contribución total en masa para el PM_{10} . El factor 1 se determinó como una mezcla de emisiones móviles y actividades industriales debido a la presencia de elementos como Zn, Pb, Mn y Fe; en el factor 2 sobresalieron las especies como SO_4^{2-} , NH_4^+ y S por lo que se relacionó a aerosoles secundarios; especies como NO_3^- , CE y Ca se relacionaron con las emisiones de vehículos que empleaban ACPM y polvo de construcción o de calles componiendo el factor 3; finalmente el Ti fue asociado a material mineral y se enmarcó en el factor 4. Velasco (2015) concluyó, a partir de los resultados del modelo PMF, que las emisiones provenientes de fuentes móviles y el polvo geológico aportaron cerca del 60% al PM_{10} registrado y los aerosoles secundarios presentaron un aporte del 40%. El modelo sólo logró explicar el 43.7% de la masa del PM_{10} debido al bajo número de muestras que constituyó una limitante importante en la modelación en el PMF.

Respecto a lo anterior se podría concluir: i) En Manizales, se ha realizado únicamente un estudio sobre caracterización y distribución porcentual de fuentes de PM desde la aplicación de modelos receptores, el cual es uno de los principales contaminantes atmosféricos; ii) En la actualidad no se cuenta con información de distribución porcentual de fuentes de $PM_{2.5}$, pese a que se trata de una de las fracciones de PM de mayor peligrosidad por su reducido tamaño; iii) Sólo existe información cuantitativa sobre composición química e identificación del aporte de fuentes de PM_{10} en la estación Liceo según el estudio de Velasco (2015), pero no hay datos disponibles para otras estaciones que conforman el Sistema de Vigilancia de Calidad de Aire (SVCA) de la ciudad; iv) Manizales carece de información actualizada sobre la distribución de fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$; v) No se dispone de investigaciones recientes sobre la contribución de la fracción carbonácea del PM en la capital caldense, pese a su relación conocida por la comunidad científica con efectos adversos en los receptores debido a su toxicidad.

En este marco de ideas, queda en evidencia la necesidad de realizar estudios de caracterización química y distribución porcentual de fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Manizales. Esto con el fin de actualizar la información existente considerando que las fuentes han sufrido cambios desde el trabajo de Velasco (2015). En este contexto, el propósito del presente estudio es abordar estos problemas mediante el análisis de información de caracterización química y el estudio de la contribución de fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de la red monitoreo de calidad del aire Gobernación, Liceo y Milán de la capital Caldense desde la aplicación de un modelo receptor.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Identificar las fuentes principales de emisión de material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) en la zona urbana de Manizales, a partir del análisis de información de su composición química y la aplicación de un modelo receptor.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar la información de composición química del material particulado obtenida en tres puntos de la zona urbana de Manizales, evaluando las diferencias de composición entre las zonas evaluadas.
- Aplicar un modelo receptor con la información de composición química que permita indicar el aporte de las fuentes principales a las concentraciones de material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) medidas en la ciudad.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

Material particulado

Las fuentes de generación de material particulado se resumen en la Figura 1.

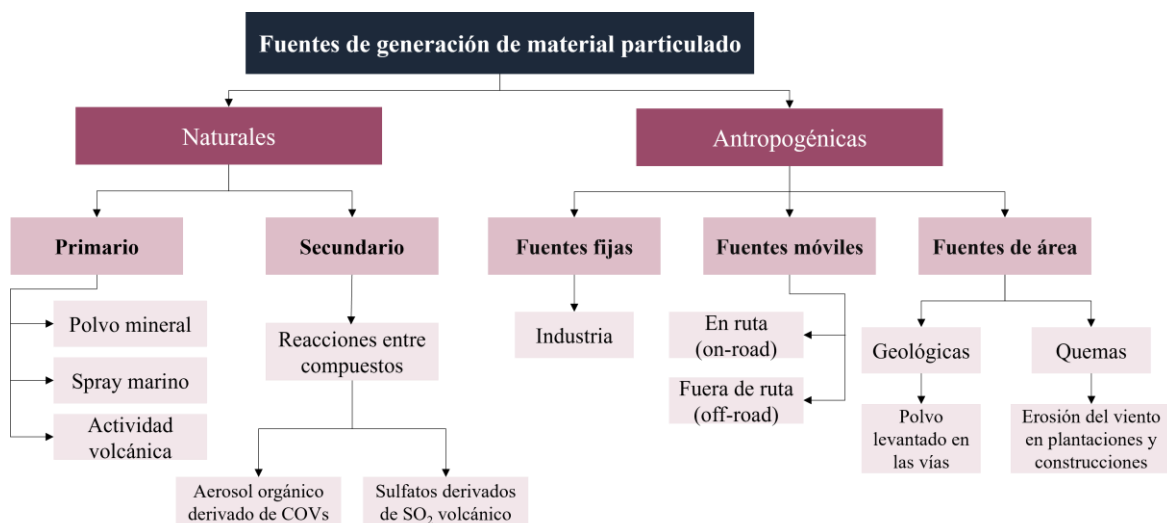


Figura 1. Fuentes principales de generación de PM.
Adaptada de (Cortés, 2013; González, 2012).

El PM puede agruparse de acuerdo con diferentes criterios. Según el mecanismo de generación se clasifica como sigue:

- PM primario, agrupa el conjunto de partículas que se emiten directamente a la atmósfera por fuentes naturales o antrópicas (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales & Instituto Nacional de Ecología, 2011).
- PM secundario, hace referencia a las partículas formadas en la atmósfera a causa de reacciones químicas, o debido a la interacción entre gases precursores, o entre un gas y una

partícula, para formar una nueva partícula por condensación, absorción o coagulación. Contaminantes como el SO_2 o el NO_2 generan reacciones de aglomeración de compuestos orgánicos volátiles (COVs), mientras que la presencia de compuestos higroscópicos, como sales marinas y ácidos inorgánicos, promueven el crecimiento de las partículas por aglomeración (Villamil, 2018). La mayoría de estas transformaciones son el resultado de intensas reacciones fotoquímicas que también crean altos niveles de ozono (Chow, 1995).

El comportamiento del PM en la atmósfera está determinado por su diámetro aerodinámico. Las partículas de menor diámetro son afectadas por movimientos de tipo browniano, lo que significa que tienden a seguir movimientos aleatorios y caóticos debido a las colisiones con moléculas de aire. Por otro lado, las partículas más grandes, como el PM_{10} y el $\text{PM}_{2.5}$, están más influenciadas por fuerzas gravitacionales e inerciales, lo que significa que tienden a caer más rápidamente al suelo (Préndez et al., 2007). El diámetro aerodinámico del PM se puede describir en función de los procesos de formación de las partículas; frecuentemente se utiliza una clasificación que constituye una combinación de los procesos de formación y del diámetro aerodinámico de las partículas; y las separa en diversas “modas” (Tabla 2) que se conocen como moda de nucleación, Aitken, acumulación y gruesa (Nuñez, 2019; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales & Instituto Nacional de Ecología, 2011).

Tabla 2. Modas de partículas atmosféricas

Moda	Características principales
Nucleación <0.01 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Principalmente de tipo secundario, incluye especialmente a aquellas que proceden de la condensación de vapores. Su formación depende de las condiciones de presión, temperatura y humedad relativa, así como de la propia concentración del vapor (nucleación homogénea). Las partículas nucleadas se forman a partir de gases precursores, como el H_2SO_4 y el NH_3. • En el proceso de nucleación también pueden intervenir otras partículas finas presentes, las cuales se adhieren a las gotas de vapor formadas por la concentración de este (nucleación heterogénea). • Contaminantes como el SO_2 o el NO_2 generan reacciones de aglomeración de COVs, mientras que la presencia de compuestos higroscópicos, como sales marinas y ácidos inorgánicos, promueven el crecimiento de las partículas por aglomeración (Villamil, 2018). • La mayoría de estas transformaciones son el resultado de intensas reacciones fotoquímicas que también crean altos niveles de ozono (Chow, 1995). • Presentan una vida media del orden de horas, ya que rápidamente se coagulan o aumentan de tamaño por la condensación de otras sustancias sobre ellas.
Aitken 0.01-0.1 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Comprende partículas primarias y secundarias originadas como consecuencia del crecimiento de partículas nucleadas (por coagulación, condensación o reacciones en fase líquida). • El tiempo de residencia de estas partículas en la atmósfera es mayor que el de las partículas en la moda de nucleación.

Moda	Características principales
	<ul style="list-style-type: none"> • La concentración de estas partículas está fuertemente influenciada por la presencia de actividades antrópicas. A modo de ejemplo, su concentración es alrededor de 100 veces más elevada a nivel de la calle en las ciudades que en zonas remotas.
Acumulación 0.1-2.5 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Se originan como consecuencia del crecimiento de partículas de la moda Aitken, principalmente por reacciones en fase líquida que tienen lugar en las gotas de agua y en las nubes. • Su tiempo de permanencia en la atmósfera es alto, debido a que los mecanismos de remoción son poco eficientes en este intervalo de tamaños, por tanto, se pueden utilizar como indicadores o trazadores del transporte de largo alcance de las partículas. • Las partículas de este intervalo de tamaño tienen efectos ópticos importantes, puesto que son muy eficientes para dispersar la luz y, por ende, afectar la visibilidad.
Gruesa >2.5 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Formadas por procesos mecánicos, incluyendo actividad antrópica y natural. Están dominados por material de origen geológico. • Estas partículas tienen velocidades considerables de sedimentación, por ende, se depositan fuera de la atmósfera en tiempos cortos. • La moda gruesa se caracteriza por presentar un reducido número de partículas, pero una elevada masa.

Fuente: (González, 2012; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales & Instituto Nacional de Ecología, 2011).

En Colombia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) regula las concentraciones máximas permisibles de PM en aire ambiente mediante la Resolución 2254 de 2017, la cual establece los límites para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en promedios anuales y diarios a condiciones de referencia (25°C y 760 mm Hg) (MADS, 2017). Por su parte, la OMS recomienda los niveles máximos de inmisión de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en sus guías de calidad del aire (GCA) los cuales se basan en los riesgos que ocasiona para la salud la exposición a estos contaminantes. Además, la OMS propone valores intermedios para que los países evalúen y analicen sus limitaciones tecnológicas y sus sectores industriales y de acuerdo con esto desarrollen normativas propias (World Health Organization, 2021).

La Tabla 3 expone los límites máximos permisibles para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ de acuerdo con la normativa colombiana y las recomendaciones de la OMS (World Health Organization, 2021). En esta se aprecia que los estándares colombianos distan de los límites propuestos por la OMS, siendo la normativa colombiana más flexible en relación con las recomendaciones, en especial en los límites definidos para el PM_{10} . Por otro lado, es importante destacar que, en Colombia la regulación sobre PM se reduce a la concentración máxima permitida; a la fecha en el país no se han establecido estándares en torno a la composición química de PM.

Tabla 3. Valores máximos permitidos para PM

Contaminante	Periodo de tiempo	OMS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Colombia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM ₁₀	Anual	15	50
	24 horas	45	75
PM _{2.5}	Anual	5	25
	24 horas	15	37

Fuente: (MADS, 2017; World Health Organization, 2021)

Composición química del PM

El PM se destaca por tener una composición heterogénea compleja, constituida por numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos, con diferentes características fisicoquímicas, que varían espacial y temporalmente dependiendo principalmente de la naturaleza de sus fuentes de emisión, de los fenómenos de transporte y dispersión, y de los procesos químicos y/o físicos que sufren en la atmósfera (Chofre, 2017). En este orden de ideas, no es posible definir una composición universal del PM₁₀ y PM_{2.5} que aplique para diferentes lugares y/o tiempos (Nuñez, 2019).

Numerosas investigaciones agrupan los diversos constituyentes del PM en seis componentes principales, los cuales representan casi la totalidad de la masa del PM en la mayoría de las áreas urbanas, estos son: (a) Material geológico o mineral, a menudo denominado material crustal, conformado por elementos y compuestos procedentes de la corteza terrestre; incluye compuestos derivados de Si, Al, Fe, Na, K, Ca y Mg; (b) Sales, abarca compuestos solubles en agua y se encuentran a menudo en áreas costeras, siendo el cloruro de sodio (NaCl) el mayoritario; (c) Iones inorgánicos secundarios, como sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+). (d) Fracción carbonácea, constituida por materia orgánica (OM) y carbono elemental (EC); (e) Elementos traza u oligoelementos, otros elementos que no se contabilizan como minerales, referidos principalmente a metales, cuyas emisiones se relacionan fundamentalmente con fuentes industriales y tráfico rodado (Chow, 1995); (f) Otros, o masa restante no identificada (Chofre, 2017; Chow et al., 2015).

Las diversas especies químicas constituyentes de estas categorías tienen diferentes niveles de toxicidad e impacto en la salud humana (Morales, 2018). Ahora bien, la contribución de cada uno de los grupos descritos al PM depende de numerosos factores tales como: características climáticas, meteorológicas y geográficas del área, tasas de emisión y tipo de fuentes, transporte y dispersión a

largo plazo y diámetro aerodinámico (Chofre, 2017). A continuación, se brinda una descripción detallada de cada una de las categorías.

Mineral geológico

La presencia de material mineral en el PM se debe principalmente a la acción del viento sobre la superficie terrestre, erosionándola y provocando que parte de esta quede en suspensión en el aire (emisiones fugitivas). La combinación del material geológico depende entonces de la geología de la zona, y de la presencia de actividades antrópicas como minería, construcción, fabricación de cementos, entre otras. El tráfico también puede constituir una fuente de partículas minerales a través del desgaste del pavimento (Querol et al., 2001). Entre los componentes geológicos más abundantes en el PM se encuentran los óxidos de silicio (SiO_2), óxidos de aluminio (Al_2O_3), dióxido de potasio (K_2O), óxido de calcio (CaO), óxido de titanio (TiO_2), óxido férrico (FeO), óxido ferroso (Fe_2O_3), aluminio (Al), silicio (Si), calcio (Ca), potasio (K), titanio (Ti), hierro (Fe) y otros óxidos metálicos (Rojano, 2017; Watson & Chow, 2015).

Sales

Las sales, comúnmente denominadas aerosol marino se encuentran presentes principalmente en el PM suspendido cerca de las costas marinas y playas. Los aerosoles marinos se describen como partículas primarias y en su mayoría de origen natural. El aerosol marino se forma a través de dos mecanismos principales: la formación de burbujas y su posterior ruptura en la superficie oceánica y la acción del viento sobre esta última. De la misma forma que en el material crustal la composición del PM depende de la naturaleza del terreno erosionado, en este caso la composición del aerosol marino dependerá de la fuente de origen (Rodríguez, n.d.). En cuanto a su composición química, el aerosol marino está formado en su mayor parte por cloruro de sodio (NaCl), aunque también se presentan otras formas de cloruros y sulfatos (ej. MgCl_2 , MgSO_4 , K_2SO_4 o Na_2SO_4) (Rojano, 2017).

Iones inorgánicos secundarios

Son llamados compuestos inorgánicos secundarios o aerosoles inorgánicos secundarios. En este grupo destacan los sulfatos, los nitratos y el amonio.

Sulfatos

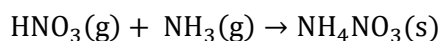
El sulfato presente en el PM es mayoritariamente de origen secundario, generado como resultado de la oxidación de precursores gaseosos. Uno de los principales compuestos precursores de sulfato, emitido por fuentes naturales y antropogénicas, es el dióxido de azufre (SO₂) (Chofre, 2017). Según Rojano (2017) “Cerca del 90% del sulfato que se forma en la atmósfera se produce por la oxidación en fase líquida del SO₂ en las nubes”.

El SO₂ se oxida a ácido sulfúrico (H₂SO₄) con una velocidad que varía en función de las condiciones meteorológicas. Dado que la presión de vapor del H₂SO₄ es muy reducida, el H₂SO₄ gaseoso formado en la atmósfera se condensa rápidamente por medio de reacciones químicas hasta formar gotas diminutas de soluciones de H₂SO₄ (Chofre, 2017). Bajo condiciones atmosféricas normales estas partículas ácidas acuosas son parcial o completamente neutralizadas por amonio (NH₄⁺) conduciendo a la formación de sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄), el cual, junto con el bisulfato de amonio (NH₄HSO₄) y el H₂SO₄ se presentan como las formas más comunes de sulfato en el PM suspendido. Los compuestos derivados de sulfato generalmente tienen diámetros de partícula inferiores a 1 μm (e.g., NH₄HSO₄ y (NH₄)₂SO₄); en menor medida se encuentran con diámetros entre 1 μm a 10 μm, (e.g., CaSO₄ y Na₂SO₄) (Rojano, 2017).

Los gases precursores de sulfatos de origen natural son esencialmente generados a través de emisiones biogénicas y volcánicas (Chofre, 2017). Los precursores de origen antropogénicos son generados principalmente durante los procesos de combustión de carburantes fósiles con elevado contenido en azufre (S), como el carbón y fuel-oil. De hecho, la combustión de carbón supone el 60% de las emisiones de sulfato antropogénico (Rojano, 2017).

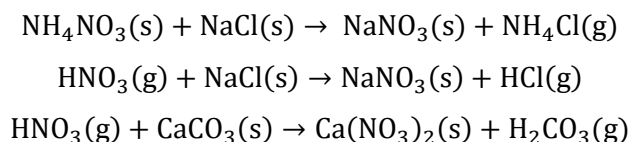
Nitrato y amonio

En el PM las principales formas de nitrógeno son NO₃⁻ y NH₄⁺. Al igual que los sulfatos, proceden predominantemente de origen secundario, generados a partir de la reacción de precursores gaseosos, emitidos por fuentes naturales y antropogénicas, como NO, NO₂, N₂O y NH₃ (Rodríguez, 2003). En la atmósfera, el compuesto de nitrógeno más abundante es el nitrato de amonio (NH₄NO₃), este resulta de un equilibrio reversible gas/partículas entre el amoníaco gaseoso (NH₃), el ácido nítrico gaseoso (HNO₃) y partículas de NH₄NO₃ (Rodríguez, 2003).



El NH_4NO_3 ostenta una inestabilidad termodinámica considerable debido a la alta presión de vapor de NH_3 y HNO_3 . Por otra parte, la constante de equilibrio de la reacción es sumamente dependiente de la temperatura. A elevadas temperaturas tiene lugar la reacción inversa, el NH_4NO_3 se volatiliza formando nuevamente HNO_3 y NH_3 en fase gaseosa. Así pues, se alcanzan concentraciones máximas de NH_4NO_3 en invierno y mínimas en verano (Querol et al., 2004).

Cabe señalar que, el nitrato no siempre se desarrolla en nitrato amónico. En entornos ácidos y/o en ambientes con elevadas concentraciones de Ca y Na es posible detectar la presencia de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y NaNO_3 particulado de origen secundario, estables en la fracción gruesa, formados a partir de las siguientes reacciones (De la Cruz Eiriz, 2008).



Los compuestos de nitrógeno de origen natural se suelen formar principalmente a partir de incendios forestales (NO_2 , NO), polvo resuspendido (nitrificación, N_2O), descargas eléctricas (NO) y emisiones biogénicas (NH_3) (Chofre, 2017). En cuanto a las emisiones antropogénicas, actualmente se reconocen diversas fuentes de precursores gaseosos entre las que se destacan los procesos de combustión a elevadas temperaturas, tales como los que ocurren la producción eléctrica, motores de los vehículos y la quema de biomasa, capaces de oxidar el N_2 atmosférico (Chofre, 2017). En zonas urbanas, la combustión de carburantes fósiles, emitidos principalmente por el tráfico, constituye la principal fuente de óxidos de nitrógeno (NO_x). En presencia de radical hidroxilo (OH^\cdot), la oxidación homogénea de NO_x , conduce a la formación de HNO_3 gaseoso que, seguidamente, puede reaccionar con amoníaco para generar NH_4NO_3 en la fracción fina (Rojano, 2017). Por esta razón, la distribución del tamaño de los compuestos de nitrógeno depende en gran medida de la ubicación y las condiciones meteorológicas. Generalmente estos compuestos tienen un tamaño entre $1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$ (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) y menor de $1\ \mu\text{m}$ (NH_4NO_3) (Rojano, 2017).

Compuestos carbonáceos

Los compuestos carbonáceos comprenden una gran cantidad de especies, de origen natural y antropogénico, de composición, estructura, y propiedades químicas y termodinámicas diversa; cuya característica común es la presencia de carbono en su composición (Chofre Valencia, 2017; Ji et al.,

2019). Frecuentemente los compuestos carbonáceos presentes en el PM se asocian con efectos adversos sobre el medio ambiente, la salud humana y el clima (Rodríguez, 2003).

Es difícil describir la caracterización detallada de los compuestos carbonáceos constituyentes del PM, ya que estos varían significativamente en función del entorno y de la fuente, sin embargo, la investigación científica ha logrado distinguir algunas familias importantes en la constitución del PM; entre las principales se encuentran los derivados carbonílicos, producidos por un considerable número de fuentes en las que se incluyen procesos oxidativos, emisiones de vehiculares, emisiones industriales, emisiones biogénicas, entre otros. También se destacan los ésteres metílicos de ácidos carboxílicos, los ácidos grasos, los esteroides, los alcoholes alifáticos, los azúcares, entre algunas; cuyos orígenes pueden ser múltiples (Chofre, 2017). Además, se ha informado acerca de la presencia de compuestos tóxicos, tales como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y los dibenzodioxinas/furanos policlorados; compuestos reconocidos como potencialmente peligrosos para la salud de los seres humanos y los animales (WMO, 2009).

En el estudio del contenido carbonáceo del PM, generalmente se distinguen dos categorías: el carbono elemental (EC) y la materia orgánica (OM). La masa de carbono total (TC) corresponde a la suma de la OM y el EC (Rojano, 2017).

Carbono elemental (EC)

El carbono elemental, también denominado hollín o carbón absorbente de luz (LAC) (Chow et al., 2015), es una fracción del aerosol carbonáceo. Se puede definir como una forma sólida de carbono, en su mayoría pura, que absorbe la radiación solar (luz) en todas las longitudes de onda. La formación del EC es mayoritariamente primaria por la combustión incompleta de carburantes fósiles, biocombustibles y biomasa. Los motores diésel constituyen la principal fuente de EC antropogénico en la atmósfera, sobre esto se ha observado que entre el 30 y el 60% del EC, es atribuible a la actividad del tráfico en entornos urbanos (Rodríguez, 2003). El EC se reconoce como portador universal de HAPs y metales pesados, y se le atribuyen diversos efectos adversos en la salud humana (Ji et al., 2019).

Las partículas de EC presentan una granulometría fina, generalmente cercana a los 0.1 μm . En general la concentración de EC y la relación de EC/OC en el PM atmosférico tienden a ser más altas alrededor de las regiones de alta densidad vehicular. Por otro lado, la relación EC/TC varía de

acuerdo con el área de estudio, en zonas rurales (donde predomina el carbono orgánico) alcanza solamente entre 0.15 a 0.20 y en entornos urbanos entre 0.4 a 0.8 (Rojano, 2017).

Carbono orgánico (OC)

El carbono orgánico es una mezcla de un gran número de compuestos orgánicos. Su formación es mayoritariamente primaria, siendo emitido directamente a la atmósfera por fuentes naturales y antropogénicas; en menor proporción debido a su formación en el aire por condensación de COVs. Entre las principales fuentes antropogénicas primarias de OC se incluyen la quema de combustibles fósiles y de biomasa, entre otras. A diferencia del EC, el OC contenido en las partículas no absorbe la luz. En general, la mayor parte del OC se encuentra en torno a un diámetro cercano a 1 μm , sin embargo, el 85% de las partículas se acumula en la fracción menor a 0.1 μm (Rojano, 2017).

Materia orgánica (OM)

La materia orgánica (OM) del PM está constituida por una mezcla compleja de diversos compuestos orgánicos. La OM es difícil de medir directamente en los laboratorios dado que las capacidades analíticas actuales son insuficientes para una caracterización cualitativa y cuantitativa completa. Debido a lo anterior, la concentración de OM se expresa, generalmente, en función del contenido de OC, aunque de esta forma se desprecia la contribución de otros elementos como O, N y H (Rodríguez, 2003). Con el propósito de evitar esta pérdida de masa en la estimación de la OM, se suele multiplicar la concentración de OC por un factor de conversión (f), que puede variar ampliamente dependiendo de las fuentes, la ubicación del monitoreo y las condiciones meteorológicas. El PM que contiene más hidrocarburos alifáticos tiende a tener un factor f más bajo, mientras que el PM dominado por la formación secundaria es típicamente más oxigenado y por lo tanto tiene una mayor relación OM/OC (Brown et al., 2013). En general, la mayor parte de la OM se encuentra en torno a un diámetro cercano a 1 μm , sin embargo, el 85% se acumula en la fracción menor a 0.1 μm (Rodríguez, 2003).

En términos generales, los compuestos carbonáceos, juegan un papel importante en el cambio climático, la degradación ambiental y se le atribuyen distintos efectos adversos para la salud pública. Además, afectan el balance de radiación de la Tierra directamente (la OM dispersa la radiación solar y terrestre, mientras que el EC absorbe la radiación solar) e indirectamente (tanto la OM como el EC pueden modificar las propiedades microfísicas de las nubes a través de su función como núcleos de condensación de nubes y/o núcleos de hielo). Por otro lado, la OC y el EC conducen a una visibilidad

reducida (WMO, 2009). Según diversos autores, la fracción carbonácea constituye un aporte entre el 50 y el 65% del total del PM (Ji et al., 2019; Vargas & Rojas, 2010).

Elementos traza

Los elementos traza, también denominados oligoelementos o elementos menores, incluyen metales como bario (Ba), cobre (Cu), vanadio (V), zinc (Zn), plomo (Pb), cadmio (Cd), mercurio (Hg), níquel (Ni), cromo (Cr), manganeso (Mn), óxido de cobre (CuO), óxido de plomo (PbO) y óxido de zinc (ZnO), entre otros; los cuales suelen ser emitidos por actividades antropogénicas tales como procesos metalúrgicos, tráfico vehicular, por mencionar algunos. Las concentraciones de los elementos traza, suelen ser tan bajas que su detección, a menudo, depende de la sensibilidad del método analítico empleado (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales & Instituto Nacional de Ecología, 2011).

Otros

El componente otros, o masa restante, representa los compuestos no identificados asociados al PM (Watson & Chow, 2015). El aporte de material no identificado generalmente se relaciona con la presencia de agua ligada al PM, o a diferencias entre el factor utilizado para calcular la OM y el que se presenta en la realidad (Vargas & Rojas, 2010).

Composición del PM de acuerdo con la fuente de emisión

La composición del PM varía de acuerdo con la fuente de contaminación. La presencia de metales pesados como Fe, Zn, V, Ti, Cd, Pb, Hg y Sb se relaciona con fuentes como industria, fundición de metales y fuentes móviles. A su vez, iones como sulfato o fosfato se asocian al tráfico de vehículos de gasolinas livianas. Elementos como Al, Si, Ti y Ca, están típicamente ligados a materiales del suelo y la corteza terrestre (Franco, 2020). Asimismo, el Br, Pb, Cu y Fe están relacionados con emisiones vehiculares; el Mn, Zn y K son principalmente originados en procesos industriales (Trejos, 2021). Elementos mayoritarios como Fe y Zn pueden provenir de la resuspensión del polvo al paso de vehículos y de la combustión en el caso de los vehículos diésel; el Cd, Mn, Pb y Fe son los metales que comúnmente presentan mayores concentraciones en el aire cercano a vías (Quijano et al., 2010).

En definitiva, los componentes químicos que se encuentran en el PM en aire ambiente tienen una fuerte correspondencia con la composición química de las emisiones de la fuente. En la Figura 2 se resume la composición típica de algunas fuentes de PM.

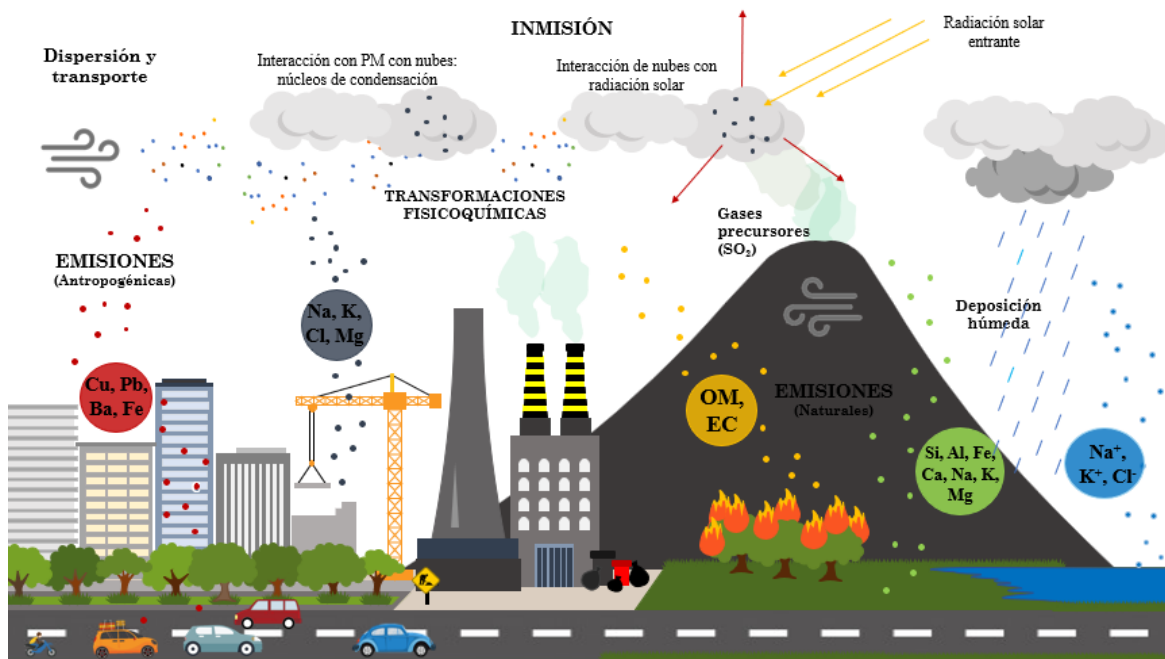


Figura 2. Especies químicas asociadas a distintas fuentes de PM.
Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 4 muestra la abundancia relativa de varios elementos y compuestos orgánicos e inorgánicos de acuerdo con el tipo de fuente. En términos generales, las especies más abundantes en PM en la atmósfera también son las más abundantes en las fuentes de emisión, a excepción del sulfato, el nitrato y el amonio.

Tabla 4. Composición química de diferentes fuentes de emisión de PM.

Tipo de fuente	Fracción dominante	<0.1%	0.1 a 1%	1 a 10%	>10%
Polvo de calle pavimentada	Gruesa	Cr, Sr, Pb, Zr	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti	EC, Al, K, Ca, Fe	OC, Si
Polvo de calle no pavimentada	Gruesa	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , P, Zn, Sr, Ba.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , P, S, Cl, Mn, Ba, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si
Construcción	Gruesa	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba	SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , S, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si
Suelo agrícola	Gruesa	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Cr, Zn, Sr	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , S, Cl, Mn, Ba, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si

Tipo de fuente	Fracción dominante	<0.1%	0.1 a 1%	1 a 10%	>10%
Suelo natural	Gruesa	Cr, Mn, Ba Zn, Sr	Cl ⁻ , Na ⁺ , EC, P, S, Cl, Ti	OC, Al, Mg, K, Ca, Fe	Si
Motores de vehículos	Gruesa	Cr, Ni, Y, Sr, Ba	Si, Cl, Al, P, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Pb	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , S	OC, EC
Quemas de biomasa	Fina	Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Pb	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , S	Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , K	OC, EC
Combustión de aceite residual	Fina	K ⁺ , OC, Cl, Ti, Cr, Co, Ga, Se	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Zn, Fe, Si	V, OC, EC, Ni	S, SO ₄ ²⁻
Incineradores	Fina	V, Mn, Cu, Ag, Sn	K ⁺ , Al, Ti Zn, Hg	NO ₃ ⁻ , Na ⁺ , EC, Si, S, Ca, Fe, Br, La, Pb	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , OC, Cl ⁻
Hornos a carbón	Fina	Cl, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr	NH ₄ ⁺ , P, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb	SO ₄ ²⁻ , Al, Ca, Fe, EC, OC, Cl ⁻	Si
Fundiciones de acero	Fina	V, Mn, Sb, Cr, Ti	Cd, Zn, Mg, Na, Ca, K, Se	Fe, Cu, As, Pb	S

Fuente: (Alvarado Zuñiga, 2006; Chow, 1995)

En la Tabla 5 se resumen algunas propiedades típicas de las diferentes fracciones del PM discutidas previamente.

Tabla 5. Principales características de las partículas ultrafinas, finas y gruesas.

Características	Tipo de partículas		
	Ultrafinas (≤ 0.1 μm)	Finas (≤ 2.5 μm)	Gruesas (2.5 – 10 μm)
Composición principal	Sulfato Carbón elemental Compuestos metálicos Compuestos orgánicos con baja saturación de presión de vapor a temperatura ambiente	Sulfato, nitrato, amonio, iones de hidrógeno Carbón elemental Variedad de compuestos orgánicos Metales: compuestos de Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc. Agua ligada a las partículas Bacterias, virus	Nitratos, cloruros, sulfatos de reacciones de HNO ₃ , HCl y SO ₂ con partículas gruesas. Óxidos de elementos de la corteza terrestre (Si, Al, Ti, Fe). CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl, sal marina Bacterias, polen, moho, esporas de hongos, detritos de plantas y animales
Proceso de formación	Nucleación de gases atmosféricos, incluidos y algunos compuestos orgánicos Condensación de gases	Condensación de gases Coagulación de partículas pequeñas Reacción de gases en o sobre las partículas Evaporación de neblina y gotas de agua en las que los gases se han disuelto y reaccionado	Procesos mecánicos (prensado, molienda, abrasión, rompimiento de sólidos/gotas) Evaporación de aerosoles Suspensión de polvos Reacción de gases en o sobre partículas

Características	Tipo de partículas		
	Ultrafinas ($\leq 0.1 \mu\text{m}$)	Finas ($\leq 2.5 \mu\text{m}$)	Gruesas ($2.5 - 10 \mu\text{m}$)
Vida media atmosférica	Minutos a horas	Días a semanas	Minutos a horas
Proceso de remoción	Crecimiento en la moda acumulación Deposición seca y húmeda.	Deposición seca y húmeda.	Deposición seca y húmeda.
Distancia de transporte	< 1 a decenas de kilómetros	De cientos a miles de kilómetros	< 1 a decenas de kilómetros (de cientos a miles de kilómetros en tormentas de arena para la fracción de tamaños pequeños)

Fuente: (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales & Instituto Nacional de Ecología, 2011)

Franco (2020) realizó una aproximación a la determinación de fuentes de emisión de PM en Manizales a partir de análisis de composición y morfología del PM₁₀ y PM_{2.5}. El investigador determinó la presencia de sulfatos y nitratos en 46 muestras de PM₁₀ recolectadas en las estaciones Nubia (ubicada en la región suroriental de la ciudad, cerca de la zona industrial) y Palogrande (localizada en una zona residencial y de universidades), durante el periodo comprendido entre octubre de 2018 y febrero de 2019. Adicionalmente, se realizó un análisis de composición elemental mediante la técnica SEM/EDS para 18 filtros de las estaciones Gobernación (ubicada en el centro de la ciudad) y Nubia, en este determinó la presencia de elementos químicos como O, Si, C, N, Na, Ca, Fe, Al, Mg, S, K, Cl, Pb, Ge, P y Cu. Mediante las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido el autor estudió la morfología (forma y tamaño de partícula) del PM presente en el aire de Manizales.

Los resultados de composición elemental de Franco (2020) arrojaron la presencia de elementos comunes en los filtros de PM₁₀ y PM_{2.5}. La presencia de elementos como Pb, S, Cu, Na, Al, Cl y Fe se asociaron a fuentes vehiculares; el Pb y Na a procesos de combustión; Pb, S, K y Cu al desgaste de llantas y frenos; Fe, Cu y Pb al desgaste de piezas móviles; Pb Cr, Ge, Al y Cu al polvo de vías; Fe, Al, S, Na, Ca y Mg a industrias de acero, fundición y soldadura; P, S, Zn, F, As, Mn, Mg, Ga y Ti a fuentes volcánicas. El análisis morfológico, primero de este tipo en Manizales, arrojó formas variadas en las partículas analizadas, estas van desde partículas esféricas asociadas a la combustión de carbón, a partículas amorfas con bordes filosos asociadas a emisiones volcánicas. También se encontraron aglomeraciones de hollín, relacionadas con emisiones vehiculares especialmente a la combustión de motores diésel. Otro tipo de partículas identificadas fueron partículas geométricas irregulares vinculadas a fuentes naturales tales como material mineral (Franco, 2020).

La evaluación de la composición química del PM es fundamental para entender los procesos de transporte, sus variaciones temporales y espaciales, las principales fuentes de contaminación, e inferir algunas de las consecuencias para la salud y el medio ambiente (Chow et al., 2015; Córdoba, 2019).

Métodos de análisis de laboratorio

En la Tabla 6 se describen los métodos analíticos empleados en la determinación de las diferentes especies en la caracterización química realizada generalmente a muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}.

Tabla 6. Métodos analíticos de PM

Especies medidas	Método de medida	Principio de medición
Masa de partículas	Análisis gravimétrico	<p>Se determina la masa gravimétrica pesando el filtro antes y después del muestreo con una balanza en un ambiente controlado de temperatura y humedad relativa. La masa gravimétrica corresponde a la masa neta.</p> <p>Las cargas electrostáticas del PM constituyen la principal interferencia en la determinación de la masa gravimétrica ya que inducen fuerzas no gravimétricas entre el filtro y la balanza, sin embargo, estas cargas se pueden eliminar al exponer al material filtrante a una fuente radiactiva de bajo nivel antes y durante el pesaje. El análisis gravimétrico se utiliza, casi exclusivamente, para obtener mediciones de masa de PM en filtros.</p>
Iones (fluoruro, cloruro, nitrito, fosfato, bromuro, nitrato, sulfato, potasio, amonio y sodio)	Cromatografía iónica (IC)	<p>La cuantificación de los iones puede desarrollarse mediante diversas técnicas. Iones simples, como Na⁺, Mg²⁺, K⁺ y Ca²⁺, se cuantifican mayoritariamente mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Así mismo, los iones poliatómicos, como el sulfato, el nitrato, el amonio y el fosfato, deben cuantificarse mediante métodos como cromatografía iónica (IC).</p> <p>La IC es una técnica de cromatografía líquida basada en un mecanismo de intercambio iónico y una detección conductimétrica suprimida para la separación y cuantificación de aniones y cationes. Los iones de la muestra se eluyen de la columna de intercambio iónico como bandas discretas en función de su tiempo de retención y se cuantifican mediante un detector de conductividad. En general, la IC requiere que la muestra contenida en el filtro se extraiga en agua destilada desionizada y luego se filtre para eliminar el residuo insoluble. Diversos autores recomiendan que cada centímetro cuadrado de filtro se extraiga en máximo 2 mL de disolvente para caudales típicos del muestreador de 20 a 30 L/min y duraciones de muestra de 24 horas, procurando que la solución no se diluya demasiado.</p> <p>El requisito principal de muestreo para el análisis de especies solubles es que el material del filtro sea hidrófilo, lo que permite que el agua penetre en el filtro y extraiga por completo los compuestos químicos deseados. Eventualmente se añaden pequeñas cantidades</p>

Especies medidas	Método de medida	Principio de medición
		de etanol u otros agentes humectantes a la superficie del filtro para ayudar a humedecer los materiales del filtro hidrófobos, como el teflón, sin embargo, esto introduce la posibilidad de contaminación de la muestra (Chow, 1995).
Elementos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Ti, Pb, y U)	Espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP)	En el ICP, se extrae en ácido la masa recolectada en el filtro. El extracto se nebuliza en una atmósfera de plasma de argón gaseoso, sostenido dentro de una bobina de inducción, energizada con una corriente alterna de alta frecuencia. La alta temperatura en el plasma inducido eleva los electrones de valencia por encima de sus estados fundamentales. Cuando estos electrones regresan a sus estados fundamentales, se emite un fotón de luz que es exclusivo del elemento que se excitó. Esta luz se detecta con un tubo fotomultiplicador a longitudes de onda especificadas, para identificar los elementos de la muestra. El análisis ICP resulta útil en ciertas aplicaciones debido a los límites de detección más bajos para algunas especies. Junto con un espectrómetro de masas (ICP-MS) puede cuantificar concentraciones elementales con alta sensibilidad. Sin embargo, debido a su alto costo y a que requiere la destrucción del filtro, el ICP no se aplica frecuentemente a muestras de PM.
Fracción carbonácea (OC y EC)	Método NIOSH	En el método NIOSH, el filtro de cuarzo se somete a volatilización. En la primera etapa del análisis, la muestra se calienta paulatinamente en 4 pasos continuos de temperatura hasta llegar a 870°C, con el objeto de liberar los compuestos orgánicos volatilizables y pirolizables. Lo anterior se realiza en una atmósfera libre de oxígeno y bombeado con He de alta pureza (99.9%). Posteriormente, se libera el EC en una atmósfera de He y O ₂ , para ello se enfría la muestra a 550°C y luego se calienta en 6 pasos de temperatura, en una mezcla de 2% de O ₂ y 98% de He. hasta llegar a 900°C. La cuantificación de los productos liberados en cada paso se lleva a cabo a través de la detección de ionización de llama. El filtro se monitorea continuamente mediante la transmitancia de un rayo láser para determinar los puntos de corte que permiten separar el OC del EC, así como para realizar las correcciones por productos pirolizables empezando la cuantificación de EC una vez la transmitancia del láser vuelve al valor inicial (Villamil, 2018).

Fuente: (Chow, 1995; Villamil, 2018).

Reconstrucción másica del PM

El PM (PM₁₀ y PM_{2.5}) está compuesto por una amplia variedad de elementos, siendo los más predominantes el carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O). Sin embargo, debido a limitaciones analíticas y económicas, es difícil determinar la totalidad de las especies constituyentes del PM. Como resultado de lo anterior, la suma de las especies medidas es a menudo menor que la masa gravimétrica. Para abordar esta situación, se utilizan modelos de reconstrucción másica para estimar la composición total del PM.

La reconstrucción de masas (RM), también denominada cierre o recomposición de masas, es una técnica que utiliza factores de multiplicación para estimar los componentes no medidos del PM, basándose en la información de las especies medidas. En términos generales, la RM intenta conseguir un acercamiento o cierre entre la masa gravimétrica y la suma de los componentes principales a través de suposiciones que permitan dar cuenta de las especies no medidas, sin generar doble conteo. Por ejemplo, cuando se incluye el SO_4^{2-} , se omite el S elemental; la inclusión de cloro elemental Cl excluye el Cl^- soluble en agua; y lo mismo se aplica al potasio elemental (K) y al potasio soluble en agua (K^+) (Chow et al., 2015).

La RM se expresa como la suma de siete componentes químicos representativos, que incluyen: (1) iones inorgánicos; (2) OM; (3) EC; (4) Minerales geológicos (Min); (5) Sales; (6) Oligoelementos (Trazas); (7) Otros. Cada uno de estos componentes puede derivar de una variedad de fuentes, sin embargo, a menudo están dominados por unas pocas. Como tal, las ecuaciones de RM toman la siguiente forma:

$$RM = I_{inorgánicos} + OM + EC + Minerales + Sales + Trazas + Otros \quad (1)$$

Frecuentemente especies químicas como el H, O, elementos metálicos y materiales minerales no se determinan en las caracterizaciones químicas del PM debido a las restricciones en las metodologías analíticas existentes y/o a los altos costos asociados. Para explicar la masa de estas especies no medidas la RM emplea diferentes correlaciones. Por ejemplo, para estimar la masa de H y O, asociados a las cadenas carbonadas en la OM, la RM emplea el multiplicador (f) para convertir el OC a OM; el factor f generalmente varía entre 1.4 y 1.8, sin embargo, podría ser mayor para aerosoles altamente polares, como aquellos obtenidos en la quema de biomasa. A su vez, el contenido mineral del polvo fugitivo se estima a partir de marcadores elementales; mientras que el contenido soluble se registra como iones inorgánicos o sal.

A lo largo de la historia la comunidad científica ha desarrollado varias técnicas de regresión para derivar multiplicadores para los componentes principales de PM. En la actualidad se cuenta con más de 10 modelos de ponderación para explicar la masa de los diferentes grupos presentes en el PM, aproximándose así a la masa gravimétrica. La Tabla 7 resume en orden cronológico de publicación, 11 modelos de RM ampliamente utilizados desde finales de la década de 1970.

Tabla 7. Resumen de los 11 modelos de RM y sus principales componentes químicos.

Ecuación, (referencia) /área estudiada	Iones inorgánicos	Relación OM/OC	EC	Materiales geológicos	Sales	Elementos traza	Otros
Ecuación 1 (Macias et al. 1981) /Page, AZ	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	1.5 ^a	Si	1.89Al + 2.14Si + 1.4Ca + 1.2K + 1.43Fe (asumiendo Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, K_2O , y Fe_2O_3)	Ninguna	1.25Cu + 1.24Zn + 1.08Pb (asumiendo CuO, ZnO, y PbO)	Ninguna
Ecuación 2 (Solomon et al. 1989) /Los Angeles, CA	$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$	1.4	Si	1.89Al + 2.14Si + 1.4Ca + 1.43Fe (Los óxidos no fueron especificados)	Ninguna	Suma de todas las especies (excluyendo S, Al, Si, Ca, y Fe), además Na^+ y Mg^{2+}	Ninguna
Ecuación 3 (Chow et al. 1994b) /Los Angeles, CA	$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$	1.4	Si	Ec. 2 (asumiendo Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, K_2O , y Fe_2O_3)	Ninguna	Suma de 40 elementos (Na al U), excluyendo al S, Al, Si, Ca, y Fe.	Ninguna
Ecuación 4 (Malm et al. 1994) /IMPROVE network	4.125S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); NO_3^- excluido debido a su volatilización en teflón.	1.4	Si	2.22Al + 2.49Si + 1.63Ca + 1.94Ti + 2.42Fe (asumiendo Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Fe_2O_3 , FeO, TiO_2 y K_2O (K cristal = 0.6Fe))	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Ecuación 5 (Chow et al. 1996) /San Joaquin Valley, CA	$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$	1.4	Si	Ec. 2	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Como en Ec. 2: También excluyendo Na^+ , K^+ , y Cl	Ninguno
Ecuación 6 (Andrews et al. 2000) /Great Smoky Mountains National Park, TN	$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$	1.4	Si	Ec. 2. Además 1.67Ti (asumiendo Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, K_2O , TiO_2 y Fe_2O_3)	Ninguna	Suma de las especies remanentes (excluyendo S, Al, Si, Fe, Ti, Ca, y K)	Ninguna
Ecuación 7 (Malm et al. 2000) /IMPROVE network	4.125S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) + 1.29 NO_3^- (NH_4NO_3)	1.4	Si	Ec. 4	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Ecuación 8 (Maenhaut et al. 2002) /Melpitz, Germany	$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$	1.4	Si	Ec. 4	$\text{Cl}^- + 1.4489\text{Na}$	Suma de todas las especies (excluyendo sales, elementos cristal, S y K)	K no cristal (K-0.6Fe)
Ecuación 9 (DeBell et al. 2006) /IMPROVE network	4.125S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) + 1.29 NO_3^- (NH_4NO_3)	1.8	Si	Ec. 4	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Ecuación 10 (Hand et al. 2011) /IMPROVE network	1.375 SO_4^{2-} ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ^b + 1.29 NO_3^- (NH_4NO_3)	1.8	Si	Ec. 4	1.8 Cl^-	Ninguna	Ninguna
Ecuación 11 (Simon et al. 2011) /IMPROVE network	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	1.8	Si	3.48Si + 1.63Ca + 2.42Fe + 1.94Ti	1.8 Cl^-	Ninguna	No cristal K=1.2× (K-0.6Fe)

Fuente: (Chow et al., 2015).

a Basado en una composición de compuestos orgánicos asumida proporcional a $\text{CH}_2\text{O}_{0.25}$.b Hand et al. (2011) estimó el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a partir de la concentración de SO_4^{2-} como $1.375 \times \text{SO}_4^{2-}$ para tener en cuenta el NH_4^+ no medido.

Las correlaciones de mayor uso corresponden a las del modelo IMPROVE, estas fueron desarrolladas para caracterizar la extinción de la luz de partículas en los parques nacionales de EEUU. Actualmente, se han generado y aplicado variantes de este enfoque en una gran cantidad de trabajos realizados en diferentes entornos (Chow et al., 2015).

Para lograr un cierre entre la masa de PM medida y la reconstruida se recomienda establecer un factor de correlación f adecuado para estimar la OM y la determinación experimental de los marcadores de minerales (Ti, Al, Si, Ca, K y Fe) (Chow, 1995). Turpin & Lim (2001) indicaron que a medida que el PM envejece y se oligomeriza en la atmósfera, la contribución de nuevas especies orgánicas oxidadas, formadas en reacciones de oxidación y fotoquímicas en el aire, dan como resultado valores más altos de f (entre 1.9 y 2.1). Además, establecieron que la relación f está en el rango de 1.6 a 1.8; y de 1.9 a 2.1 para PM obtenido en ambientes urbanos y rurales, respectivamente. Finalmente, señalaron que f podría variar con la ubicación, la temporada y la hora del día. A modo de ejemplo, en su investigación Vargas & Rojas (2010) emplearon un factor f de 1.6 y 1.8, para Carvajal y Suba, sectores industrial y residencial, respectivamente. Estos valores fueron seleccionados teniendo en cuenta que los dos están dentro del intervalo sugerido para aerosoles urbanos (1.6 ± 0.2) y que en Carvajal los compuestos orgánicos no tenderán a oxidarse tanto (son más jóvenes las moléculas orgánicas) comparados a los de Suba, donde se limita con áreas rurales.

Modelos de distribución de fuentes

Los modelos de distribución de fuentes permiten establecer el aporte específico de cada fuente a la contaminación en un sitio receptor determinado. Existen dos tipos principales de modelos de distribución de fuentes: los modelos de dispersión y los modelos receptores (Carnielli, 2009).

La finalidad de los modelos de dispersión es estimar la concentración en el punto receptor a partir de información de fuentes de emisión. Los modelos de dispersión emplean inventarios de emisiones, tasas de flujo de emisión, parámetros de chimenea, datos meteorológicos, mecanismos de dispersión e información topográfica para estimar la calidad del aire. En general, estos modelos varían en su formulación y por ende en la solución analítica/numérica de las ecuaciones de conservación de masa.

La modelación matemática del transporte y la dispersión de los contaminantes atmosféricos constituyen una herramienta importante para el control de la calidad del aire, sin embargo, estos modelos sólo son viables cuando se conocen las características de las fuentes emisoras (Carnielli, 2009). Los modelos de dispersión comúnmente empleados en la modelación del aire corresponden a modelos Gaussianos y Eulerianos, basados en el concepto de distribución espacial de concentraciones en el interior de la pluma de contaminante.

Por otro lado, los modelos receptores o modelos de receptor emplean las características fisicoquímicas de la contaminación en el receptor para determinar la presencia y cuantificar la contribución de diferentes fuentes. Esos modelos no requieren datos meteorológicos o inventarios de fuentes, sin embargo, esta información puede contribuir en el análisis. Son indicados para casos en los que la región no tiene inventarios de emisiones o datos meteorológicos, o bien para lugares que poseen diversas fuentes fijas, móviles o fugitivas (Carnielli, 2009).

Aunque estos dos tipos de modelos tienen focos y formulaciones matemáticas diferentes, cada uno puede complementar la limitación del otro. Este trabajo abordará el problema de contaminación atmosférica desde la aplicación de un modelo receptor, por lo que se ahondará en la discusión de este tipo de modelos.

Modelos receptores

Los modelos receptores pueden ser clasificados en dos categorías: químicos y microscópicos. Los métodos microscópicos, como los análisis ópticos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis automatizados SEM, evalúan las características morfológicas de partículas individuales en el aire ambiente, en la mayoría de los casos estos modelos no generan resultados cuantitativos, por lo que no es factible su uso a gran escala.

Por otra parte, los modelos químicos, emplean la composición química de las partículas en el aire (oligoelementos, EC, OC, marcadores orgánicos, entre otros) para identificar y distribuir sus fuentes. En esta categoría se incluyen los modelos: análisis de balance químico de masas, redes neuronales, modelos híbridos de dispersión/receptor. También, los modelos de análisis de factores multivariantes basados en la técnica de análisis de autovectores, como UNMIX, análisis de motores multilineales y la factorización de matriz positiva (Carnielli, 2009). Según Rojano (2017) “La mayoría de los

estudios que desarrollan la caracterización del PM, lo hacen para obtener datos de entrada para modelos receptores y así inferir posibles fuentes predominantes de PM”.

La caracterización del PM es empleada en diversas investigaciones para determinar el aporte de las fuentes, identificar la presencia de elementos y compuestos cancerígenos y/o tóxicos en el PM y evaluar la variación temporal de especies químicas, entre otros. Lo anterior, teniendo en cuenta que algunos estudios realizados han demostrado que el PM es un medio de transporte y distribución de contaminantes en la atmósfera, por lo que establecer su composición química es una herramienta valiosa para comprender con mayor profundidad el impacto de las fuentes de emisión sobre calidad del aire en los centros urbanos y cuantificar su contribución (Nuñez, 2019).

Los modelos de receptor basados en la composición química del material particulado (PM) han sido ampliamente utilizados para investigar las fuentes de contaminación del aire (Hopke, 2016). En términos generales, los modelos de receptor son herramientas estadísticas que emplean diferentes algoritmos y métodos de análisis multivariable para identificar y cuantificar las contribuciones de las diversas fuentes de contaminación en un punto de medición, utilizando mediciones de propiedades físicas y químicas del PM obtenidas tanto en la fuente como en el receptor.

La modelación de receptores se fundamenta en el principio de conservación de masas, el cual establece que la masa se mantiene constante en un sistema cerrado. Bajo este criterio, se aplican balances de masas para identificar y atribuir contribuciones a las fuentes de contaminación atmosférica (Hopke, 2016). El balance de masas consiste en la igualdad entre la masa de los elementos químicos en un sitio receptor dado y la suma de las contribuciones de fuentes independientes que emiten los contaminantes. En el caso de datos de contaminación del aire estos balances se realizan en unidades de concentración, tal como se observa en la ecuación (2).

$$x_{ij} = e_{ij} + \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} \quad (2)$$

En donde, x_{ij} es el conjunto de datos de concentración $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (expresado como una matriz x de dimensiones i por j , con i número de muestras y j especies químicas medidas). La variable p es el número de factores independientes que contribuyen a las muestras, g_{ik} es la contribución relativa del factor (k) a la muestra (i), f_{kj} representa la concentración de la especie (j) en el perfil de factor (k) y e_{ij} es el residuo de cada muestra (i) por especie medida (j). En la literatura, los factores resueltos por

los diferentes modelos receptores a menudo se interpretan como fuentes, aunque no necesariamente son sinónimos (Reff et al., 2007).

Existe un conjunto de restricciones físicas naturales fundamentales que deben cumplirse en el sistema para desarrollar cualquier modelo para identificar y distribuir las fuentes de masa de PM en el aire (Hopke, 2016). Estas son:

- Las composiciones de fuentes previstas no deben ser negativas; una fuente no puede tener un porcentaje negativo de un elemento.
- Todas las contribuciones de la fuente asociadas al PM deben ser positivas; una fuente no puede emitir masa negativa.
- La suma de las contribuciones de masa de especies químicas relacionadas para cada fuente debe ser menor o igual a la masa total medida para cada especie química (el todo es mayor o igual que la suma de sus partes).
- Los datos originales deben ser reproducidos por el modelo; el modelo debe explicar las observaciones.

Actualmente, se han propuesto diversos modelos químicos para abordar la ecuación de balance de masas (ecuación (2)), los cuales presentan variaciones en su enfoque y requerimientos de datos de entrada (Hopke, 2016). Por ende, la elección del modelo adecuado se basa en la disponibilidad de información, la naturaleza de la fuente a evaluar y los objetivos específicos de los resultados (Rojano, 2017). Si las fuentes y sus perfiles químicos son conocidos, entonces el modelo apropiado para obtener resultados con menor incertidumbre es el CMB, este modelo relaciona las características químicas de los contaminantes medidos en las fuentes y en los receptores empleando dos conjuntos de datos: la composición química del PM en el receptor y la caracterización química de la emisión en las principales fuentes conocidas en el sitio de interés (perfil de fuentes). La principal dificultad del CMB es obtener a priori los perfiles de las fuentes (Carnielli, 2009).

Por otra parte, cuando se desconoce el número y la naturaleza química de las fuentes, pueden aplicarse modelos multivariantes como el PMF o UNMIX (Rojano, 2017). Estos modelos de análisis multivariado emplean sólo un conjunto de datos: la caracterización química del PM en el receptor. Las principales limitaciones de este tipo de modelos son: la dificultad en la interpretación de los resultados y el alto número de muestras de concentración del contaminante en el receptor requeridas

(Carnielli, 2009; Hoinaski, 2010). A continuación, la Tabla 8 resume las características principales de los modelos receptores más utilizados en la actualidad.

Tabla 8. Características modelos receptores

Modelo	Información del perfil de fuentes	Cantidad de muestras	Programa disponible	Aspectos a tener en cuenta en el reporte de resultados
CMB	Obligatoria	Analiza una muestra a la vez	EPA CMB 8.2 US EPA	Especificar la procedencia de los perfiles de fuentes y los diagnósticos de regresión relacionados con la matriz de perfiles.
PMF	No obligatoria	Requiere una alta cantidad de muestras, preferiblemente mayor a 100.	EPA PMF 5.0 US EPA	Mencionar la metodología para las estimaciones de la matriz de incertidumbre y justificar la elección del número de factores
UNMIX	No obligatoria	Requiere una alta cantidad de muestras, preferiblemente mayor a 100.	UNMIX6.0 US EPA	Proporcionar información acerca del proceso de selección del número de perfiles.

Fuente: (Carnielli, 2009).

En el ámbito global, se ha empleado la modelación de receptores para la identificación de fuentes de PM en diversas regiones. La Tabla 9 ofrece una síntesis de estudios que han utilizado modelos receptores de tipo químico en los últimos 5 años. Por otro lado, en la Tabla 10 se presentan antecedentes de la aplicación de modelación de receptores en el territorio nacional.

Tabla 9. Estudios con aplicación de modelos receptores.

Área de estudio	Población área	Contaminante estudiado	Zona	Tiempo de muestreo	Modelo receptor aplicado	Referencia
Payerne, Switzerland (46.82°N, 6.95°E)	1.131	PM ₁₀	Rural	Agosto 2008 a julio 2009	PMF	(Pandolfi et al., 2020)
Tehran, Iran (35.58°N, 51.5°E)	8.560.000	PM _{2.5}	Urbano	Febrero 2014 a febrero 2015	PMF	(Esmailirad et al., 2019)
Chengdu, China (30.65°N, 104.0°E)	8.360.000	PM _{2.5}	Urbano	Enero a diciembre 2015	PMF	(Kong et al., 2020)
West Valley City, USA (40.7°N, 112.0°W)	136.846	PM _{2.5}	Sub-urbano	Enero a febrero de 2016	PMF	(Cropper et al., 2019)
Prague, Czechia (50.07°N, 14.43°E)	2.500.000	PM ₁₀ y PM _{2.5}	Urbano	Abril 2008 a marzo 2009	PMF	(Schwarz et al., 2019)

Área de estudio	Población área	Contaminante estudiado	Zona	Tiempo de muestreo	Modelo receptor aplicado	Referencia
Greater Vitória Brasil (20.3°S, 40.28°W)	360.000	PM ₁₀ y PM _{2.5}	Urbano	Octubre 2016 a marzo 2017	PMF	(Silva et al., 2019)
São Paulo, Brasil (23.8°S, 46.82°W)	20.633.000	PM _{2.5}	Urbano	Noviembre 2014 a noviembre 2015	PMF	(De Miranda et al., 2018)
Temuco, Chile (38.73°S 72.6°W)	370.000	PM _{2.5}	Urbano	Invierno 2014	CMB	(Villalobos et al., 2017)

Fuente: (Hopke, 2016).

Tabla 10. Antecedentes de modelación de receptores en Colombia.

Título del trabajo académico	Ciudad	Autor, año	Elementos encontrados	Fuentes relacionadas
Caracterización del material particulado en las principales vías del transporte público colectivo y masivo del centro de Bogotá	Bogotá	Ruiz et al. (2006)	Cu, Mn, Cr, Cd	Transporte público y colectivo
Análisis espaciotemporal de la concentración de metales pesados en la localidad de Puente Aranda de Bogotá-Colombia	Bogotá	Pachón et al. (2006)	Pb, Ni, Cu, Mn, Cr, Cd, Fe, Zn, Ag	Flota vehicular pesada
Evaluación de la concentración de iones contenidos en material particulado respirable y su incidencia sobre ambientes intra-extramurales en la localidad de Puente Aranda	Bogotá	García et al. (2006)	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Fuentes móviles y fijas
Caracterización de material particulado y modelo de receptores	Bogotá	Uniandes, SDA (2009)	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Polvo resuspendido enriquecido actividad vehicular
			SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Zn, Cl	Vehículos
			Ni, Cr, Mn, Cr	Fuentes industriales
			Mg, Na, B, Ca, Al	Polvo resuspendido/suelo natural
			Cu, Cl	Vehículos diésel
			SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Aerosoles secundarios
PM ₁₀ characterization and source apportionment at two residential areas in Bogotá	Bogotá	Vargas et al. (2012)	EC, OC, Ca asociado CaCO ₃ de resuspendido	Fuentes móviles
			Al, Si, K, Fe, Ti	Polvo fugitivo

Título del trabajo académico	Ciudad	Autor, año	Elementos encontrados	Fuentes relacionadas
			Zn, Pb, Mn	Fundiciones
			NO ₃ , Pb, Sb	Industrias ricas en nitratos
Estimación de fuentes de material particulado atmosférico (PM ₁₀ y PM _{2.5}) en la ciudad de Barranquilla, Colombia	Barranquilla	Nuñez (2019)	Cl ⁻ y Na ⁺	Aerosol marino
			Al, Si, Ti, Fe	Suelo resuspendido y
			BC, Mn y Zn	Tráfico vehicular
			S, V, P, K ⁺ y SO ₄ ²⁻	Fuentes mixtas la quema de combustible y la industria de fertilizantes
			Ca ²⁺ y NO ₃ ⁻	Otras fuentes secundarias y obras civiles
			Ti, Mn, Fe	Obras civiles y suelo resuspendido – PM ₁₀
			S, Zn y Cu	Industria metalúrgica
Caracterización química de material particulado PM ₁₀ en la atmósfera de La Guajira	La Guajira	Doria & Fagundo (2016)	Cl ⁻ y Na ⁺	Aerosol marino impulsado por las corrientes de origen natural
			NH ₄ ⁺	Actividades agrícolas, pecuarias
			SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ y Mg ²⁺	Actividades mineras
Determinación del aporte de fuentes a la contaminación del aire por material particulado en el área Minera del Cerrejón (La Guajira, Colombia) a través del modelo de receptor CMB.	El Cerrejón, Zona minera de La Guajira	Rojano (2017)	OC y EC	Operaciones mineras
			Ca, Fe, OC, Al, Na ⁺	Indicadores de vías
			OC, EC, Sc, Tl, Ca	Indicadores de cargue
			Cl ⁻ , Na ⁺ , SO ₄ ²⁻	Aerosoles marinos
			Pb, Br, Ni, V, EC, OC	Fuentes de automóviles

Fuente: (Villegas & Parra, 2017).

En general estas investigaciones han revelado que las principales fuentes antropogénicas de PM corresponden al tráfico vehicular y actividades industriales. Asimismo, las erupciones volcánicas, el material mineral resuspendido y los aerosoles marinos son fuentes naturales de mayor importancia en cantidad (Hopke, 2016). Las referencias presentadas anteriormente constituyen sólo una muestra de los múltiples antecedentes que existen sobre la identificación de fuentes mediante la modelación de receptores.

A continuación, se desarrolla una descripción más profunda de algunos modelos receptores.

Balance Químico de Masas (CMB)

El Balance químico de masas (CMB, por sus siglas en inglés) es el modelo receptor fundamental. Este modelo se basa en una solución de mínimos cuadrados aplicada a un conjunto de ecuaciones lineales que expresan la concentración de una especie química en un receptor, como la suma ponderada de los perfiles de especies de las fuentes y la contribución de las fuentes. La US EPA desarrolló el software CMB 8.2¹, el cual está disponible de manera gratuita y con acceso libre, junto con un manual de usuario para su aplicación. El modelo CMB emplea perfiles de las fuentes y datos ambientales determinados en el receptor para cuantificar las contribuciones de las fuentes. Dado que la naturaleza química de las fuentes es conocida, el balance de masa (ecuación (2)) se resuelve de forma individual para cada muestra, como sigue:

$$x_j = \sigma_{ij} + \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} \quad (3)$$

Donde: x_j es la concentración de la especie química (j) en la muestra de interés; g_{ik} es la contribución de la fuente (k) a la muestra de interés, f_{kj} es la concentración de la especie en la fuente y e_{ij} es la incertidumbre.

El modelo CMB se basa en los siguientes supuestos (Watson & Chow, 2015).

- La composición de las emisiones desde las fuentes es constante durante el periodo de muestreo (estado estacionario).
- Las concentraciones de las especies químicas en el receptor se suman linealmente.
- Todas las fuentes con potencial contribución en el receptor han sido identificadas y caracterizadas.
- La composición de las fuentes es linealmente independiente entre sí.
- El número de fuentes o categorías de fuentes es menor o igual al número de especies químicas.

¹ Software disponible en: <https://www.epa.gov/scram/chemical-mass-balance-cmb-model>. Manual de usuario en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-10/documents/epa-cmb82manual.pdf>.

- Las incertidumbres de medición son aleatorias, no correlacionadas y están distribuidas normalmente.

Con respecto a los perfiles de fuentes, cabe mencionar que la US EPA dispone de una compilación de perfiles de fuentes medidos de COVs y PM en la base de datos SPECIATE (EPA, 2014a). Según Hopke (2016) en países en desarrollo se han medido pocos perfiles, lo que ha llevado a una tendencia a aplicar perfiles estadounidenses y aunque estos se pueden utilizar para lograr una estimación aceptable de la información, podrían dar lugar a errores en la distribución de fuentes debido a que no son medidos directamente en campo.

UNMIX

UNMIX es un modelo multivariado con restricciones de no negatividad derivado del PCA, desarrollado por Henry (2003). Este modelo se basa en una técnica de detección de bordes o roturas que utiliza un enfoque impulsado geoméricamente; esta emplea una descomposición de vectores propios (SVD) de los datos ambientales como base para definir la región factible de la solución y de esta forma evaluar el número de fuentes al reducir la dimensionalidad del espacio de datos m a p (Jain et al., 2018). El modelo UNMIX utiliza una resolución de curva de auto-modelado (ecuación (4)) para asegurar que los resultados sigan, dentro de un límite de error dado, restricciones no negativas en las composiciones y contribuciones de origen. El enfoque de vectores propios utilizados en UNMIX representan un ajuste implícito de mínimos cuadrados no ponderados a los datos (Jain et al., 2018; Paatero & Tappert, 1994).

$$C_{ij} = \sum_{l=1}^p \left(\sum_{k=1}^p U_{ik} D_{kl} \right) V_{lj} + \varepsilon_{ij} \quad (4)$$

En donde U , D y V son matrices $n \times p$, $p \times p$ y $p \times m$, respectivamente; ε_{ij} es el término de error que contiene toda la variabilidad en C_{ij} no contabilizada por los primeros componentes principales (p).

El modelo UNMIX puede reemplazar datos no disponibles y estimar gran cantidad de fuentes (hasta 15). Posee un algoritmo computacional que permite identificar las fuentes visibles sobre el ruido de la señal, siendo este ruido tomado como la relación general de la desviación estándar de las muestras

en promedio. Recientemente la US EPA desarrolló el programa UNMIX 6.0², software de acceso libre y gratuito, disponible en la página oficial de la entidad.

Factorización de matriz positiva (PMF)

La factorización de matriz positiva (PMF, por sus siglas en inglés) es un modelo receptor de análisis factorial multivariante desarrollado por Paatero y Tapper (1994) que estima el perfil y la contribución de la fuente con base en datos de composición de PM en aire ambiente (Choi et al., 2013). El concepto de este método es utilizar un enfoque de mínimos cuadrados en el problema de balance de masa presentado en la ecuación (5).

El modelo PMF asume que existen p fuentes o factores que influyen en el receptor. Asimismo, supone que las concentraciones observadas en las diferentes muestras se han producido por combinación lineal de los impactos de los factores. El objetivo de PMF es determinar g_{ik} , f_{kj} y p que reproduzcan mejor x_{ij} . De este modo, las matrices g_{ik} y f_{kj} se ajustan de manera iterativa hasta la función objetivo Q encuentra un valor mínimo, Q se define como:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right]^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (5)$$

s. a. $g_{ik} \geq 0$; $f_{kj} \geq 0$

Donde σ_{ij} es la incertidumbre de x_{ij} , es decir, la incertidumbre de la especie j de la muestra i , para todas las n muestras y las m especies.

En el PMF, Q es un parámetro crítico. El valor Q debe ser aproximado al número de datos de las concentraciones (Morales, 2018). Este parámetro se calcula de dos maneras.

- Q (robusto): parámetro de bondad de ajuste calculado excluyendo los datos no ajustados por el modelo, estos últimos definidos como las muestras para las cuales la incertidumbre residual (relación entre el valor medido y su incertidumbre) es mayor que 4.

² UNMIX 6.0 disponible en https://19january2017snapshot.epa.gov/air-research/unmix-60-model-environmental-data-analyses_.html

- Q (verdadero): parámetro de bondad del ajuste calculado incluyendo todos los datos.

La diferencia entre Q (verdadero) y Q (robusto) es una medida del impacto de los puntos de datos con residuos a gran escala. Estos datos pueden estar asociados a impactos de fuentes intermitentes durante el período de muestreo (Nuñez, 2019).

El modelo PMF descompone la matriz de datos especiados en dos matrices: de contribuciones de los factores (g_{ik}) y de perfiles de los factores (f_{kj}); ambas se derivan del PMF al minimizar Q teniendo en cuenta la restricción de no negatividad para una p dada (Pindado et al., 2013). El problema se resuelve de forma iterativa como un problema de mínimos cuadrados lineales ponderados (Paatero & Tappert, 1994), ya que en el PMF la influencia de las especies en la estimación de las contribuciones y perfiles depende de la incertidumbre de estas (Pindado et al., 2013).

En la última década, el modelo PMF se ha popularizado debido a la ventaja significativa de que se puede aplicar sin necesidad del conocimiento previo de los perfiles de fuente, esto ha llevado al PMF a ser el modelo receptor más utilizado en la actualidad debido, entre otras, a la disponibilidad limitada de perfiles de fuentes actualizados a nivel local en la mayor parte del mundo (Hopke, 2016). La US EPA ha desarrollado recientemente EPA PMF 5.0³, un software de uso libre y gratuito, y con interfaz gráfica de usuario que resuelve el balance de masa (ecuación (2)). La metodología utilizada en el modelo EPA PMF 5.0 se describe brevemente en la Figura 3.

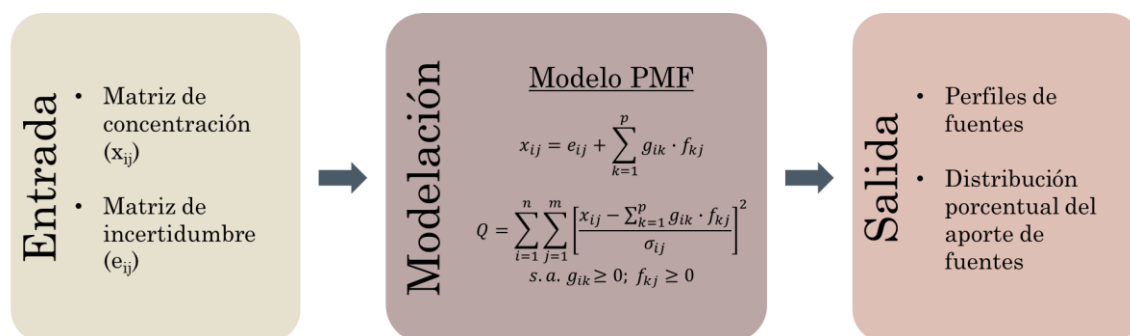


Figura 3. Metodología empleada por el PMF.
Tomada de (Villegas & Parra, 2017).

³ EPA PMF 5.0 disponible en <https://www.epa.gov/scram/air-quality-models> (US Environmental Protection Agency, 2014)

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

El presente estudio se estructuró en dos partes principales. La primera comprende el análisis de los resultados de la caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en aire ambiente, obtenidos en las estaciones de monitoreo de calidad de aire Gobernación, Liceo y Milán, ubicadas en la ciudad de Manizales. La segunda corresponde a la identificación de las principales fuentes de emisión de PM_{10} y $PM_{2.5}$ mediante la aplicación del modelo receptor PMF. Para el desarrollo de este trabajo se contó con los resultados de la caracterización química del PM_{10} y $PM_{2.5}$ realizada por la Universidad de Costa Rica, en un convenio con el Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental (GTAIHA) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, durante 2019. En este orden de ideas, el alcance de la presente investigación no incluyó el desarrollo a nivel de laboratorio de los análisis químicos de composición de PM_{10} y $PM_{2.5}$. En la Figura 4 se presenta el esquema metodológico general para la realización del presente estudio y, en las siguientes secciones, la metodología detallada.

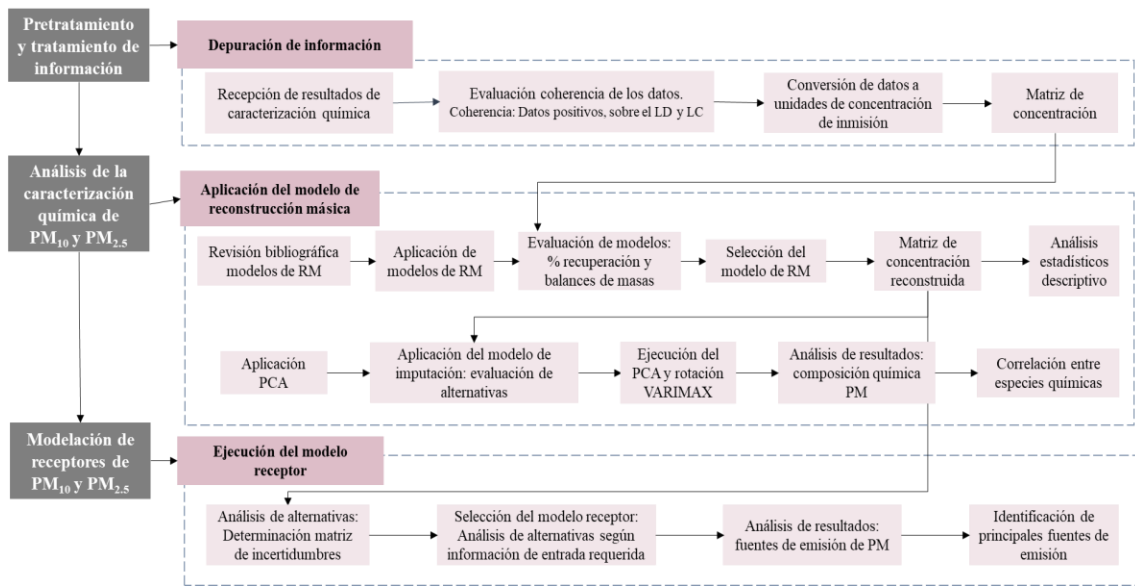


Figura 4. Diagrama metodológico.

Fuente: Elaboración propia.

Descripción del área de estudio

Manizales, capital del departamento de Caldas, ubicada en las estribaciones de la Cordillera Central de Colombia, se define como una ciudad intermedia de media montaña, con un desarrollo industrial creciente, en donde sobresale el sector manufacturero junto al metalmecánico (Cuesta, 2017; González, 2017).

En la actualidad Manizales cuenta con un Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire (SVCA) compuesto por seis (6) estaciones de monitoreo distribuidas en diferentes puntos de la ciudad. El propósito del SVCA es cuantificar las concentraciones en aire ambiente de los contaminantes criterio: material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$), ozono troposférico (O_3), dióxido de azufre (SO_2) y monóxido de carbono (CO). Actualmente el SVCA es operado por el GTAIHA, en convenio con la Corporación Autónoma Regional de Caldas (CORPOCALDAS). Respecto al monitoreo de PM_{10} y $PM_{2.5}$, el SVCA de la capital caldense cuenta con dos (2) equipos automáticos (nefelómetros) que miden simultáneamente PM_{10} y $PM_{2.5}$, seis (6) equipos manuales de PM_{10} y un (1) equipo manual de $PM_{2.5}$; para un total de nueve (9) equipos. En la mayoría de las estaciones en la ciudad el seguimiento de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se lleva a cabo mediante técnicas de monitoreo activas que permiten la obtención de registros de promedio diario de estos contaminantes (muestras de 24 horas cada tres días) (Instituto de Estudios Ambientales - IDEA - Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales & CORPOCALDAS, 2022).

Para la realización de este estudio, se emplearon filtros de muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$ recolectadas en el periodo comprendido entre diciembre del 2018 y junio del 2019, en las estaciones de monitoreo del SVCA de Manizales; Gobernación, Liceo y Milán. Las estaciones elegidas están ubicadas en sitios estratégicos con diferentes características de fuentes de emisión. La Figura 5 muestra la localización de las estaciones de monitoreo sobre el área urbana de la ciudad. La estación Gobernación se encuentra en el centro histórico de la ciudad, en la terraza del edificio de la Gobernación de Caldas; la principal fuente de contaminación por PM en esta zona son las emisiones vehiculares, especialmente del transporte público que circula por las vías aledañas. La estación Liceo se localiza sobre la terraza del colegio Liceo Isabel La Católica, en el centro urbano de Manizales, sobre la carrera 22; en el área operan el sector comercial y algunos centros educativos de la ciudad, siendo las fuentes móviles, como el transporte público y particular, las principales fuentes de contaminación. Por su parte, la estación Milán se ubica en un sector industrial y residencial de la ciudad. En la vía aledaña a la estación, la carrera 22, se destaca la influencia directa del tráfico pesado

y de servicio público (Instituto de Estudios Ambientales - IDEA - Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales & CORPOCALDAS, 2022). La Tabla 11 describe características de cada estación de interés.

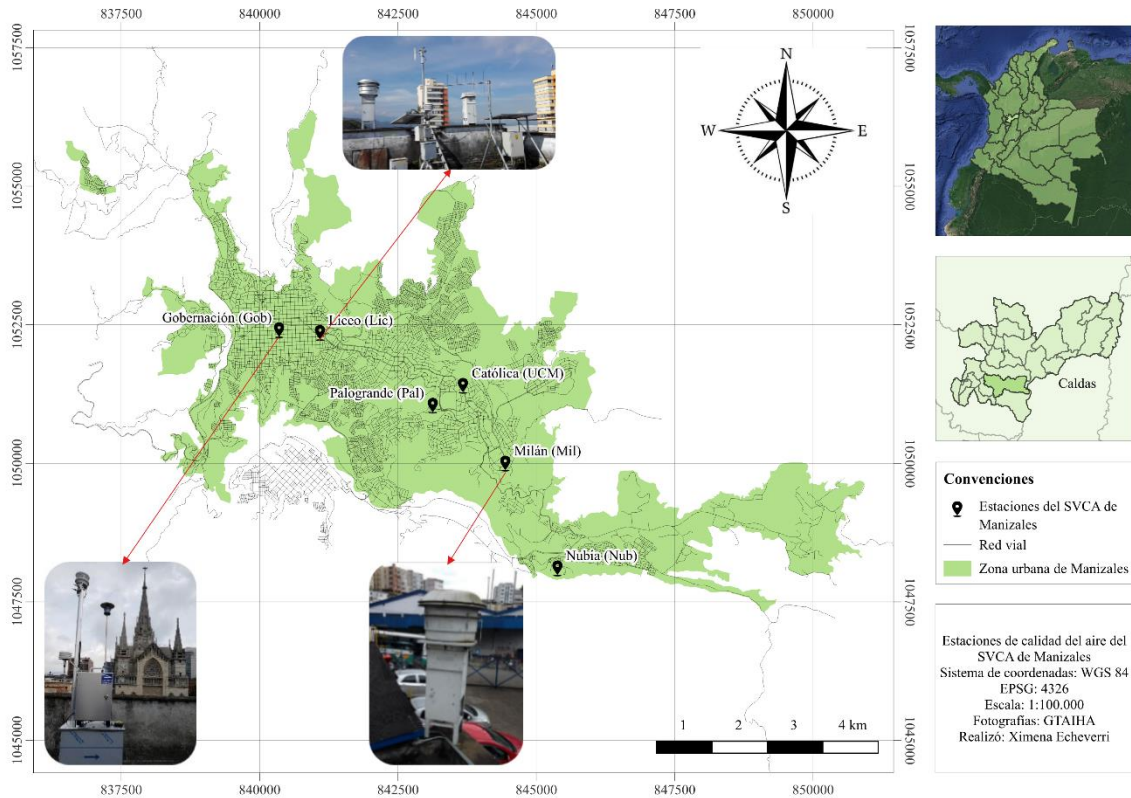


Figura 5. Mapa de Manizales con ubicación de las estaciones de monitoreo del SVCA.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 11. Estaciones de calidad del aire de Manizales

Estación (Abreviatura)	Características y fuentes de contaminantes	Equipos	Propietario	Año de óptima operación	Latitud/ Longitud	Altitud (m)
Gobernación (Gov)	CU, SC - MTV, BAI	PM ₁₀ – Manual ^a	Corpocaldas	2009	N 5° 4' 6.53" W 75° 31' 1.54"	2155
		PM _{2.5} - Manual ^a		2009		
		PM ₁₀ y PM _{2.5} - Automático ^b		2019		
Palogrande (Pal)	ZC, SR - BTV, SAI	PM ₁₀ - Manual ^c	UN	2009	N 5° 3' 22.4" W 75° 29' 31.3"	2154
Nubia (Nub)	ZSE, SR - BTV, SAI	PM ₁₀ - Manual ^c	UN	2017	N 5° 1' 47.0" W 75° 28' 18"	2091
Liceo (Lic)	CU, SC - ATV, PAI	PM ₁₀ - Manual ^c	Corpocaldas	2010	N 5° 4' 5.01" W 75° 30' 37.58"	2156
		PM ₁₀ y PM _{2.5} - Automático ^b				
Milán (Mil)	ZC, SR - MTV, AAI	PM ₁₀ - Manual ^c	Corpocaldas	2012	N 5° 2' 48.5" W 75° 28' 48.68"	2188

Estación (Abreviatura)	Características y fuentes de contaminantes	Equipos	Propietario	Año de óptima operación	Latitud/ Longitud	Altitud (m)
Católica (UCM)	CU, SC - ATV, SAI	PM ₁₀ - Manual ^c	Corpocaldas - UCM	2021 (mayo)	N 5° 3'34.13" W 75°29'13.63"	2038

a - Equipo de bajo volumen (Low-Vol) manual. b - Equipo automático – nefelómetro (Técnica fotométrica). c - Equipo de alto volumen (Hi-Vol) manual. ***Características:** SR: Sector residencial; SC: Sector comercial; ZSE: Zona sureste; CU: Centro urbano; ZC: Zona central; ZI: Zona industrial. ***Fuentes de contaminación:** ATV: Alto tráfico vehicular; MTV: Moderado tráfico vehicular; BTV: Bajo tráfico vehicular; AAI: Alta actividad industrial; MAI: Moderada actividad industrial; BAI: Baja actividad industrial; AZI: Adyacente a zona industrial SAI: Sin actividad industrial.

Fuente: (Manizales & CORPOCALDAS, 2019).

El muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación Gobernación, se llevó a cabo con muestreadores de aire de bajo volumen (Low-Vol) marca Partisol-FRM modelo 2025i, diseñado para mantener una velocidad de flujo de 16.7 L/min y realizar el intercambio automático de hasta 16 filtros. El muestreo de PM₁₀ en las estaciones Liceo y Milán se realizó empleando muestreadores de alto volumen (Hi-Vol) marca Graseby Andersen, modelo 1200/VFC HVPM10, diseñados para un flujo volumétrico de 1130 L/min. En los muestreadores Hi-Vol se usaron filtros de cuarzo rectangulares de 20.32·25.4 cm (8·10 in), mientras que en los muestreadores Low-Vol se emplearon filtros circulares de cuarzo de 4.7 cm de diámetro. La Tabla 12 describe las características de los filtros de PM recolectados.

Tabla 12. Número de muestras y distribución.

Estación	Contaminante	Tipo de muestreador	Tipo de filtro	Número de filtros
Gobernación	PM ₁₀	Low-Vol Thermo Partisol-FRM 2025i	Filtro de fibra de cuarzo Tamaño: 4.7 cm Ø (circular) Marca: Whatman	20
	PM _{2.5}			20
Liceo	PM ₁₀	Hi-Vol Thermo 1200/VFC HVPM10	Filtro de fibra de cuarzo Tamaño: 8·10 in (rectangular) Marca: Whatman	20
Milán	PM ₁₀			20
Blancos	--	--	Filtro de fibra de cuarzo	3
Total				83

Fuente: Elaboración propia.

Caracterización química de PM₁₀ y PM_{2.5}

La caracterización química de las muestras de material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}) fue realizada por el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad de Costa Rica, en un convenio con el Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental (GTAIHA) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. La caracterización química se resume en la Tabla 13.

Tabla 13. Técnicas empleadas para la caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$.

Clasificación	Técnica	Componentes analizados
Metales	Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb
Fracción carbonácea	Método NIOSH	OC y EC
Iones	Cromatografía iónica	Fluoruro, cloruro, nitrato, sulfato

Fuente: Elaboración propia.

Tratamiento de datos de caracterización química

A continuación, se describen aspectos claves del tratamiento de datos.

Pretratamiento de datos

Los resultados de la caracterización de las 83 muestras del PM recolectadas por el GTAIHA en las estaciones del SVCA de Manizales fueron sometidos a un proceso de validación, el cual incluyó criterios de calidad, coherencia y consistencia. En la Figura 6 se expone la metodología empleada para el pretratamiento de los datos.

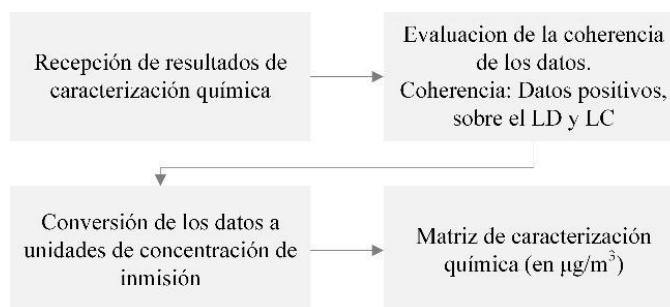


Figura 6. Estructuración y evaluación de datos de caracterización química.

Fuente: Elaboración propia.

Durante la validación de los datos, se llevó a cabo una comprobación para asegurar que las concentraciones de las especies medidas se encontraran dentro de los rangos de medición, es decir, que los valores medidos fueran superiores a los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) reportados por el Laboratorio de Análisis Ambiental. Es importante señalar que en esta fase no se excluyó ningún dato (muestra o especie).

Conversión de unidades

Después de evaluar la consistencia de los datos, se procedió a convertirlos a unidades de concentración de inmisión ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) a condiciones estándar de temperatura y presión (25°C y 1 atm), ya que el laboratorio proporcionó los resultados de las especies metálicas y los iones solubles en términos de concentración de volumen de alícuota ($\mu\text{g}/\text{L}$) y los elementos carbonáceos en concentración en relación con el área de filtro ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Para lograr esto, se aplicaron las conversiones (6), (7) y (8) para los metales, la fracción carbonácea y los iones, respectivamente.

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}(\text{metales}) = \frac{\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2} \cdot A_i (\text{cm}^2)\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2} \cdot A_i (\text{cm}^2)\right)_{\text{blanco}}}{V_{\text{std}} (\text{m}^3)} \quad (6)$$

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}(\text{OC y EC}) = \frac{\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O lix}} (\text{mL})\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O lix}} (\text{mL})\right)_{\text{blanco}}}{V_{\text{std}} (\text{m}^3)} \quad (7)$$

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}(\text{iones}) = \frac{\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{A_T (\text{m}^2)}{A_D (\text{m}^2)}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{A_T (\text{m}^2)}{A_D (\text{m}^2)}\right)_{\text{muestra}}}{V_{\text{std}} (\text{m}^3)} \quad (8)$$

Reconstrucción másica de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$

La RM se aplicó con dos propósitos principales: (1) identificar y corregir posibles errores de pérdida de masa, relacionados con la falta de determinaciones analíticas, como parte de los esfuerzos de validación de datos; (2) estimar la masa de las especies no medidas, evitando el doble conteo. Es recomendable realizar la RM antes de la modelación de receptores con el fin de obtener resultados más precisos y confiables (Watson & Chow, 2015).

En el ejercicio RM se consideraron los seis componentes principales de la masa de PM descritos en la sección Composición química del PM, estos fueron: minerales, oligoelementos, EC, OM, iones y otros, siguiendo la metodología descrita por Javed & Guo (2021). En este sentido, se aplicaron 15 modelos referenciados en la literatura y después de un proceso de evaluación se seleccionó el modelo que presentó la menor diferencia entre la masa gravimétrica medida de PM y la reconstruida. La correlación seleccionada fue propuesta por Chow et al. 1994b de los Ángeles California, esta se expone a continuación.

$$\text{Trazas} = \text{Cr} + \text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu} + \text{V} + \text{Be} + \text{Pb} + \text{Hg} + \text{Sb} + \text{Cd} + \text{Ag} + \text{Mo} + \text{Se} + \text{As}$$

$$\text{Minerales} = \text{Na} + \text{Mg} + 1.89 \cdot \text{Al} + \text{K} + 1.40 \cdot \text{Ca} + \text{Ti} + \text{Mn} + 1.43 \cdot \text{Fe}$$

$$\text{Iones} = \text{Cl}^- + \text{F}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} \quad (9)$$

$$\text{OM} = 1.6 \cdot \text{OC}$$

$$\text{EC} = \text{EC}$$

En la correlación utilizada se obtuvieron las contribuciones del material crustal o mineral mediante la conversión de las concentraciones de los elementos presentes en los principales óxidos metálicos que se encuentran de manera común en los suelos de la corteza terrestre (tales como Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , K_2O , FeO , Fe_2O_3 , MnO_2 , MgO y TiO_2) aplicando factores de conversión basados en sus pesos moleculares respectivos. Por su parte, las contribuciones de los oligoelementos se calcularon mediante la suma de los valores medidos para cada uno de ellos. La masa de OM se determinó multiplicando la concentración de OC con un factor de conversión de 1.6 para tener en cuenta los átomos no carboníferos en la masa de OM (Javed & Guo, 2021). El componente iones se determinó como la suma de las concentraciones medidas de los iones Cl^- , F^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Asimismo, se calculó una fracción de masa no identificada, denominada otros, como la diferencia entre la masa de PM medida gravimétricamente y la suma de todos los componentes reconstruidos (Javed & Guo, 2021).

En torno a la RM se debe anotar que, en general, los autores recomiendan definir porcentajes de recuperación entre el $100 \pm 20\%$ (Chow et al., 2015). Sobre esto Watson & Chow (2015) señalan que con suposiciones adecuadas respecto a la forma química de los óxidos minerales y las especies orgánicas es posible reproducir la masa gravimétrica con gran precisión.

Método de imputación

Debido a que se utilizaron tres (3) blancos, en algunos casos, las mediciones en el filtro impactado fueron inferiores a las concentraciones determinadas en los diferentes blancos. Por lo tanto, al corregir la masa medida en el filtro con el valor registrado en el blanco, se obtuvo un resultado negativo que carece de sentido físico y puede inducir a errores en el análisis de datos. Estos valores se consideraron como datos perdidos o no disponibles (NA, por sus siglas del inglés). Sin embargo, tanto el PCA como el PMF requieren que la matriz de concentración esté completa; estos algoritmos

generalmente no aceptan valores NA. Por lo tanto, fue necesario definir una estrategia para manejar los datos NA con el fin de minimizar la pérdida de información. Se evaluaron tres propuestas.

- Excluir la muestra: recomendada cuando se reporta un porcentaje considerable de especies faltantes en determinada muestra.
- Excluir la especie de análisis: sugerida cuando se registra un gran porcentaje de datos NA para cierta especie.
- Imputación de datos: sustituye los datos NA por valores artificiales cuando no es viable eliminar la muestra o la especie en un matriz.

En el marco del trabajo se optó por la imputación de datos como método de tratamiento de los datos NA de la matriz de concentración. La imputación de datos se trata de un método estadístico de control que consiste en la inserción artificial de los datos faltantes. Autores como Román (2017) describen múltiples estrategias de imputación, entre algunas se incluyen: i) Reemplazar por la media aritmética; ii) Imputar con media geométrica; iii) Sustituir por la mediana de la variable; iv) Reemplazar por valor aleatorio elegido de valores válidos (enfoque de cubierta activa); v) Imputar por enfoque de regresión mutua (con o sin adición de ruido); vi) Reemplazar con enfoque EM.

Para determinar el método de imputación se tuvieron en cuenta criterios relacionados con la naturaleza de los datos. Román (2017) sugiere considerar aspectos como tipo de datos, tamaños muestrales, tasa y patrón de pérdida, objetivos de la investigación, información auxiliar y software(s) disponible(s). En la presente investigación, se optó por el método de imputación por la media para evitar la subestimación de la varianza. Esta metodología fue empleada por autores como Velasco (2015), Ciani (2016) e incluso es utilizada en el software EPA PMF 5.0.

Selección de especies

Para el análisis de composición química se consideraron inicialmente 30 especies. Posteriormente, se realizó una selección de especies para los análisis PCA y la modelación PMF con el objeto de minimizar el ruido y obtener resultados más precisos y robustos. Se aplicaron 4 criterios de selección:

- Especies con concentraciones bajas: se excluyeron las especies con concentraciones menores a 1 ng/m³.

- Especies con altos porcentajes por debajo del límite de detección (%LDL): se eliminaron las especies con %LDL mayores a 60%, es decir, aquellas especies químicas en las que más del 60% de los datos de concentración estuvieron por debajo del límite de detección, ya que pueden generar ruido en los análisis PCA y PMF.
- Especies con varianza menor a 1 ng/m^3 : se eliminaron las especies cuya varianza fue menor a 1 ng/m^3 ya que no contribuyen a explicar la varianza total de los datos y por ende no aportan información relevante al análisis. Además, estas variables pueden generar problemas numéricos en los análisis PCA y el PMF.
- Especies trazadoras o marcadoras: se verificó si las especies seleccionadas eran trazadoras de fuentes de acuerdo con la bibliografía antes de excluirlas en las diferentes corridas.

Tanto en el PCA como en el PMF se consideraron las mismas especies con el objeto de contrastar los resultados. Sin embargo, en el PMF se añadió una especie adicional denominada PM total, obtenida como la suma de todas las especies evaluadas en la corrida, requerida por el EPA PMF 5.0 para determinar la distribución del aporte de fuentes. En la Tabla 14 se detallan las especies incluidas para cada estación y tipo de contaminantes.

Tabla 14. Resumen de datos incluidos por estación para análisis PCA y PMF.

Grupo de datos	Número de muestras	Número de especies	Especies incluidas en PCA y PMF
PM _{2.5} de la Estación Gobernación	12	9	Na, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, OM, EC, SO ₄ ²⁻
PM ₁₀ de la Estación Gobernación	11	11	Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Zn, OM, EC, SO ₄ ²⁻
PM ₁₀ de la Estación Liceo	19	8	Na, Al, Ca, Fe, OM, EC, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻
PM ₁₀ de la Estación Milán	15	11	Na, Mg, Al, Ca, Fe, Cu, Zn, OM, EC, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻

Fuente: Elaboración propia.

Análisis de componentes principales

El Análisis de Componentes Principales (PCA, por sus siglas del inglés), es un método estadístico útil para explicar las fuentes de variabilidad de un proceso (De la Cruz Eiriz, 2008). Esta técnica transforma una matriz de datos a un número menor de variables llamadas componentes principales (PC, por sus siglas del inglés), construidas a partir de correlaciones de varianza y covarianza, que explican las fluctuaciones e interrelaciones de las medidas originales con una pérdida mínima de información (Sánchez, 2012). En otras palabras, el PCA disminuye la dimensionalidad de un espacio

muestral X constituido por m variables y n observaciones, $X \in R_{m \times n}$, por un conjunto de factores subyacentes de p PC ($p < m$) que conserva la mayor cantidad de información de X . Para llevar a cabo la agrupación de la información en el menor número posible de PC, y que dicha información no sea redundante, el PCA transforma linealmente los datos para obtener un nuevo sistema de coordenadas ortogonales (Méndez & Rondón, 2012). En el nuevo espacio, los vectores de proyección son las direcciones de máxima varianza de los datos de entrada (Ojeda, 2006). La base matemática que se utiliza para desarrollar el PCA se relaciona con la técnica algebraica de la descomposición en valores singulares (SVD, por sus siglas del inglés) (De la Cruz Eiriz, 2008).

El propósito del PCA, en el marco de esta investigación fue aproximar, a partir de la matriz de concentraciones, el número de factores o fuentes principales de contaminación por $PM_{2.5}$ y PM_{10} en las estaciones de interés de la ciudad de Manizales, e identificar las especies más representativas en cada uno de estos. El PCA se aplicó a las matrices de composición química imputadas tras la RM (por estación y tipo de contaminante de interés) utilizando los softwares R y R Studio.

Los resultados del PCA en la matriz de correlación y factores fueron extraídos a través de la rotación ortogonal VARIMAX. En la rotación VARIMAX un determinado número de factores se giran a la vez, conservando la ortogonalidad entre ellos, es decir, manteniendo la independencia (ángulo de 90° entre ellos) (Méndez & Rondón, 2012). El objeto de la rotación fue facilitar la interpretación de los resultados, debido ya que VARIMAX maximiza las ponderaciones a nivel del factor a partir de la redistribución la varianza de las variables originales en los factores, lo que asegura que cada variable sea representativa en sólo uno de ellos, minimizando al máximo el número de variables dentro de cada PC (Méndez & Rondón, 2012).

Existen diferentes criterios para determinar el número adecuado de PC a conservar tras la rotación VARIMAX, entre estos se distingue el criterio de Kaiser el cual recomienda conservar los PC de significancia estadística, es decir, aquellos cuyos autovalores sean mayores que la unidad o aquellos en los que el porcentaje de varianza total explicada por cada componente o factor (varianza acumulada) sea lo suficientemente alto (Gil, 2020). El autovalor es la varianza – o medida de dispersión – de los datos originales explicadas por cada PC, cuanto mayor sea el autovalor, mayor variabilidad de la muestra explicará el PC. A su vez, la varianza acumulada se refiere a la proporción acumulada de la variabilidad de la información explicada por los primeros n PC. En la presente investigación los PC representativos, aceptados como posibles fuentes de varianza en los datos,

fueron seleccionados bajo el criterio de Kaiser, con la prioridad más alta atribuida al factor con el mayor valor de eigenvector (Gil, 2020).

En cuanto a los parámetros de carga, se resalta que los signos establecidos en los PC son asignados de manera aleatoria. Signos contrarios en un mismo PC indican una relación inversa entre dichos elementos, mientras que signos iguales establecen una relación directa en un mismo PC. Gil (2020) clasifica a las cargas factoriales de acuerdo con sus valores de carga absolutos como fuertes (> 0.75), moderadas ($0.75 - 0.50$) y débiles ($0.50 - 0.30$). En el presente documento se determinaron como relevantes aquellos parámetros de carga con contribuciones mayores a 0.7 (Trejos, 2021).

Sobre el uso de softwares estadísticos para el desarrollo de PCA, es válido señalar que estos presentan errores cuando identifican dos situaciones en la matriz de datos de entrada: (1) Datos perdidos; (2) Varianzas de columna (especie) igual a cero. En el caso (1) se deben excluir los valores NA de la matriz, por lo que generalmente se tienen dos opciones: la eliminación de las muestras (fila) o la exclusión de las especies (columna). En el caso de estudio no se consideraron pertinentes estas opciones, por lo que previa a la aplicación del PCA se realizó la imputación de datos NA. En el caso (2) se excluyó la especie. Por otro lado, dado que la varianza de una variable se mide en su misma escala elevada al cuadrado, los datos fueron estandarizados antes de ejecutar el PCA con el objeto de que todas las variables tuvieran media 0 y desviación estándar 1, de esta forma se evita la dominancia de las especies de mayor escala (Trejos, 2021).

Selección y ejecución del modelo receptor PMF

Después de la revisión de alternativas y teniendo claridad acerca de los antecedentes bibliográficos, los requerimientos de entrada y la sensibilidad analítica requerida en los resultados – relacionados con el propósito de la modelación (Morales, 2018; Rojano, 2017; Villamil, 2018), se seleccionó al modelo receptor PMF para estimar la contribución de las fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones Gobernación, Liceo y Milán del SVCA de Manizales. A continuación, se resumen los criterios que se tuvieron en cuenta para seleccionar el modelo EPA PMF 5.0:

- Información de entrada: El modelo receptor EPA PMF 5.0 sólo requiere información de composición química medida en el receptor, lo que facilita su aplicación.

- **Flexibilidad:** El modelo receptor EPA PMF 5.0 puede adaptarse a las condiciones de diferentes sitios, lo que lo hace una opción viable para evaluar la contribución de fuentes de contaminación en diferentes áreas. Cabe anotar que en el desarrollo del presente trabajo no se consideró viable ni técnica, ni económicamente emplear modelos diferentes para el análisis de las estaciones.
- **Aplicabilidad:** El modelo receptor EPA PMF 5.0 ya ha sido empleado para evaluar la contribución de fuentes en Manizales.
- **Simplicidad en su ejecución y precisión en sus resultados:** El modelo receptor EPA PMF 5.0 se ejecuta en interfaz amigable y de fácil uso. El software contiene varias pestañas de trabajo, cada pestaña tiene un nombre que identifica el tipo de información que contiene y en las cuales se ingresan los datos de entrada del modelo. En dicha interfaz también se ejecuta el EPA PMF 5.0. Cabe señalar que un modelo receptor con entradas de datos o procesos más complejos no es necesariamente más preciso.
- **Viabilidad económica:** El modelo receptor EPA PMF 5.0 es un software libre y gratuito que requiere pocos recursos operacionales, lo que lo convierte en una opción rentable y accesible para la evaluación de fuentes de contaminación.

Información de entrada

Para la modelación de receptores en las estaciones de interés de calidad del aire se realizó una revisión detallada de las pestañas de trabajo del EPA PMF 5.0 para identificar los requisitos de entrada y delimitar la información necesaria para la ejecución del modelo. En la Tabla 15 se resume el chequeo realizado y los datos requeridos por el programa.

Tabla 15. Información de entrada al modelo EPA PMF 5.0

Pestañas de trabajo	Descripción	Requerimientos	Información existente, calculada o asumida de acuerdo con la bibliografía
Data Files	Permite el cargue de la información de base de la modelación. Nota. Es necesario cargar correctamente las matrices requeridas para continuar con la modelación y habilitar nuevas pestañas.	Matriz de información fisicoquímica. Matriz de incertidumbre. Información fecha/hora para cada muestra de análisis. Definir indicador para datos perdidos/nulos. Definir tipo de archivos de salida.	Si

Pestañas de trabajo	Descripción	Requerimientos	Información existente, calculada o asumida de acuerdo con la bibliografía
		Definir ruta y prefijo para el almacenamiento de los resultados de la modelación (Output folder).	
Concentration/ Uncertainty	Muestra la clasificación y permite la modificación de las clasificaciones del tipo de variable de acuerdo con las relaciones señal/ruido. Permite desbloquear el menú “Base Model” que a su vez permite visualizar la pestaña “Base Model Runs”.	Clasificación de las especies de acuerdo con el parámetro señal/ruido (S/N), este último es determinado por el software.	Si
Concentration Scatter Plot	Presenta un análisis de correlación de especies.	No Aplica	Si
Concentration Time Series	Expone las series de tiempo de cada una de las especies.	No Aplica	Si
Data Exceptions	Presenta un resumen de la configuración de la modelación.	No Aplica	Si
Base Model Runs	Permite ajustar los parámetros necesarios para ejecutar el modelo.	Número de corridas. Número de factores (o p). Número de puntos de partida.	Si

Fuente: Elaboración propia.

A continuación, la Figura 7 expone el proceso de modelación EPA PMF 5.0.

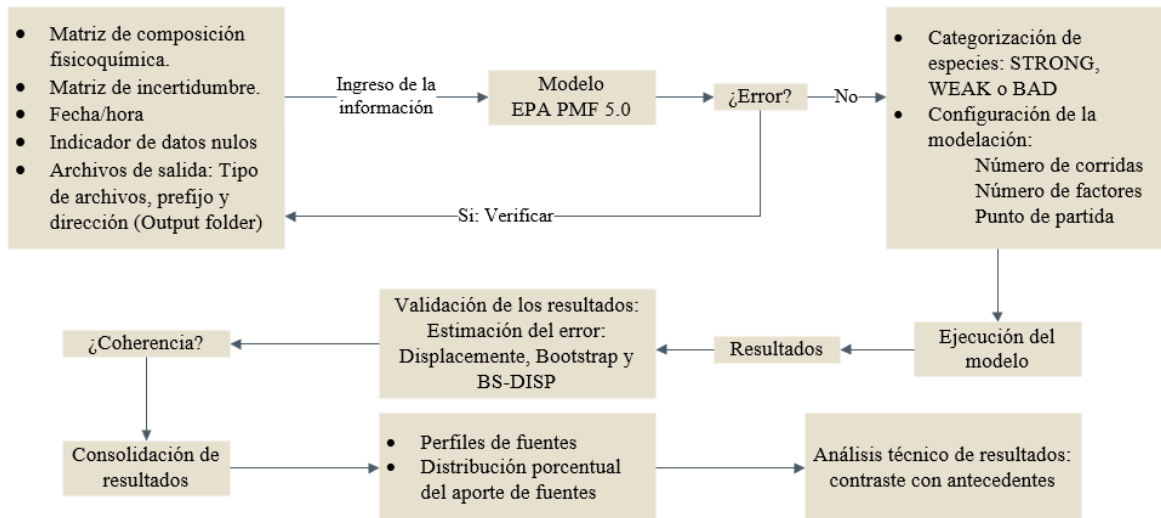


Figura 7. Metodología empleada por el PMF.

Fuente: Elaboración propia.

Matriz de caracterización química

La información de caracterización fisicoquímica del PM en las estaciones de interés fue recopilada en el periodo comprendido entre diciembre del 2018 y junio del 2019 por el GTAIHA de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. En lo que respecta a la matriz de concentración o matriz de caracterización fisicoquímica, cada columna representa una especie, mientras que cada fila una muestra. El modelo exige reservar la primera fila para el nombre de las especies y la primera columna para la fecha, adicionalmente los nombres de las especies no pueden contener comas. Las celdas en blancos se toman como valores cero (US Environmental Protection Agency, 2014). En el Anexo 1 se presentan las matrices de caracterización química empleadas para la modelación en el EPA PMF 5.0, para cada estación de interés.

Modelos de incertidumbre

La determinación de las incertidumbres asociadas a la matriz de concentración es un paso crucial en el modelo PMF, dicha incertidumbre puede contemplar errores de muestreo y analíticos. El modelo PMF requiere estimaciones de incertidumbre para cada posición de la matriz de composición. Ahora bien, la incertidumbre es una combinación de error de medición de la técnica analítica y la variabilidad natural en los valores del perfil de fuente, ya que la composición fisicoquímica no corresponde a una propiedad definida, sino dependiente de factores tales como fuentes de emisión, fenómenos de transformación, por mencionar algunas (Reff et al., 2007).

El método más simple para estimar la matriz de incertidumbre es a partir de la incertidumbre analítica (s_{ij}) reportada por el laboratorio, así se incurre en menor probabilidad de error y/o sobre estimación para el espacio muestral. Sin embargo, las incertidumbres no siempre se informan, por lo que eventualmente es necesario estimarlas a partir de ecuaciones, que generalmente son funciones de concentraciones, incertidumbre analítica (s_{ij}) y/o límites de detección (DL) (Reff et al., 2007). Algunas de estas fórmulas se presentan a continuación.

$$(0.05 \cdot x_{ij}) + DL_{ij} \quad (10)$$

$$s_{ij} + \frac{DL_{ij}}{3} \quad (11)$$

$$\bar{s}_{ij} + \frac{DL_{ij}}{3} \quad (12)$$

$$s_{ij} + 0.2 \cdot DL_{ij} \quad (13)$$

$$0.3 + DL_{ij} \quad (14)$$

$$\sqrt{3 \cdot s_{ij}^2 + DL_{ij}^2} \quad (15)$$

Fuente: (Reff et al., 2007)

Donde s_{ij} es la incertidumbre analítica y DL_{ij} el límite de detección del método.

EPA PMF 5.0 admite dos tipos de matrices de incertidumbres: basadas en observaciones o basadas en ecuaciones. La matriz basada en observaciones proporciona una estimación de la incertidumbre para cada especie en cada muestra; debe ser proporcionada por el usuario y tener las mismas dimensiones que la matriz de concentración. Por otro lado, la matriz basada en ecuaciones es calculada por el software a través de modelos matemáticos que requieren parámetros específicos de la especie. En este caso, el usuario debe ingresar un archivo de entrada con el DL del método específico de la especie y el porcentaje de incertidumbre asociado (US Environmental Protection Agency, 2014). EPA PMF 5.0 aplica las siguientes fórmulas para calcular la matriz de incertidumbres:

- Si la concentración de la especie es menor o igual a la DL_{ij} proporcionada, la incertidumbre (σ) se calcula utilizando una fracción fija de la DL_{ij} (Polissar et al., 1998).

$$\sigma = 5/6 \cdot DL_{ij} \quad (16)$$

- Si la concentración es mayor que la DL_{ij} proporcionada, el cálculo se basa en una fracción proporcionada por el usuario de la concentración y DL_{ij} .

$$\sigma = \sqrt{(\text{Error}_{\text{fraccion}} \cdot \text{concentración})^2 + (0.5 \cdot DL_{ij})^2} \quad (17)$$

Sobre el formato de las matrices de entrada EPA PMF 5.0 acepta archivos delimitados por tabuladores (.txt), valores separados por comas (.csv) y libros de Excel (.xls o .xlsx). El software no permite celdas en blancos, valores negativos, valores cero o datos perdidos en la matriz de incertidumbre (US Environmental Protection Agency, 2014).

En esta investigación la matriz de incertidumbre fue elaborada a partir de información de error analítico por especie suministrada por el Laboratorio de Química Atmosférica. Sin embargo, dado

que el laboratorio no reportó esta información para todas las especies, fue necesario estimar la incertidumbre de las especies faltantes a partir de ecuaciones reportados en la literatura, puesto que la determinación de esta matriz a través del software generaba resultados atípicos de la señal S/N en diferentes especies. En la Tabla 16 se resumen los modelos con uso extendido para estimar la matriz de incertidumbre requerida para la modelación en EPA PMF 5.0 a partir de diversos parámetros.

Tabla 16. Modelo de estimación de incertidumbre

Incertidumbre	Formula de calculo	Observaciones	Autor
Incertidumbre experimental	$\sigma_{ij} = x_{ij} \cdot \sigma_j$	Donde x_{ij} es la concentración química de la especie j en la muestra i, y σ_j es la incertidumbre analítica reportada para la especie j en porcentaje (%).	Hace referencia a la incertidumbre reportada por el laboratorio para las diferentes especies, especificado generalmente porcentaje (%).
Incertidumbre Amato	$\sigma_{ij}^2 = \sqrt{\frac{\sigma_A^2}{V^2} + \beta_{ij}^2}$	Donde σ_{ij} es el error calculado para el contaminante j en la muestra i, β_{ij} es la constante y V^2 el volumen de muestreo.	Amato (2017)
Incertidumbre Ogulei	$\sigma_{ij} = \alpha \cdot (N_{ij} + \bar{N}_j)$ $S_{ij} = \sigma_{ij} + C_3(N_{ij})$	Donde σ_{ij} es el error calculado para el contaminante j en la muestra i; α es la constante arbitraria, N_{ij} la constante numérica observada, \bar{N}_j la media aritmética de los valores y C_3 es una constante, elegida de modo que los residuales escalados (s/s) se distribuyan aproximadamente entre -2 y 2.	Ogulei et al. (2006)

Fuente: Elaboración propia.

En el presente trabajo se construyeron 12 matrices de incertidumbre, siendo 3 para PM_{2.5} Estación Gobernación, 3 para PM₁₀ Estación Gobernación, 3 para PM₁₀ Estación Liceo y 3 para PM₁₀ Estación Milán. La incertidumbre de los datos imputados se sobreestimó para reducir la significancia de estos en los análisis. Las matrices resultantes se corrieron con el PMF para evaluar la coherencia de los resultados de las modelaciones. Se encontró que la correlación de Amato (2017) dio lugar a valores elevados de la relación señal/ruido (S/N) en un considerable número de muestras, lo que condujo a la clasificación de estas como "mala calidad" (BAD) y resultó en la pérdida de especies y la inestabilidad de los resultados de las simulaciones.

Entre los diferentes modelos analizados, el que presentó el mejor ajuste fue el propuesto Ogulei et al. (2006), las matrices de incertidumbre obtenidas mediante este modelo produjeron resultados estables y relaciones señal/ruido (S/N) aceptables.

Por otro lado, aunque el modelo EPA PMF 5.0 permite añadir una incertidumbre adicional de hasta el 25% a todas las variables, opción denominada EXTRA MODELING UNCERTAINTY. Esta incertidumbre adicional no se tuvo en cuenta en las modelaciones debido a que puede llegar a contrarrestar la incertidumbre de los datos de entrada, en los casos en que estas últimas sean consideradas demasiadas bajas.

Relación señal ruido

La relación señal/ruido (S/N, por sus siglas en inglés) de la especie es, como su nombre lo indica, la relación entre el valor medido (señal) y la incertidumbre asociada al dato (ruido). La variable S/N matemáticamente se describe a continuación.

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \sigma_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n \sigma_{ij}^2}} \quad (18)$$

Donde x_{ij} es la matriz de concentración, σ_{ij} representa la matriz de incertidumbre.

Tal como se observa en la ecuación (18), cuanto más próximo está x_{ij} a σ_{ij} , más próxima a cero será la contribución de x_{ij} al parámetro S/N. La relación S/N se trata de un criterio de análisis de datos que permite categorizar las variables de entrada en tres grupos. La Tabla 17 presenta la categorización de las especies de acuerdo con el parámetro S/N:

Tabla 17. Categorización de la especie de acuerdo con la relación S/N

Categoría	Definición	Criterio para clasificación
STRONG	Variables que tienen una contribución importante en el modelo.	S/N mayor a 3 (Ciani, 2016)
WEAK	Variables cuya incertidumbre es considerable respecto a la señal, por lo que el modelo la incrementa 3 veces.	S/N menor a 3 y mayor a 0.5 (Ciani, 2016)
BAD	Variables excluidas del modelo por tener una baja relación S/N, es decir, una elevada incertidumbre respecto a la señal.	S/N menor a 0.5 (Ciani, 2016)

Fuente: Elaboración propia.

Cabe anotar que, en la modelación el software EPA PMF 5.0 categorizó a todas las especies como STRONG, por lo que fue necesario reclasificarlas de acuerdo con los valores S/N obtenidos siguiendo los lineamientos descritos en la Tabla 17. En cuanto a la masa total del PM, incluida en el modelo, esta fue condicionada como TOTAL VARIABLE STRONG, dicha manipulación cambió el estatus de la variable a WEAK.

Otras configuraciones

En cuanto a la configuración de la modelación se debe establecer el número de corridas, de acuerdo con la guía del software es recomendable un número de corridas de al menos 20 (US Environmental Protection Agency, 2014); el número de factores (*o p*), que para estudios ambientales se recomienda entre 3 y 17; y el número de puntos de partida, que aunque puede ser elegido al azar, su cuantía debe ser mínimo de 5 con el fin de obtener una solución que se corresponda con un mínimo total de la suma de cuadrados Q. En las simulaciones realizadas en la presente investigación se empleó como número semilla, para cada grupo, el número de PC retenidos con el criterio de Kaiser en el PCA; a su vez el número de corridas por ejecución fue 100.

Resultados del modelo EPA PMF 5.0

Una vez el modelo EPA PMF 5.0 ha efectuado los cálculos necesarios correctamente, se habilitan diferentes pestañas en las cuales se exponen diversas gráficas e información para cada una de las corridas de la simulación. La Tabla 18 describe brevemente los resultados que presenta el EPA PMF 5.0 tras ejecutar correctamente las corridas.

Tabla 18. Resultados modelación EPA PMF 5.0

Pestañas de trabajo	Descripción del contenido de la pestaña
Base Model Results.	Informe de la solución obtenida, relaciona el ajuste de las variables tras examinar parámetros estadísticos como intercepto, pendiente, desviación y coeficiente de determinación (r^2).
Obs/pred time series	Gráfica de serie de tiempo estimada por el modelo para cada variable contrastada con los datos originales. Ajuste de los resultados en relación con la información inicial.
Profiles/contributions	Información de los perfiles y la serie de tiempo de las contribuciones de cada factor normalizada por la media.
Factor Fingerprints	Porcentaje de masa de cada especie química distribuida entre los factores.
G-Space Plot	Relación entre las contribuciones de los factores. Según Ciani (2016) mientras más muestras contribuyan con valores cercanos a 0, menos ambigüedad existe en la solución.

Pestañas de trabajo	Descripción del contenido de la pestaña
Factor contribución	Distribución de la participación de cada especie química incluida en el análisis. En el gráfico las barras azules representan la concentración de la especie en el factor, mientras que los cuadrados rojos indican la masa total de cada especie química. El porcentaje, representa la masa de la especie distribuida en los factores determinados.
Diagnostics	Resumen estadístico de resultados por ejecución.

Fuente: Elaboración propia.

En relación con el uso del modelo EPA PMF 5.0 se resalta que, aunque no requiere necesariamente un conocimiento previo de la composición de las fuentes, para la interpretación y el análisis de los perfiles resulta útil contar con información previa sobre las fuentes cercanas y el contexto de las áreas aledañas a los sitios de interés.

Estimación de la variabilidad en la solución

Se pueden emplear tres métodos para estimar el error en los resultados de las modelaciones de EPA PMF 5.0: bootstrap clásico (BS), desplazamiento de elementos factoriales (DISP) y bootstrap mejorado por desplazamiento (BS-DISP). Estos métodos permiten capturar la incertidumbre de los análisis de PMF debido a errores aleatorios y ambigüedad rotacional (Paatero et al., 2014; Brown et al., 2015).

El método de BS se utiliza para cuantificar la incertidumbre en la solución PMF causada por errores aleatorios. El análisis de los factores permite establecer si las incertidumbres de BS son interpretables y que el número de factores es apropiado (US Environmental Protection Agency, 2014). Por otro lado, el método DISP desplaza cada elemento en el perfil de origen para estimar las incertidumbres para cada elemento en cada perfil factorial. El análisis DISP se utiliza para evaluar la ambigüedad rotacional de las soluciones PMF (es decir, swaps DISP a los valores Q predeterminados más bajos). Si no se producen intercambios de factores, indica que no hay ambigüedad rotacional significativa y que las soluciones PMF son lo suficientemente robustas para ser aplicadas. Finalmente, el método BS-DISP se utiliza para estimar los errores de la solución PMF asociados con la ambigüedad aleatoria y rotacional (Xing et al., 2020). En este estudio, se utilizaron los métodos BS y DISP respectivamente.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se consolidaron los resultados del análisis de caracterización química y contribución de fuentes a la contaminación por PM_{10} y $PM_{2.5}$ en los sitios de interés en Manizales durante el periodo comprendido entre diciembre del 2018 y junio de 2019.

Niveles de concentración del PM_{10} y $PM_{2.5}$

En la Figura 8 se muestra una comparación de las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas en las diferentes estaciones estudiadas del SVCA de Manizales en relación con la normativa diaria establecida en la Resolución 2254 de 2017 para el PM_{10} ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y el $PM_{2.5}$ ($37 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

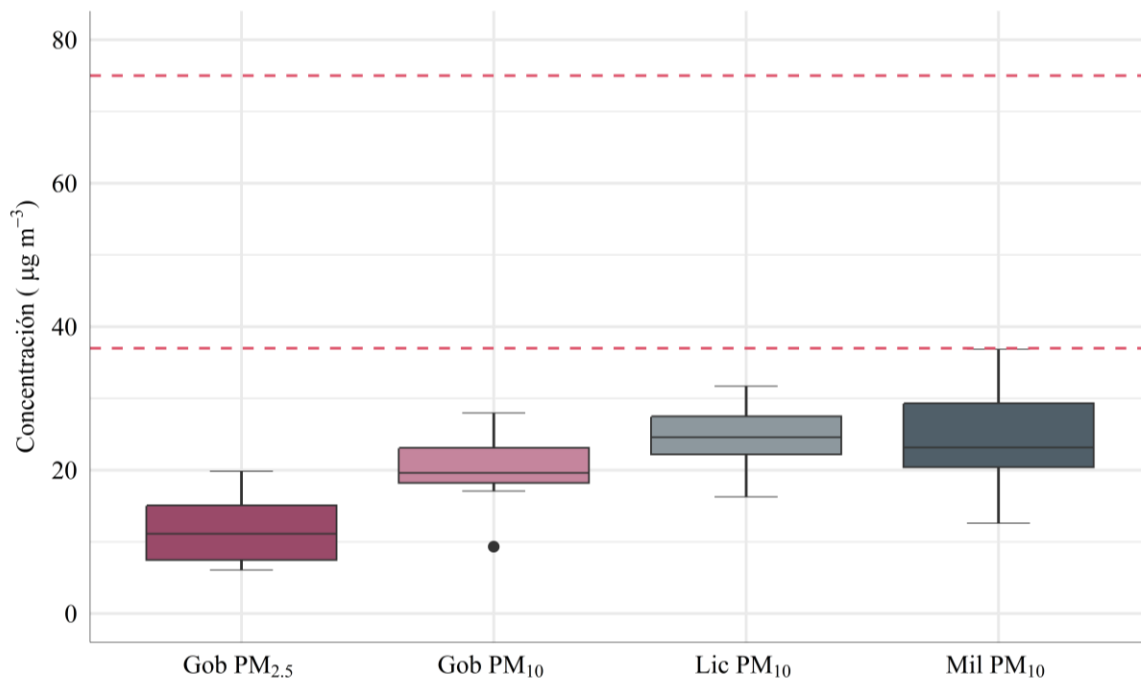


Figura 8. Concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de interés de Manizales.

Respecto al $PM_{2.5}$, la estación Gobernación presentó una concentración media (mediana⁴) de $11.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $4.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y una dispersión alta con asimetría positiva ($\text{RIC} = 7.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo que podría sugerir múltiples fuentes de emisión en la zona o una influencia considerable de factores meteorológicos en la concentración de $PM_{2.5}$. Estos resultados podrían indicar también que la concentración del contaminante estaría influenciada por fuentes intermitentes locales, tales como aerosoles secundarios cuya generación está fuertemente ligada a episodios específicos de emisión de precursores y/o condiciones climáticas.

En cuanto a los niveles de PM_{10} , la estación Liceo presentó la concentración promedio (mediana) más alta de PM_{10} , seguida por Milán y Gobernación, con valores de $24.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $23.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $7.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $19.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $4.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$), respectivamente. Si bien todas las estaciones registraron una asimetría positiva en la distribución de concentraciones, los promedios fueron cercanos a la mediana, lo que sugiere una variabilidad similar en los niveles de PM_{10} en las tres estaciones. Se subraya que, aunque Liceo obtuvo la concentración promedio más alta de PM_{10} , los picos más elevados de concentración del contaminante se registraron en Milán.

La concentración de PM_{10} en Liceo se relacionaría con su ubicación en un sector comercial en el centro de la ciudad, sobre el punto de convergencia de las tres rutas principales de transporte público de Manizales; vías caracterizadas por el tráfico intenso de vehículos de transporte público (buses, busetas y colectivos) que emplean diésel, combustible destacado por emitir predominantemente PM y NO_x (Velasco, 2015). La estación Milán registró los valores de concentración más altos de PM_{10} y la mayor dispersión de concentraciones entre las estaciones evaluadas (Rango Inter cuartil, $\text{RIC} = 8.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La variabilidad en los niveles de PM_{10} en Milán podría deberse a su ubicación en una zona industrial; así como al tráfico constante de vehículos pesados que circulan en inmediaciones del sector.

En contraste, la estación Gobernación presentó la menor dispersión de PM_{10} entre todos los sitios de interés ($\text{RIC} = 4.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual podría explicarse por la continuidad de la emisión de las fuentes existentes en la zona aledaña, como el tráfico vehicular y emisiones industriales, entre otros. La

⁴ Dado que la información no presenta una distribución normal, se emplean pruebas estadísticas no parametrizadas, que permitan el análisis de la información sin añadir el sesgo estadístico.

tendencia observada en la gráfica también fue evidenciada durante los años 2020 y 2021, en donde los niveles de concentración más altos de PM_{10} se registraron en Milán y Liceo, con promedios mensuales por encima de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Instituto de Estudios Ambientales - IDEA - Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales & CORPOCALDAS, 2021)

Se puede inferir que Manizales, a pesar de su área urbana pequeña, presenta una contaminación heterogénea en los sitios estudiados, es decir, un posible efecto local de las fuentes de emisión. Estos resultados respaldan los hallazgos de Velasco (2015), quien sugiere que la dinámica meteorológica, en la cual sobresalen los vientos con velocidades bajas; la topografía accidentada y la estabilidad atmosférica, podrían provocar una dispersión deficiente de contaminantes y, por ende, promover la contaminación sectorizada. En este sentido, la evaluación del contexto de las áreas circundantes a los sitios de interés es un criterio relevante en el análisis de los resultados de composición química y distribución de fuentes de PM. La Figura 9 presenta la localización de las principales fuentes industriales presentes en Manizales en el año 2018, con el ánimo de brindar un marco general de las fuentes cercanas a los sitios de interés, las cuales tendrían un considerable impacto en las zonas aledañas, debido a lo descrito.

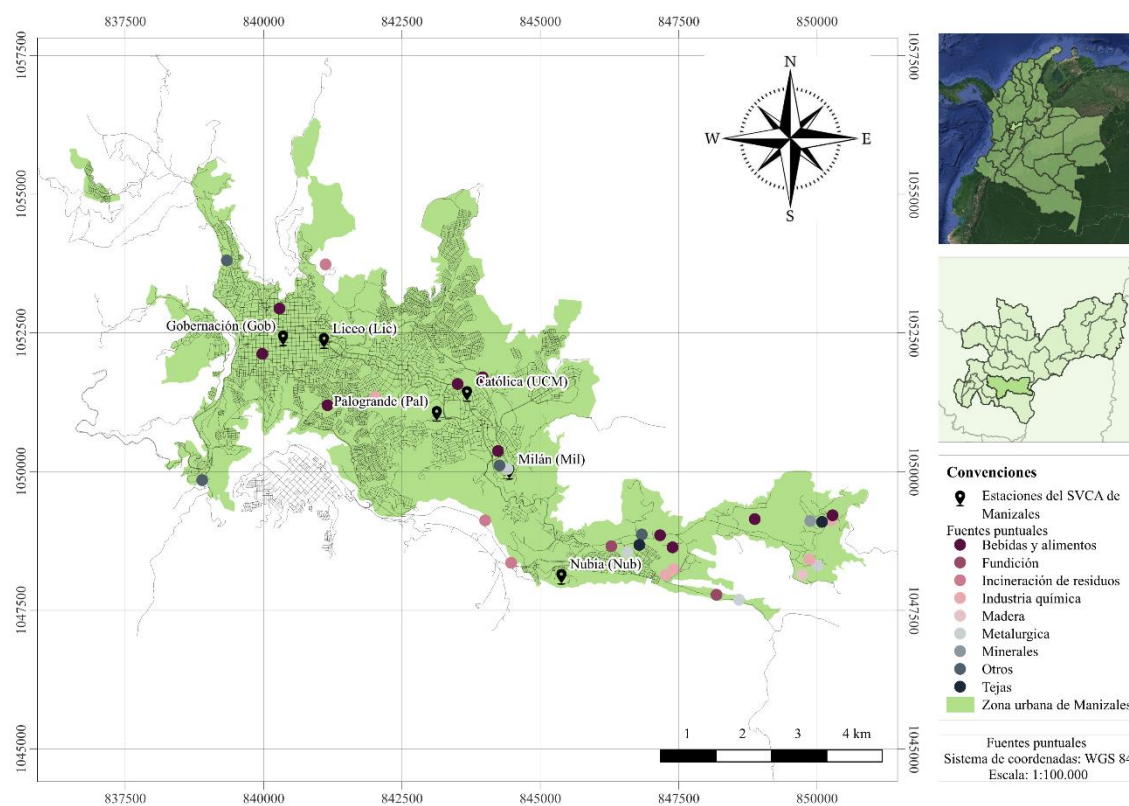


Figura 9. Distribución de fuentes fijas de emisión en Manizales.
Fuente: Elaboración propia.

Composición química del PM₁₀ y PM_{2.5}

En la siguiente sección se desarrolla el análisis de la composición química del PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de interés del SVCA de Manizales, tras aplicar un modelo de RM.

Recomposición másica (RM)

Los expertos consultados recomiendan establecer un rango de recuperación del $100 \pm 20\%$ (Chow et al., 2015). Sin embargo, en este estudio, sólo 23 muestras de las 80 recolectadas inicialmente se encontraron dentro en este rango. Estas muestras corresponden a 6 muestras de PM₁₀ y 10 de PM_{2.5} en la estación Gobernación, 3 de PM₁₀ en la estación Liceo y 4 de PM₁₀ en la Milán. Por lo tanto, se estableció un rango de recuperación del 60 al 120% para esta investigación, lo que resultó en la eliminación de 23 muestras y el uso de un total de 57 muestras procesadas y validadas para el análisis de caracterización química. Es decir, se mantuvo el 71.25% de las muestras, que se distribuyeron en 11 de PM₁₀ y 12 de PM_{2.5} en la estación Gobernación, 19 de PM₁₀ en la estación Liceo y 15 de PM₁₀ en la estación Milán. El porcentaje de muestras retenidas obtenido puede considerarse aceptable para el modelo de RM. Sin embargo, como parte de las futuras líneas de trabajo, podría evaluarse el desarrollo de modelos de reconstrucción específicos para la ciudad, que consideren las características geológicas de la zona y otros factores. Esto podría contribuir a mejorar el porcentaje de muestras retenidas tras aplicar el cierre másico.

La discrepancia entre la masa de PM medida y reconstruida en este estudio puede atribuirse a factores como la adsorción de vapores orgánicos en los filtros de fibra de cuarzo, la evaporación de nitrato de amonio volátil y la OM entre el filtro en los que se miden los iones y el carbono, y la retención de agua líquida en los componentes solubles durante el pesaje del filtro (Chow et al., 2015).

Componente minerales

La Figura 10 muestra la distribución de las diferentes especies que integran el grupo de minerales en el PM₁₀ y PM_{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

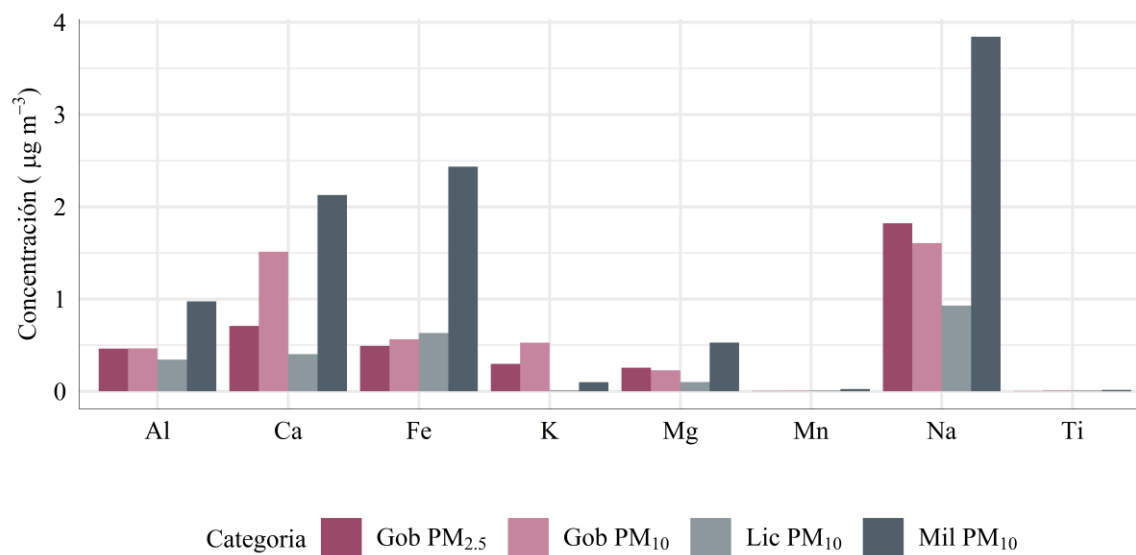


Figura 10. Concentración de especies minerales en el PM₁₀ y PM_{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

En las estaciones estudiadas, se observa que el Na fue el elemento con la mayor participación tanto en el PM₁₀ y PM_{2.5}, seguido de Ca y Fe. Según Franco (2020) el Na es un trazador de procesos de combustión en zonas urbanas, mientras que el Ca y el Fe se relacionan con emisiones vehiculares, ya que el desgaste de piezas móviles emite partículas que se mezclarían con el combustible y se liberarían durante la combustión. Por otro lado, Dong et al. (2023) señala que el K ha sido catalogado como un trazador de quema de combustibles fósiles. Asimismo, Velasco (2015) distingue a los elementos como Na, Mg, Al, Ca, Fe, y Ti, como constitutivos de la capa terrestre, aunque afirma que el Ca también puede tener su origen en actividades de construcción.

De acuerdo con Trejos (2021), la presencia de especies como Al, Na, Ca, K y Fe en Manizales, se debe a la composición de los suelos volcánicos de la ciudad, los cuales contienen altos niveles de Si, Al, Fe, vidrio volcánico, feldespato de plagioclasa (Ca–Na) e iones, donde los cationes solubles predominantes son Na⁺, Ca²⁺, K⁺ y Mg²⁺, mientras que los aniones solubles principales son Cl⁻ seguido de HCO₃⁻ y SO₄²⁻. No obstante, es importante destacar que el Na constituyente de los filtros de fibra de cuarzo, podría haber influenciado los resultados de las mediciones, por lo que en futuros trabajos se recomienda realizar análisis de especiación química para asegurar que las concentraciones del elemento presentes en el filtro colector no causen interferencias en los datos obtenidos (Velasco, 2015).

La presencia de Fe, Ca y Al en el PM₁₀ de la estación Milán se relaciona principalmente con la existencia de algunas industrias metalmeccánicas, de fundición y galvanoplastia en las cercanías de la estación (Velasco, 2015). Por otro lado, en el PM_{2.5} y PM₁₀ de la estación Gobernación, así como en el PM₁₀ de la estación Liceo, la significativa participación de Na, Fe, Ca y K se vincula con el uso de combustibles fósiles y a procesos de incineración (De la Cruz Eiriz, 2008). Dichas actividades se destacan en las zonas aledañas a las estaciones Liceo y Gobernación. La Figura 11 expone el comportamiento de la concentración de la categoría minerales en las estaciones estudiadas del SVCA de Manizales.

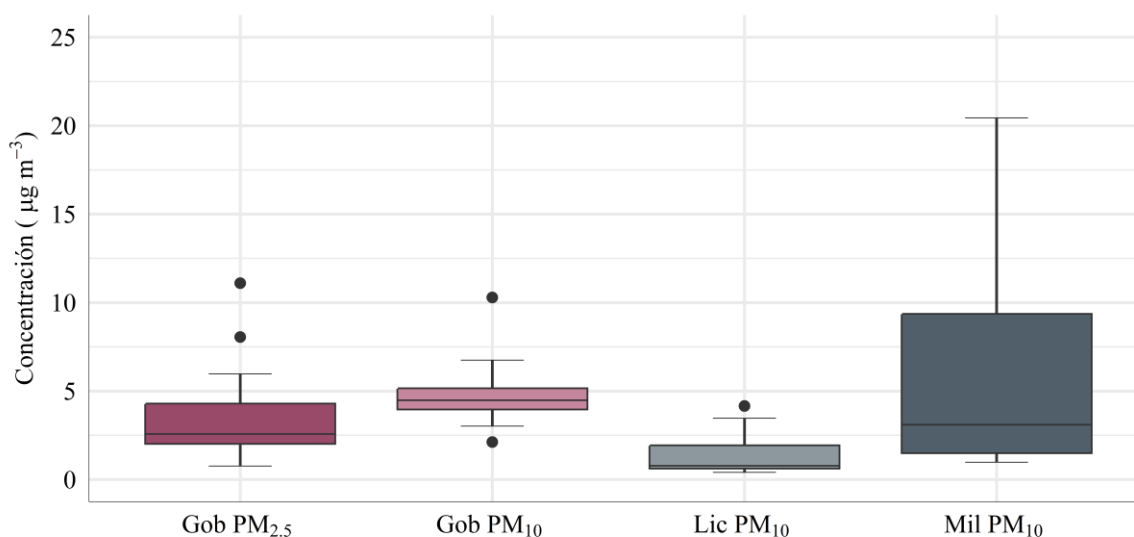


Figura 11. Concentración del componente minerales en el PM₁₀ y PM_{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

Con relación al PM₁₀ Gobernación registró la concentración media (mediana) más alta entre las estaciones en cuanto al componente minerales, seguida por Milán y Liceo con valores de 4.49 µg/m³ (desv. std = 2.15 µg/m³), 3.10 µg/m³ (desv. std = 7.14 µg/m³) y 0.78 µg/m³ (desv. std = 1.17 µg/m³), respectivamente. Se resalta que, en Gobernación y Liceo, la dispersión de los datos es baja y los promedios aritméticos son cercanos a la mediana, indicando una variabilidad proporcional de las concentraciones. En estas estaciones, los resultados descritos se relacionan principalmente con la resuspensión del suelo y el desgaste de vías, es decir, la acción de los vehículos que circulan sobre las calles y carreteras generaría fricción y desgaste, y liberaría partículas al aire (Velasco, 2015).

Por su parte, la estación Milán presentó no sólo las concentraciones más altas, sino también la mayor dispersión de datos (RIC = 7.82 µg/m³), estos resultados se vinculan a la importante actividad

industrial en las zonas aledañas a la estación; cabe resaltar que el Fe es uno de los constituyentes del acero, materia prima de uso extendido en las industrias cercanas al sitio (O. Ramírez et al., 2020).

En cuanto al $PM_{2.5}$, la estación Gobernación registró un valor medio (mediana) de $2.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $3.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La moderada dispersión de los datos de $PM_{2.5}$ (RIC = $2.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con sesgo positivo, podría sugerir que el $PM_{2.5}$ es de origen secundario. Es importante destacar que en la estación Gobernación la dispersión del $PM_{2.5}$ es mucho mayor al del PM_{10} , lo que señalaría que los minerales presentes tendrían distintas fuentes.

En general estos resultados sugieren que la presencia de las especies minerales en las partículas atmosféricas de las estaciones estudiadas está fuertemente influenciada por diversas fuentes antropogénicas, como industrias, tráfico vehicular, quema de biomasa, entre otros. Lo que subraya la importancia de implementar medidas de control y mitigación para mejorar la calidad del aire en la zona.

Componente iones

En relación con el análisis del componente iones, la Figura 12 presenta la concentración de los iones en el $PM_{2.5}$ y PM_{10} en las diferentes estaciones de Manizales.

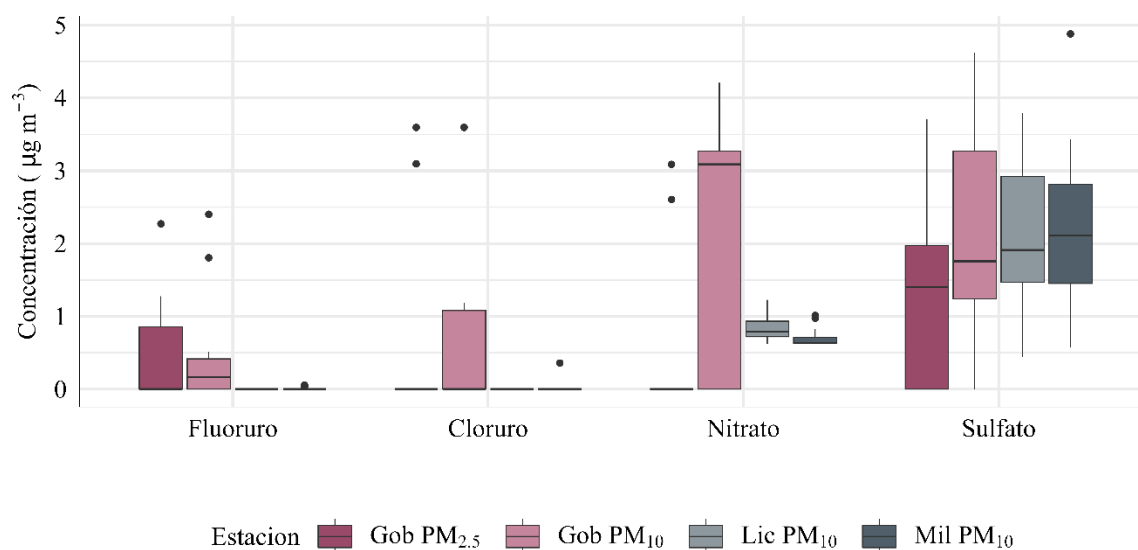


Figura 12. Concentración de especies iónicas en el PM_{10} y $PM_{2.5}$ recolectado en las estaciones de interés de Manizales.

El SO_4^{2-} fue la especie que presentó la concentración media (mediana) más alta en el $\text{PM}_{2.5}$ en la estación Gobernación y el PM_{10} en las estaciones Liceo y Milán. En el PM_{10} de la estación Gobernación el NO_3^- fue la especie con la mayor concentración promedio (mediana). Se destaca que las concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- fueron mayores en la fracción gruesa.

Se identifica que las estaciones que registraron las mayores cargas promedio de SO_4^{2-} se sitúan en áreas de alta actividad industrial (Milán) o con alto tráfico vehicular (Liceo), por lo que el ion se asocia a emisiones de escape de fuentes vehiculares, asociadas principalmente a vehículos a gasolina y diésel, los cuales emiten precursores como el SO_2 . No obstante, la presencia de SO_4^{2-} podría vincularse también al Volcán Nevado del Ruiz, ya que sus emisiones se han caracterizado y se han determinado ricas en este componente iónico (Servicio Geológico Colombiano, 2023).

El ion NO_3^- presenta una tendencia similar al SO_4^{2-} , registrando las mayores concentraciones medias en estaciones ubicadas en áreas con alto tráfico vehicular y considerable actividad industrial, lo que sugiere su asociación con aerosoles secundarios formados a partir de precursores como NO_x emitidos por fuentes industriales y vehiculares. Cabe destacar que mientras se observa una presencia significativa de NO_3^- en el PM_{10} , no se identificó una participación considerable en el $\text{PM}_{2.5}$ recolectado en la misma estación, lo que señalaría que este ion puede tener orígenes diferentes para cada uno de los contaminantes.

Se observó la presencia del ion Cl^- únicamente en la estación Gobernación, el cual podría estar asociado a aerosoles secundarios generados a partir de gases precursores como el HCl , emitidos por fuentes biogénicas, como las emisiones volcánicas (Franco, 2020). La Resolución 909 de 2008 relaciona la presencia del Cl^- con emisiones industriales derivadas de procesos de fundición o manufactura de acero y de galvanizado, ya que en dichas actividades se realiza el tratamiento de superficies mediante decapado, siendo el ácido clorhídrico el medio decapante de mayor uso en la actualidad. Sin embargo, no se registran actividades industriales que expliquen la presencia del ion en las cercanías de la estación, por lo que es probable que su origen también esté relacionado con combustión de carbón, quema de biomasa y combustibles fósiles; ya que tal como han demostrado Jain et al. (2020), H. Li et al. (2016) y Park et al. (2022), el ion es un marcador de dichas fuentes.

En cuanto al ion F^- , se observa un comportamiento similar al Cl^- , donde únicamente la estación Gobernación reportó concentraciones en el $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} , mientras que en Milán y Liceo no se identificó. El F^- también ha sido identificado como un marcador de la quema de carbón y madera

(Jain et al., 2020), lo que sugiere que su presencia en la estación Gobernación pudiera estar vinculada a estas fuentes.

La Figura 13 presenta el análisis estadístico descriptivo de la contribución del componente iones en las estaciones de monitoreo de interés del SVCA de Manizales.

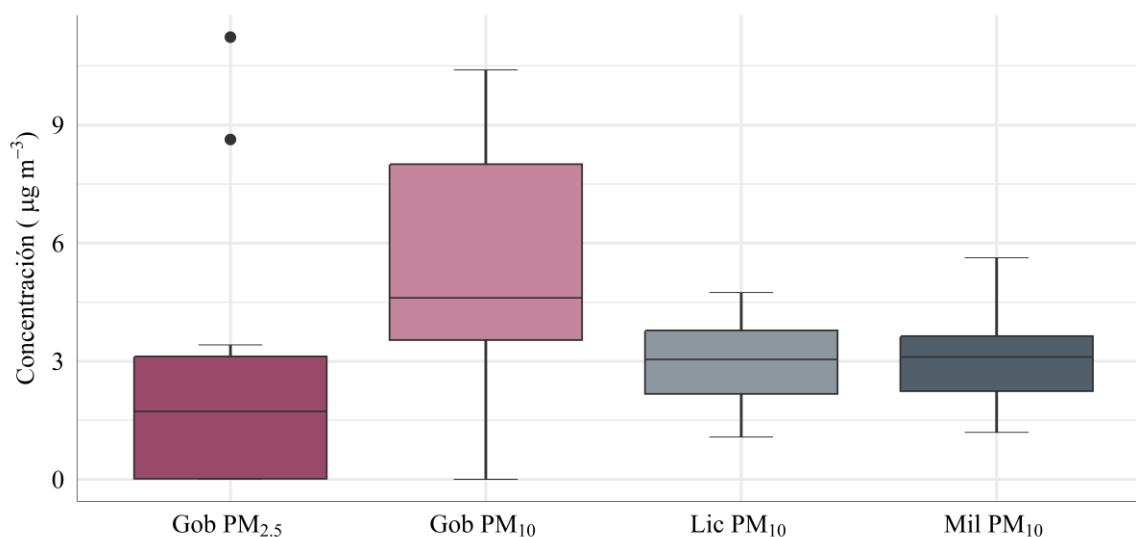


Figura 13. Concentración del componente iones en el PM₁₀ y PM_{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

En la estación Gobernación se registró la concentración mediana más alta de iones en el PM₁₀, con 4.61 µg/m³ (desv. std = 3.42 µg/m³), seguida por Milán y Liceo con 3.11 µg/m³ (desv. std = 1.10 µg/m³) y 3.05 µg/m³ (desv. std = 1.06 µg/m³), respectivamente. En Liceo y Milán, los datos de medianas y promedios se encontraron cercanos con una baja dispersión de datos, lo que sugiere una variabilidad proporcional de las concentraciones; esto podría indicar una fuente común de iones para ambas estaciones. Por otro lado, la alta dispersión del PM₁₀ de la estación Gobernación (RIC = 4.44 µg/m³) podría estar influenciada además con episodios de emisión de ceniza y de gases precursores desde el Volcán Nevado del Ruiz.

De otra parte, el PM_{2.5} de la estación Gobernación presentó una mediana de 1.73 µg/m³ (desv. std = 3.59 µg/m³). La alta dispersión de los datos de PM_{2.5} (RIC = 3.08 µg/m³) podría significar que el contaminante es principalmente de origen secundario, formado en la atmósfera a partir de precursores emitidos por diferentes fuentes.

Fracción carbonácea

En la Figura 14 se presenta la concentración promedio de los componentes de la fracción carbonácea en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

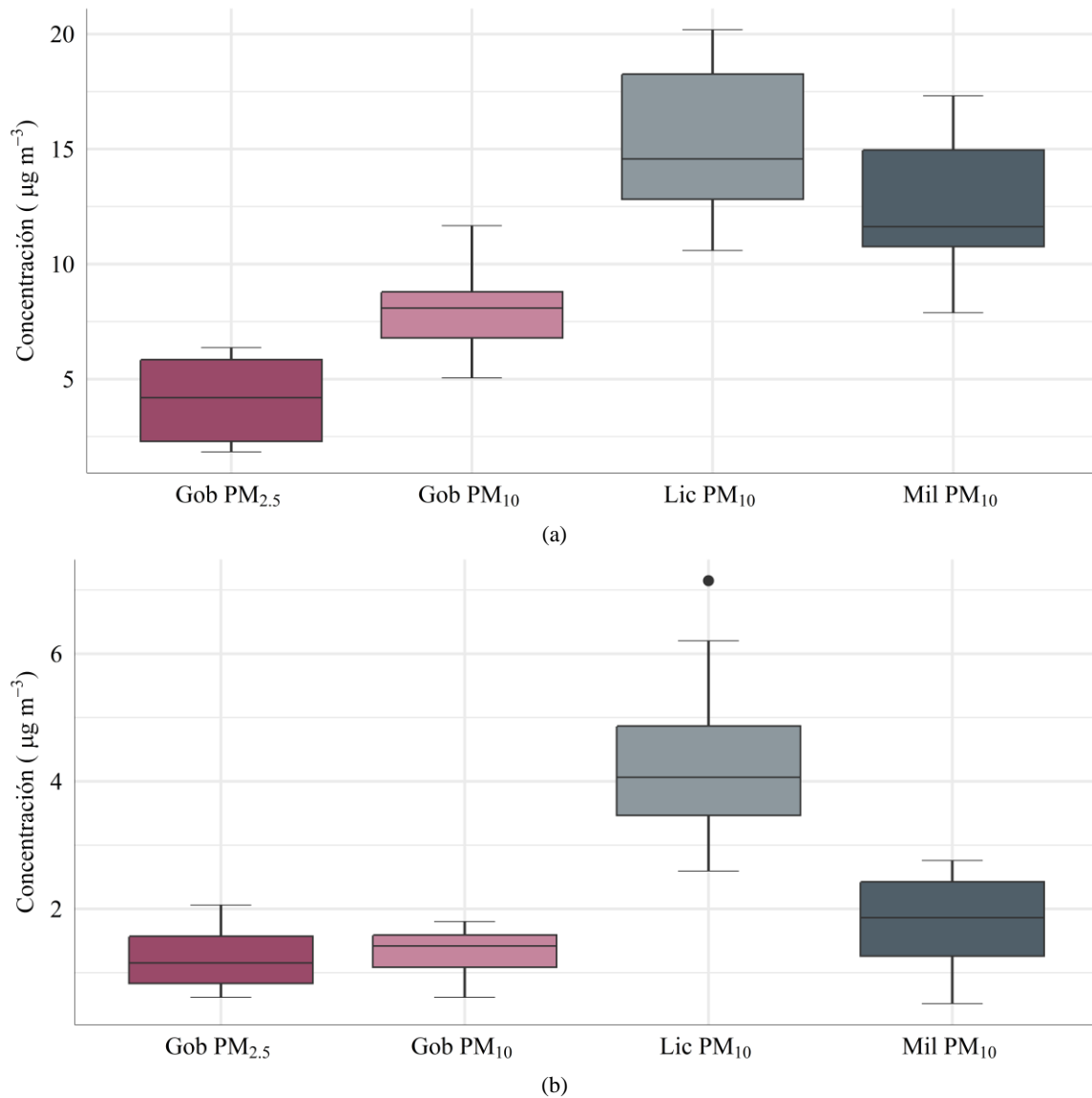


Figura 14. Concentración de (a) OM y (b) EC en el PM₁₀ y PM_{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

El PM_{2.5} de la estación Gobernación obtuvo una mediana de 4.19 µg/m³ (desv. std = 1.75 µg/m³) y 1.15 µg/m³ (desv. std = 0.52 µg/m³), de OM y EC, respectivamente. Los resultados sugieren una influencia considerable del tráfico vehicular a la formación del contaminante. Cabe aclarar que el EC es un trazador de fuentes vehiculares que emplean diésel como combustible, mientras que la OM

es un indicador de combustión de carburantes fósiles diferentes al diésel, que no necesariamente provienen de las fuentes móviles, y puede incluir también la quema de biocombustibles y de biomasa (Jain et al., 2021).

En cuanto al PM_{10} , tanto la OM como el EC tuvieron un comportamiento similar. La concentración mediana más alta de OM se identificó en la estación Liceo con $14.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $3.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguida por Milán con $11.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $2.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y Gobernación con $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $1.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A su vez, la concentración mediana más alta de EC se identificó en Liceo con $4.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $1.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguida por Milán con $1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Gobernación con $1.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Las concentraciones encontradas en Liceo estarían asociadas a la quema de combustibles fósiles; cabe destacar que la estación está rodeada de vías principales de la ciudad y con alto flujo vehicular. En relación con lo anterior, se debe anotar que otra fuente de área importante en la ciudad y que podría contribuir con emisiones de OM es el relleno sanitario ubicado al norte de la estación Liceo (CORPOCALDAS & IDEA, 2018).

Componente trazas

La Figura 15 presenta la concentración del componente trazas en las estaciones de interés del SVCA de Manizales, y la Figura 16 expone la concentración promedio de los oligoelementos en las estaciones de interés.

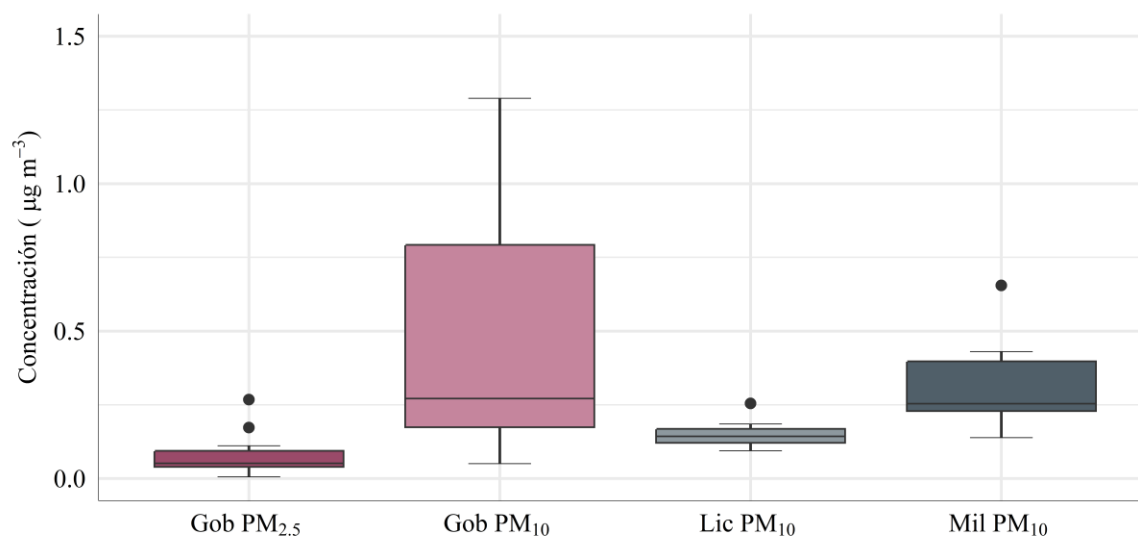


Figura 15. Concentración del componente trazas en el PM_{10} y $PM_{2.5}$ recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

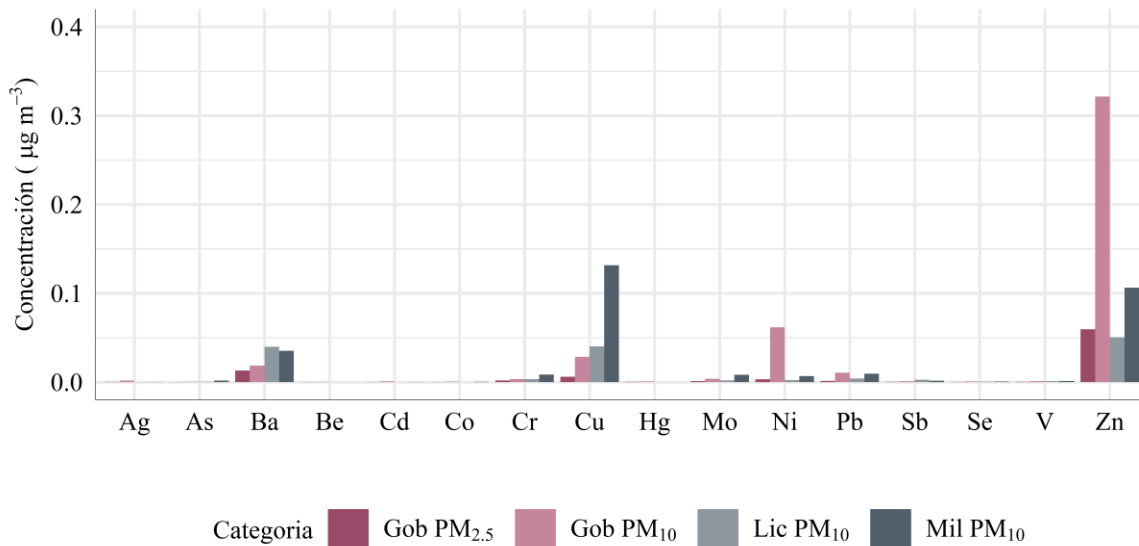


Figura 16. Concentración promedio de oligoelementos en el PM₁₀ y PM_{2.5} recolectado en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

Respecto al PM_{2.5} recolectado en la estación Gobernación se observa que presentó un valor medio (mediana) de $5.16 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $7.33 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$) y una baja dispersión (RIC = $5.12 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$), dicha variabilidad podría indicar que el contaminante procede de una fuente de emisiones estable, tales como fuentes industriales y emisiones vehiculares. En cuanto al PM₁₀ la mayor concentración promedio de la categoría durante el periodo de interés la registró la estación Gobernación con mediana de $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido de Milán con $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Liceo con $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. std = $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tanto en el PM_{2.5} y PM₁₀ de Gobernación, como en el PM₁₀ de Liceo, el Zn fue la especie con la participación en el componente trazas. Según De la Cruz Eiriz (2008) la presencia de Zn está relacionada a fuentes industriales como el galvanizado del acero, combustión de carbón, incineradoras de basuras, fertilizantes y tráfico – ya que se emplea como agente de vulcanización en la fabricación de neumáticos.

Por otro lado, en el PM₁₀ de la Estación Milán el elemento con la mayor participación fue el Cu, especie de marcada toxicidad, asociada a áreas industriales como galvanoplastia, aunque se atribuye también a emisiones procedentes de motores diésel o también al desgaste de los frenos de los vehículos (De la Cruz Eiriz, 2008).

Otros elementos de participación considerable tanto en PM_{2.5} como en el PM₁₀ de Manizales fueron Ba, Pb, Cr, Mo y Ni, los cuales han sido vinculados en estudios previos con actividades antropogénicas, destacando las emisiones vehiculares e industriales principalmente.

Composición química por componentes

En la Figura 17 se expone la contribución de las diferentes componentes al PM₁₀ y PM_{2.5} recogido en las diferentes estaciones del SVCA de Manizales.

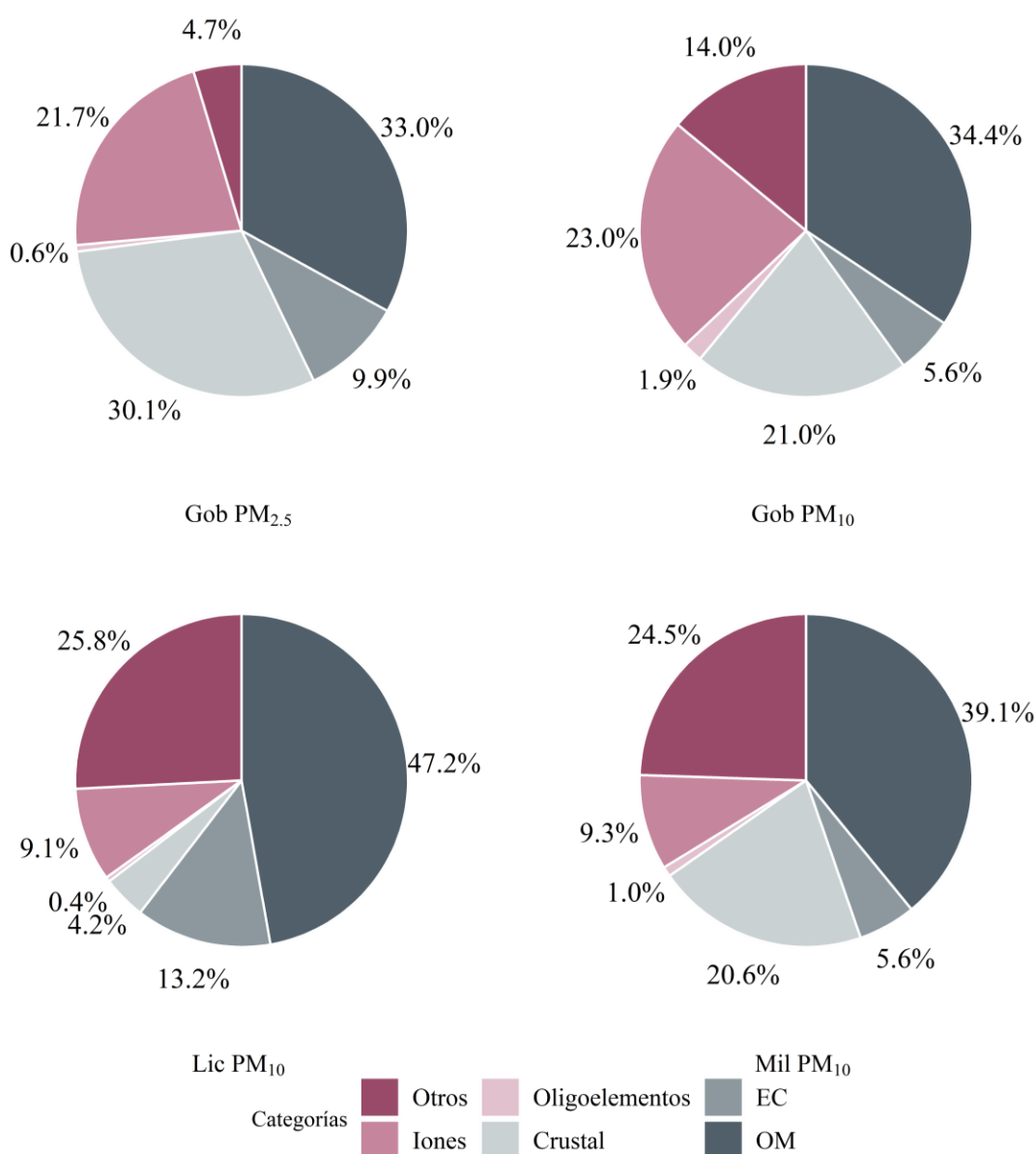


Figura 17. Contribución de los diferentes componentes a la concentración total de PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de interés del SVCA de Manizales.

En lo que respecta al $PM_{2.5}$ recolectado en la estación Gobernación se encontró que la categoría con la mayor participación a lo largo del periodo monitoreado fue OM (33.0%), seguida de minerales (30.1%), iones (21.7%), EC (9.9%), otros (4.7%) y trazas (0.6%). En el PM_{10} recolectado en la misma estación, el componente con la mayor contribución fue OM (34.4%), seguido de iones (23.0%), minerales (21.0%), otros (14.0%), EC (5.6%) y trazas (1.9%). Es importante destacar que, para la misma estación, el aporte del componente trazas fue notablemente menor en el $PM_{2.5}$, esta situación podría indicar que la fuente relacionada a las especies de dicha categoría tiene una influencia mayor en la fracción fina. Por otro lado, la participación más del componente crustal entre las estaciones se presentó en el $PM_{2.5}$ de Gobernación,

En el PM_{10} recolectado en la estación Liceo, las participaciones de los componentes en orden descendente fueron: OM (47.2%), otros (25.8%), EC (13.2%), iones (9.1%), minerales (4.2%), y trazas (0.4%). La estación Liceo registró las participaciones más altas de los componentes OM y EC entre todas las estaciones; esto se relaciona con la presencia del alto tráfico vehicular en la zona. En la estación Milán, los componentes que presentaron mayor participación en el PM_{10} recolectado fueron: OM (39.1%), otros (24.5%), minerales (20.6%), iones (9.3%), EC (5.6%), y trazas (1.0%); cabe resaltar que, en esta estación, la contribución del componente oligoelementos y el material crustal podría estar relacionada principalmente con la influencia de fuentes industriales y zonas boscosas en las cercanías de la estación; la primera fuente relacionada a metales derivados de los procesos productivos y la segunda a minerales provenientes del material crustal del bosque.

En términos generales, se observó que la OM tiene especial relevancia en la composición química del PM en las todas estaciones de interés, relacionando las mayores participaciones entre los componentes en todas las estaciones evaluadas (>32.7%). Por otro lado, aunque los oligoelementos contribuyeron a una fracción menor de la concentración total de PM (0.4 – 1.9%), tuvieron un papel importante en la identificación de fuentes antropogénicas (Javed & Guo, 2021). Cabe mencionar que la participación de los diferentes componentes no parece depender de la fracción, sino del área de influencia de la estación, ya que no se encontraron relaciones significativas entre las categorías y las fracciones del PM en las estaciones estudiadas.

Como parte del análisis de composición química del PM_{10} de Manizales se realizaron pruebas estadísticas ANOVA de un factor, por componente y discriminado por estaciones. Con un nivel de confianza del 95% se obtuvo que las medias presentan diferencias estadísticamente significativas para todos los componentes. Es decir, existen diferencias significativas en cuanto a la distribución

de los componentes de PM_{10} que varía de acuerdo con su ubicación en Manizales. Tal como se explicó anteriormente, la topografía compleja de la ciudad genera diferencias de altura entre las estaciones y condiciones meteorológicas específicas. Además, la capital Caldense cuenta con patrones de viento reconocidos por el fenómeno de Valle – Montaña y Montaña – Valle, con velocidades de viento bajas que limitan la dispersión horizontal de los contaminantes e influyen en la concentración de contaminantes, ya que a menor velocidad del viento la dispersión de los contaminantes en dirección horizontal será menor y su concentración en la atmósfera en cercanías a la fuente aumentará (CORPOCALDAS & IDEA, 2021). De este modo, las características de la zona circundante a los puntos de interés tienen gran importancia en la interpretación de los resultados del modelo receptor.

Al comparar los resultados de la composición química del PM_{10} en la estación Liceo con los obtenidos por Velasco (2015), se observa que la contribución de la materia orgánica (OM) ha aumentado del 23% al 47.2%, mientras que el carbono elemental (EC) ha disminuido del 27.8% al 13.2%. Estos cambios en la fracción carbonácea pueden explicarse por el incremento en el parque automotor de Manizales, lo cual justificaría el aumento en la OM. Por otro lado, las mejoras en la tecnología vehicular y la migración hacia combustibles más limpios explicarían la disminución del EC y la reducción de la participación del componente iones del 11% al 9.1%. Se evidencia también una disminución del 5% al 4.6% en la contribución de los elementos crustal y los oligoelementos, agrupados en la investigación de Velasco (2015) como "metales", que nuevamente estaría relacionada con las mejoras de la flota vehicular. La categoría de "otros", que incluye materiales no identificados, ha experimentado una disminución del 33.2% al 25.8%. Los resultados revelan los cambios en la composición química del PM_{10} y brindan información significativa sobre la evolución de la calidad del aire en Manizales.

Estos hallazgos indican una mejora aparente en la calidad del aire, lo cual puede atribuirse a las políticas y acciones implementadas por las entidades estatales, así como a los esfuerzos de investigación y gestión llevados a cabo por la academia. Estos avances demuestran la importancia de la colaboración entre diversos actores para lograr mejoras tangibles en el medio ambiente y la salud de la comunidad.

Análisis de componentes principales (PCA)

Los análisis de los resultados del PCA se presentan en esta sección para cada estación y tipo de PM.

Estación Gobernación PM_{2.5}

Aplicando el criterio de Kaiser (autovalores mayores a 1) se retuvieron 3 PC para análisis del PM_{2.5} recolectado en la estación Gobernación. Este análisis condujo a la explicación del 85.6% de la varianza de los datos iniciales; el PC₁ explica el 37.2% de la varianza, el PC₂ el 33.8% y el PC₃ el 14.6%. En la Tabla 19 se presentan la desviación estándar, la varianza, la varianza acumulada y los PC VARIMAX rotados. Sólo se consideraron los parámetros de carga con contribuciones mayores a 0.7 (Trejos, 2021), los cuales se resaltan en la tabla para facilitar su identificación.

Tabla 19. Resultados PCA para PM_{2.5} de la estación Gobernación.

Parámetro	PC ₁	PC ₂	PC ₃
Desviación estándar	1.829	1.744	1.146
Varianza	0.372	0.338	0.146
Varianza acumulada	0.372	0.710	0.856
Especie	PC ₁	PC ₂	PC ₃
Na	0.96	-0.106	
Mg	0.975		
Al	0.237	0.857	-0.135
Ca	0.894	-0.322	
Fe	-0.195	0.89	
Zn	0.978	-0.131	
OM	0.17	-0.533	0.544
EC		0.783	-0.144
SO ₄ ²⁻	0.113		-0.885
Parámetro (VARIMAX rotado)	PC ₁	PC ₂	PC ₃
Desviación estándar	3.343	2.82	1.538
Varianza	0.371	0.313	0.171
Varianza acumulada	0.371	0.685	0.856

Se observó que el PC₁ está dominado por los elementos Na, Mg, Ca y Zn, lo que sugiere una relación con emisiones vehiculares de no escape, ya que estas especies se han vinculado frecuentemente con este tipo de emisiones (Gupta et al., 2023). Lo anterior es coherente con el contexto de la estación en el cual destaca el alto tráfico vehicular.

En el PC₂ se identificó una contribución significativa de Al, Fe y EC, lo que lo categoriza como emisiones de fuentes industriales, ya que el Al y el Fe son trazadores comunes de estas emisiones (Morales, 2018). Cabe destacar que en cercanías a la estación se encuentran fábricas de tostión de café y algunos talleres metalmecánicos, lo que podría explicar la presencia de dichos metales (Velasco, 2015).

Por último, en el PC₃ se encontró una participación predominante de SO₄²⁻, por lo que se describió al factor como aerosoles secundarios (Franco, 2020), sustentado en investigaciones como la de H. Li et al. (2016) la cual señala que altas concentraciones de SO₄²⁻ se asocian con aerosoles secundarios, formados principalmente por la oxidación del precursor SO₂ derivado de fuentes tanto antropogénicas como naturales. Es válido señalar que al nororiente de la estación se ubica una planta de incineración de residuos, la cual podría aportar COVs que favorecerían la formación de los aerosoles secundarios (Velasco, 2015).

Estación Gobernación PM₁₀

Tras aplicar el criterio de Kaiser se retuvieron 4 PC que logran explicar el 83.3% de la varianza del PM₁₀ recolectado en la Estación Gobernación. El PC₁ agrupa el 29.67%, el PC₂ el 24.9%, el PC₃ el 16.25% y el PC₄ el 12.56%. En la Tabla 20 se muestran la desviación estándar, la varianza, la varianza acumulada y los PC (VARIMAX rotadas) para el contaminante.

Tabla 20. Resultados PCA para PM₁₀ de la estación Gobernación.

Parámetro	PC ₁	PC ₂	PC ₃	PC ₄
Desviación estándar	1.8062	1.6536	1.3371	1.1756
Varianza	0.2966	0.2486	0.1625	0.1256
Varianza acumulativa	0.2966	0.5452	0.7077	0.8333
Especie	PC ₁	PC ₃	PC ₅	PC ₆
Na	0.122	0.25	-0.689	-0.162
Mg	0.261		-0.122	-0.943
Al	0.254	-0.203		-0.933
K	-0.792		0.126	0.323
Ca	0.268	-0.764	0.246	-0.407
Fe	-0.793		-0.324	
Ni	-0.199	-0.838	0.239	
Zn	-0.24	-0.822	-0.3	
OM	-0.727	-0.428	0.16	0.251
EC	-0.572		0.346	-0.671
Sulfato	-0.122		-0.953	

Parámetro (VARIMAX rotado)	PC₁	PC₃	PC₅	PC₆
Desviación estándar	2.442	2.267	1.877	2.58
Varianza	0.222	0.206	0.171	0.235
Varianza acumulada	0.222	0.428	0.599	0.833

El PC₁ se caracteriza por la presencia predominante de las especies K, Fe y OM, lo que sugiere que este factor está relacionado con las emisiones vehiculares, de escape y de no escape. Estos resultados se respaldan en investigaciones como la de Dong et al. (2023), quienes identificaron la OM como un marcador de las emisiones vehiculares, y la de Kuang et al. (2022) que encontraron que el K es un trazador de la quema de combustibles, que podría relacionarse con los vehículos que transitan en el sector.

En el PC₂, el Ca, Ni y Zn son las especies dominantes, lo que sugiere que este factor estaría relacionado con las emisiones industriales. La investigación de Police et al. (2016) vincularon la contribución del Zn a fuentes como las industrias metalúrgicas y de procesamiento y/o producción de metales. Así mismo, Wang et al. (2019) encontraron una alta abundancia de Zn en las emisiones industriales, aunque indican que el Zn no es un trazador exclusivo de estas emisiones. Para el contexto de Manizales, Franco (2020) ha señalado que el Ca y el Ni son oligoelementos característicos del sector industrial.

En cuanto al PC₃, destaca la presencia de SO₄²⁻, lo que sugiere que este factor estaría asociado con aerosoles secundarios. Esta especie ha sido identificada como un marcador del aerosol secundario en diversos estudios de distribución de fuentes realizados. El origen del SO₄²⁻ podría deberse a la oxidación de SO₂ emitido por fuentes naturales y antropogénicas (H. Li et al., 2016).

Por último, en el PC₄ las especies Al y Mg son dominantes, lo que sugiere que este factor se trata de polvo fugitivo. Estas especies se han vinculado en numerosas ocasiones al material crustal. H. Li et al. (2016) relacionaron al Al como trazador de resuspensión de polvo de carreteras causada por suelos arrastrados por el viento, tráfico urbano y actividades de construcción urbana. Esta afirmación también se respalda en la investigación de Jain et al. (2020).

En general, estos resultados son consistentes con el contexto de la estación que se caracteriza por un alto tráfico vehicular, moderada actividad industrial, alta actividad comercial y por la presencia de pequeños talleres metalmecánicos.

Estación Liceo PM₁₀

Tras aplicar el criterio de Kaiser se retuvieron 3 PC que explican el 71.73% de la varianza del PM₁₀ de la estación Liceo. El PC₁ relaciona el 32.21% de la información, el PC₂ el 52.99%, el y el PC₃ el 18.75%. La Tabla 21 muestra los autovalores, la varianza porcentual, la variación porcentual acumulada y los componentes cargados (VARIMAX rotadas).

Tabla 21. Resultados PCA para PM₁₀ de la estación Liceo.

Parámetro	PC ₁	PC ₂	PC ₃
Desviación estándar	1.6051	1.2893	1.2246
Varianza	0.3221	0.2078	0.1875
Varianza acumulativa	0.3221	0.5299	0.7173
Especie	PC ₁	PC ₂	PC ₃
Na	0.611	-0.56	
Al	-0.141	-0.791	-0.12
Ca	-0.112	-0.912	
Fe	-0.299	-0.215	-0.825
OM	-0.824	-0.244	
EC	0.247	0.117	-0.843
Nitrato	-0.705		
Sulfato	-0.577	-0.479	0.378
Parámetro (VARIMAX rotado)	PC ₁	PC ₂	PC ₃
SS loadings	2.065	2.121	1.552
Varianza	0.258	0.265	0.194
Varianza acumulada	0.258	0.523	0.717

El PC₁ está dominado por OM y NO₃⁻, lo que indicaría que se trata de emisiones de escape de vehículos, ya que la OM es un marcador reconocido de este tipo de emisiones (Liang et al., 2021). En cuanto al NO₃⁻, autores como Kuang et al. (2022) señalan que generalmente su origen secundario, generado principalmente por la reacción química de contaminantes derivados del NO_x emitido por las fuentes vehiculares.

El PC₂ se caracteriza por la presencia predominante de Fe y EC, lo que sugiere que estaría relacionado con emisiones de la industria metalúrgica y de fundición. Lo anterior basados en los resultados de Jiang et al. (2018), quienes señalan que las altas cargas de EC y Fe se relacionarían con emisiones industriales. Además, agregan que la contaminación industrial es una de las fuentes principales de aerosoles carbonosos, aunque ha sido ampliamente ignorada. Asimismo, Jiang et al.

(2018) indican que las especies metálicas, como el Fe, generalmente se relacionan con la industria metalúrgica o de fundición.

En el PC₃ resalta la participación de las especies Al y Ca, por lo que se marca como emisiones vehiculares de no escape. Según la investigación de Police et al. (2016), la presencia de Al y Ca puede estar relacionada con la resuspensión del polvo o fuentes de la corteza; mientras que los resultados del estudio de Herrera et al. (2013) sugieren que estos metales podrían estar vinculados con el suelo expuesto, las carreteras sin pavimentar y las actividades de construcción. De este modo, la presencia de estos metales estaría relacionada a la resuspensión derivada del tráfico vehicular.

Los resultados concuerdan con las características observadas en las inmediaciones de la estación, donde se evidencia una alta actividad vehicular. De hecho, en la zona convergen tres vías claves que recogen las principales rutas de transporte público de Manizales (González, 2012). Por otro lado, aunque en el sector no se reporta la presencia de industrias metalúrgicas y/o de fundición, sí existen algunos talleres metalmeccánicos que podrían explicar el segundo factor encontrado, por ende, no correspondería a una actividad industrial, sino a actividades de “pequeña escala”.

Estación Milán PM₁₀

Tras aplicar el criterio de Kaiser se retuvieron 4 PC que explican el 90.62% de la varianza de los datos de PM₁₀ de la estación Milán. El PC₁ agrupa el 42.92% de la información, el PC₂ el 21.55%, el PC₃ el 14.7% y el PC₄ el 11.44%. En la Tabla 22 se presentan los valores propios, la varianza porcentual, la variación porcentual acumulada y los componentes cargados (VARIMAX rotadas).

Tabla 22. Resultados PCA para PM₁₀ de la estación Milán.

Parámetro	PC ₁	PC ₂	PC ₃	PC ₄
Desviación estándar	2.1728	1.5398	1.2717	1.1218
Varianza	0.4292	0.2155	0.147	0.1144
Varianza acumulativa	0.4292	0.6447	0.7917	0.9062
Especie	PC ₁	PC ₂	PC ₃	PC ₄
Na	0.929	0.198	0.136	
Mg	0.946	0.187	0.169	
Al	0.917	-0.116	0.184	
Ca	0.944	0.221	0.16	
Fe		-0.185		0.938
Cu	0.161	-0.901	0.212	
Zn	0.786	-0.256	-0.325	

Especie	PC₁	PC₂	PC₃	PC₄
OM	-0.104	0.361	-0.817	-0.316
EC	0.336	0.816	0.134	-0.383
Nitrato	-0.396	-0.64		-0.543
Sulfato	-0.163		-0.906	0.254
Parámetro (VARIMAX rotado)	PC₁	PC₂	PC₃	PC₄
SS loadings	4.441	2.262	1.765	1.501
Varianza	0.404	0.206	0.16	0.136
Varianza acumulada	0.404	0.609	0.77	0.906

El PC₁ está dominado por Na, Mg, Al, Ca y Zn, por lo que se cataloga como emisiones vehiculares de no escape. Según la investigación de Police et al. (2016) las especies Na, Mg, Al, Ca y Zn, pueden estar relacionadas con la resuspensión del polvo o fuentes de la corteza. En los alrededores de la estación existe un considerable tráfico de vehículos pesados, así pues, la presencia de estas especies estaría asociada a la resuspensión del polvo de vías producto del tránsito de vehículos en la zona.

El PC₂ se caracteriza por la presencia predominante de Cu y EC, por lo que podría correlacionarse con emisiones de la industria metalúrgica y de fundición. Kuang et al. (2022) han demostrado que el EC puede tener diferentes fuentes, entre las cuales se incluyen la quema de combustibles carbonosos, formación secundaria, emisión de vehículos. De otra parte, Jiang et al. (2018) señalan que las altas cargas de EC se relacionarían con emisiones industriales.

En el PC₃ destaca la presencia de OM y SO₄²⁻, por lo cual se asocia con aerosoles inorgánicos secundarios. La presencia de la OM en el perfil podría deberse a la conversión de gases orgánicos a partícula (con una presión de vapor relativamente baja) y a los procesos químicos que ocurren en las nubes; sin embargo, una explicación alternativa podría ser que una vez que se forma el aerosol inorgánico secundario, la superficie ácida podría catalizar reacciones heterogéneas de especies orgánicas (Herrera et al., 2014; Miller et al., 2019).

En el PC₄ la especie Fe es dominante. Aunque el resultado podría prestarse para diferentes interpretaciones, el factor se interpretó como emisiones de la industria metalúrgica basados en el análisis del contexto de la estación y en los resultados de estudios como Jiang et al. (2018), quienes señalan que las altas cargas de Fe se relacionarían fundamentalmente con emisiones industriales. Es válido mencionar que el Fe es uno de los componentes del acero, una de las principales materias primas de la industria metalúrgica.

En general, estos resultados son coherentes con el contexto de la estación que se caracteriza por una alta actividad industrial y la influencia del tráfico vehicular.

Resultados modelo PMF

En esta sección se presentan los resultados consolidados de la modelación en EPA PMF 5.0 para cada una de las estaciones de interés en Manizales.

Estación Gobernación PM_{2.5}

La Tabla 23 resume los ajustes realizados durante la corrida y los resultados de la modelación de receptores para los datos de PM_{2.5} en la estación Gobernación empleando el software EPA PMF 5.0.

Tabla 23. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM_{2.5} de la estación Gobernación.

Ajustes de la corrida	
Número de muestras	12
Número de especies	9 especies (Na, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, OM, EC, SO ₄ ²⁻) y la masa total de PM _{2.5} .
Número de corridas	100
Número de factores corrida	2 a 4
Valor semilla	Aleatorio
Señal S/N	1 especie clasificada como Weak: Aluminio (Al – S/N: 2.6)
Resultados	
Número de factores	3
Seed Number	17
Selected Base Run	78
Resultados	
r ²	90.05%
Q (robust)	334.5
Q (true)	371.3

La Figura 18 expone la relación entre los valores calculados por el modelo y los observados durante el periodo de monitoreo. La regresión de los datos de esta gráfica presenta un coeficiente de determinación (r²) de 90.05%, lo anterior indica una buena correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores observados en el monitoreo. Esto sugiere que el modelo EPA PMF 5.0 puede ser una herramienta útil para interpretar los datos de PM_{2.5} en la estación Gobernación.

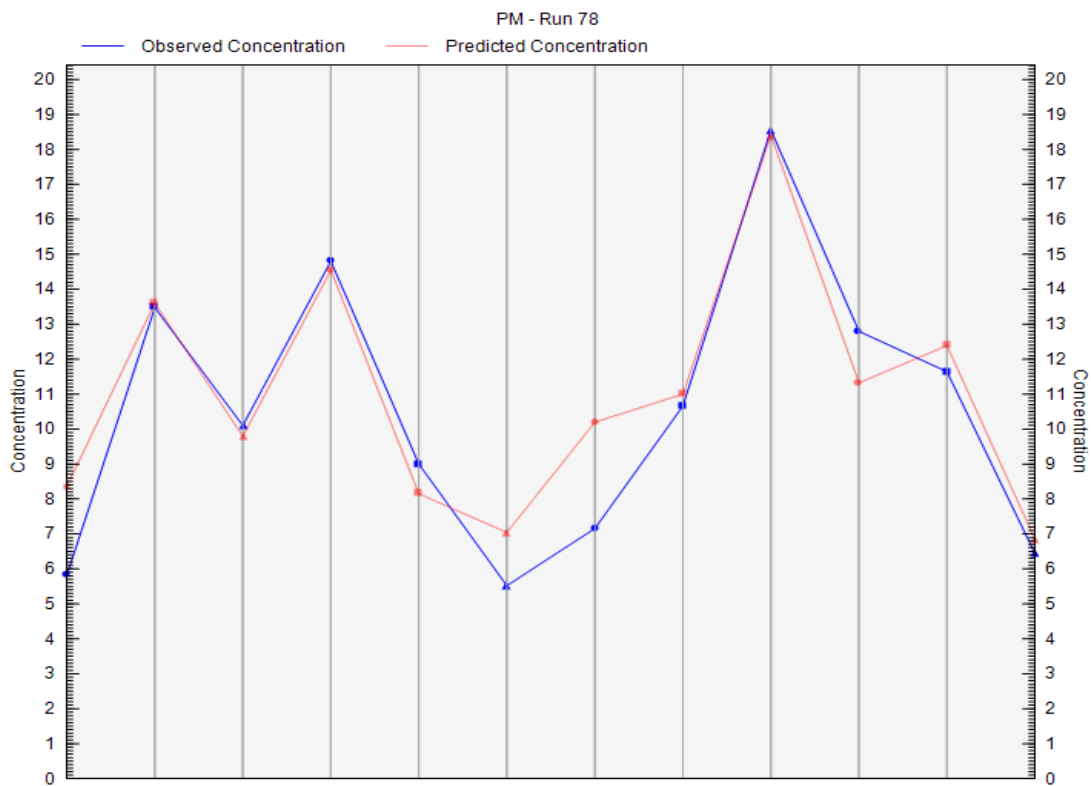


Figura 18. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de $PM_{2.5}$ de la estación Gobernación.

La Figura 19 presenta los perfiles obtenidos por el modelo, mientras que en la Figura 20 se muestra la distribución de las distintas especies en cada uno de los factores y su contribución a la contaminación por $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación.



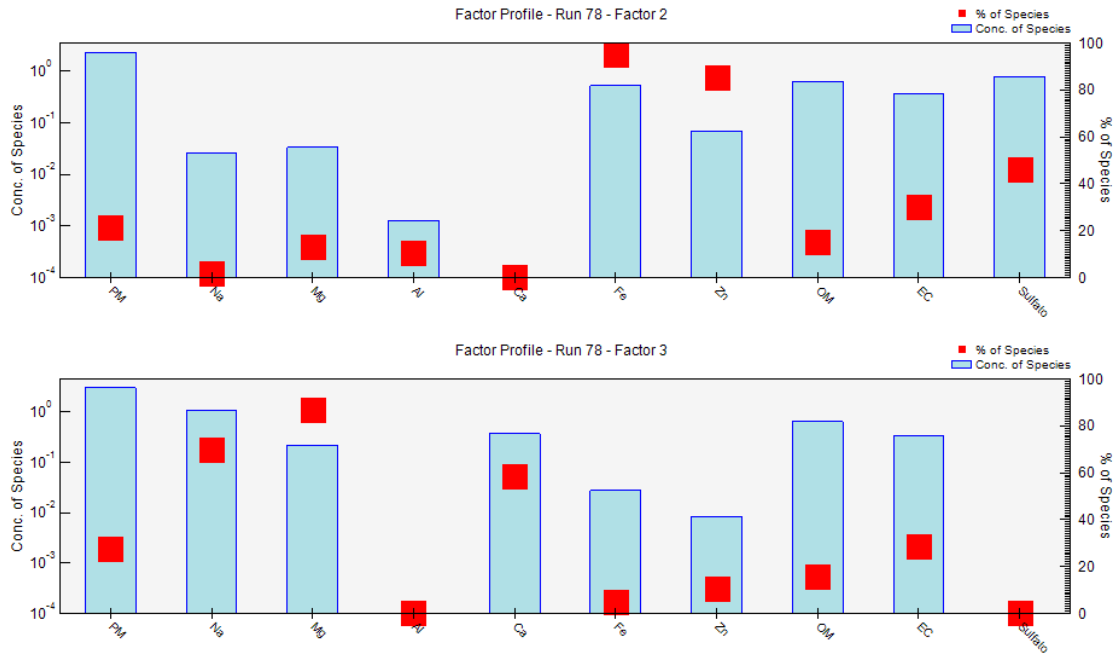
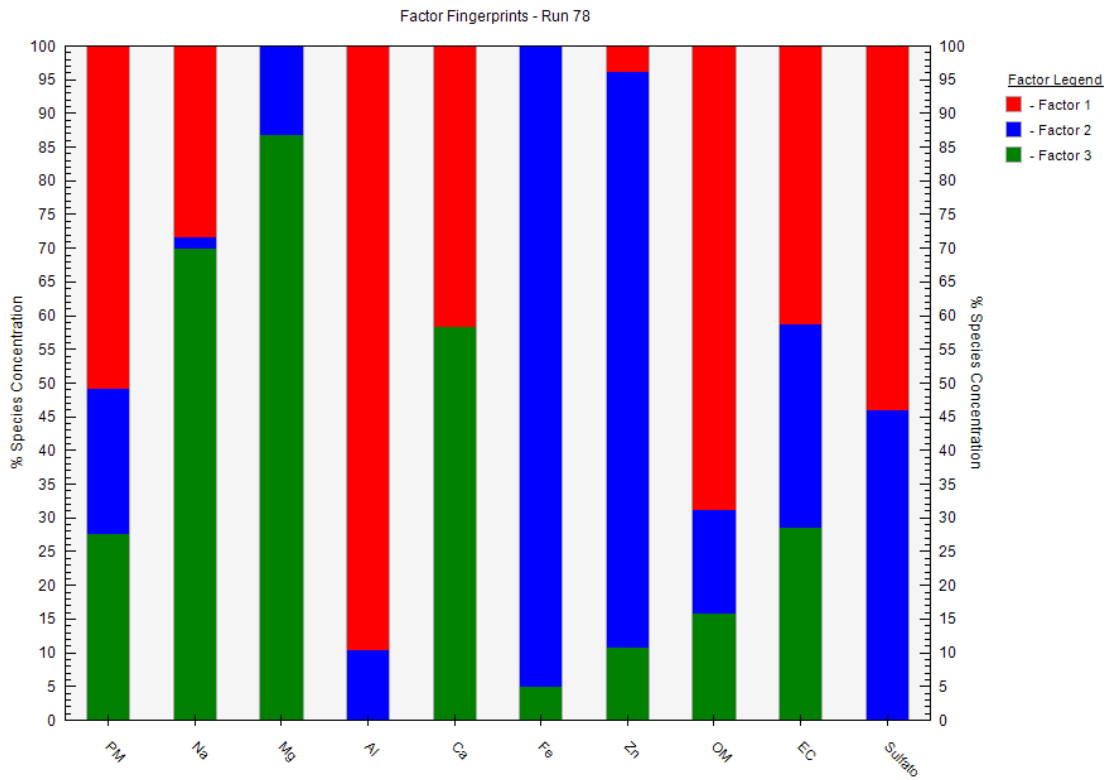
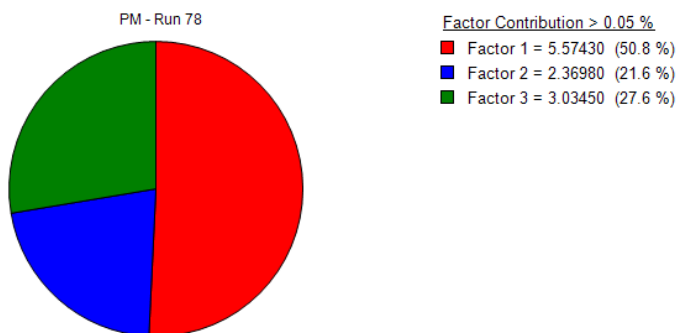


Figura 19. Perfiles de los factores determinados para la estación Gobernación PM_{2.5}.



(a)



(b)

Figura 20. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación.

El factor 1 contribuye con el 50.8% del $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación. Este perfil presenta concentraciones considerables de Na, Ca, OM, EC y SO_4^{2-} (en el orden de $10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$) e incluye Al, OM y SO_4^{2-} en participaciones significativas, es decir, con más del 50% del total de la especie en el factor. La OM, reconocido marcador de las emisiones vehiculares a nivel mundial (Javed & Guo, 2021), se encuentra presente en concentración y participación considerable, por lo que el perfil se relaciona con la quema de combustibles fósiles, siendo el diésel el principal aportante (Aristizábal et al., 2019). Por otro lado, la presencia de más del 50% del total de SO_4^{2-} estaría asociada con el tránsito de vehículos particulares y públicos que utilizan gasolina y diésel como combustibles, así como con las emisiones volcánicas, que también emiten precursores como el SO_2 (De la Cruz Eiriz, 2008; Franco, 2020). Por último, las concentraciones significativas de Al estarían vinculadas al desgaste de partes mecánicas en el tráfico vehicular (Nuñez, 2019). Debido a lo anterior, el perfil se determinó como emisiones vehiculares, de escape y de no escape, estas últimas incluyen el desgaste de neumáticos/frenos, desgaste de vías y el polvo fugitivo derivado de la circulación de vehículos (Javed & Guo, 2021).

El factor 2, que aportó el 21.6%, presenta concentraciones considerables de Fe, OM, EC y SO_4^{2-} ($> 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$); con una participación mayoritaria de Fe y Zn ($> 60\%$ del total de la especie). Debido a estas características el factor se catalogó como emisiones industriales, en línea con la considerable participación de Fe y Zn, ambos definidos como marcadores del desgaste de equipos y motores industriales (Franco, 2020; Javed & Guo, 2021; Kuang et al., 2022). Cabe destacar que en las cercanías a la estación se distinguen al menos dos industrias de bebidas y alimentos, ubicadas a occidente y noroccidente del sitio de interés. De acuerdo con el IE (2017), las industrias de bebidas y alimentos son las principales fuentes de emisión en la ciudad, y el uso de gas natural y carbón en

los procesos productivos de estas industrias podría aportar especies como SO_4^{2-} , EC y OM al factor (Aristizábal et al., 2019).

El factor 3 tuvo una contribución del 27.6%. Este factor se caracterizó por presentar concentraciones significativas de Na, Mg, Ca, OM y EC ($> 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$). Además, agrupó más del 60% del total de Mg, Na, y Ca. Debido a lo anterior, se clasificó como aerosoles secundarios. De acuerdo con Javed & Guo (2021) las concentraciones considerables de Na pueden asociarse a aerosoles inorgánicos secundarios; añade que los aerosoles secundarios ricos en sulfato se formarían por reacciones fotoquímicas (por condensación u oxidación) de gases precursores, que pudieran originarse en diversas actividades antropogénicas como la quema de combustibles fósiles o biomasa y las emisiones vehiculares; así como en fuentes naturales. En este orden de ideas, es importante destacar que en las zonas aledañas a la estación se identifican potenciales fuentes de COVs, que son considerados como los principales precursores de los aerosoles secundarios en ambientes urbanos (Zhang et al., 2021). Los COVs se emiten a la atmósfera a través de diversas actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles, la producción y uso de sustancias químicas y solventes, así como por procesos biológicos (Velasco, 2015).

Estación Gobernación PM_{10}

En la Tabla 24 se resumen los ajustes realizados en la corrida y se presentan los resultados de la modelación de receptores en el EPA PMF 5.0 para el PM_{10} en la estación Gobernación.

Tabla 24. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM_{10} de la estación Gobernación.

Ajustes de la corrida	
Número de muestras	11
Número de especies	11 especies (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Zn, OM, EC, SO_4^{2-}) y la masa total de PM_{10} .
Número de corridas	100
Número de factores corrida	2 a 4
Valor semilla	Aleatorio
Señal S/N	1 especie clasificada como Weak: Aluminio (Al – S/N: 3.38)
Resultados	
Número de factores	3
Seed Number	71
Selected Base Run	30
r^2	91.15%
Q (robust)	739.3
Q (true)	964.9

La Figura 21 muestra la relación entre los valores previstos por el modelo y los observados. Se evidencia una concordancia adecuada entre las concentraciones determinadas por EPA PMF 5.0 y las experimentales ($r^2 = 91.15\%$).

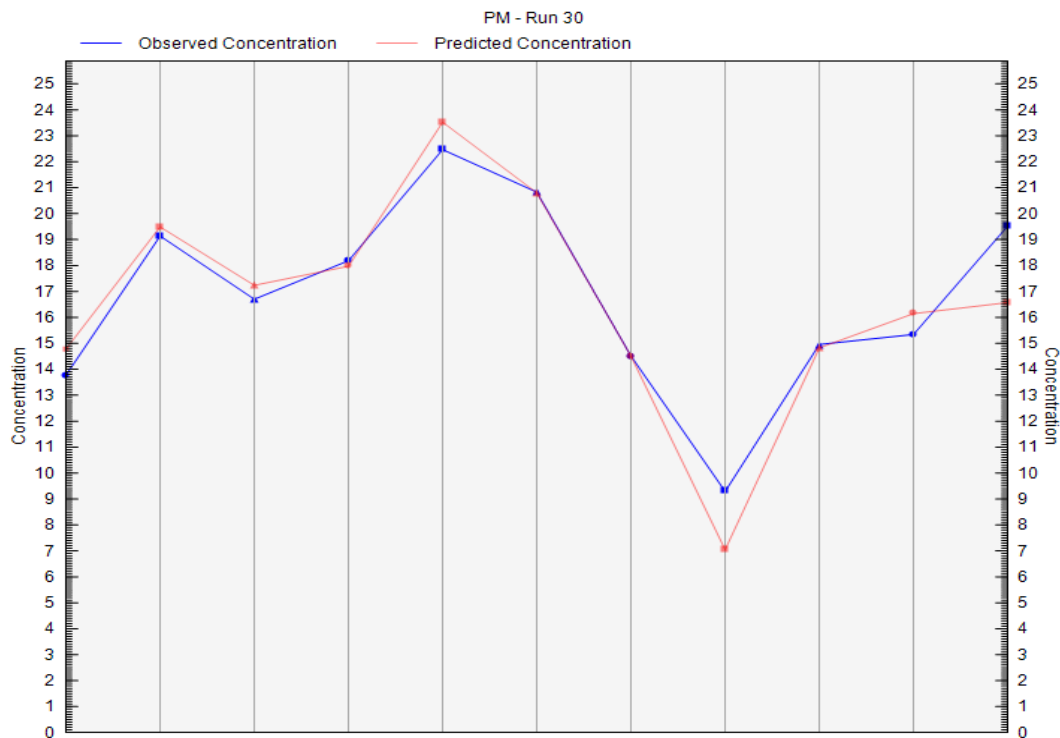
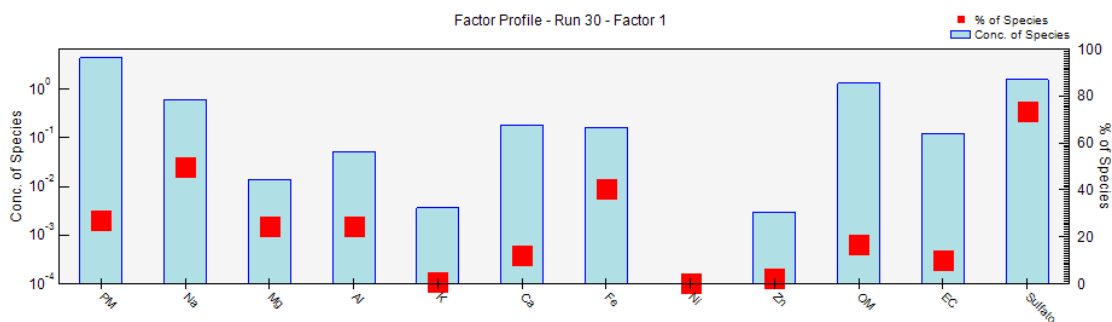


Figura 21. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM_{10} de la estación Gobernación.

En la Figura 22 se presentan los perfiles obtenidos por el modelo. Asimismo, en la Figura 23 se expone la distribución de las diferentes especies en cada uno de los factores y el aporte de cada factor a la contaminación por PM_{10} en la estación Gobernación.



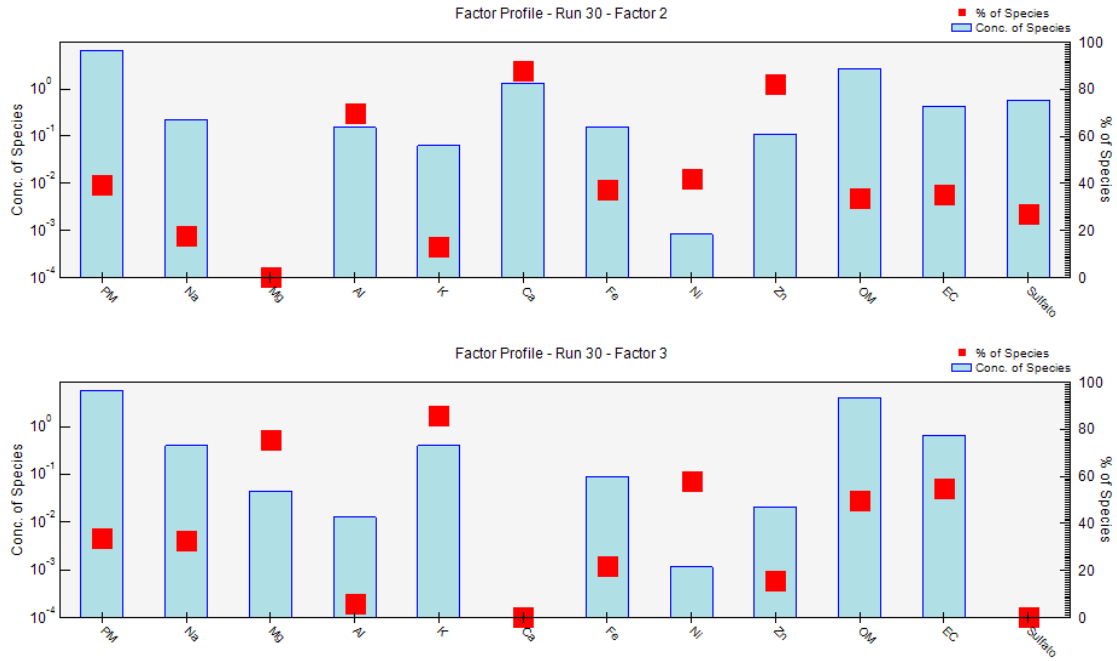
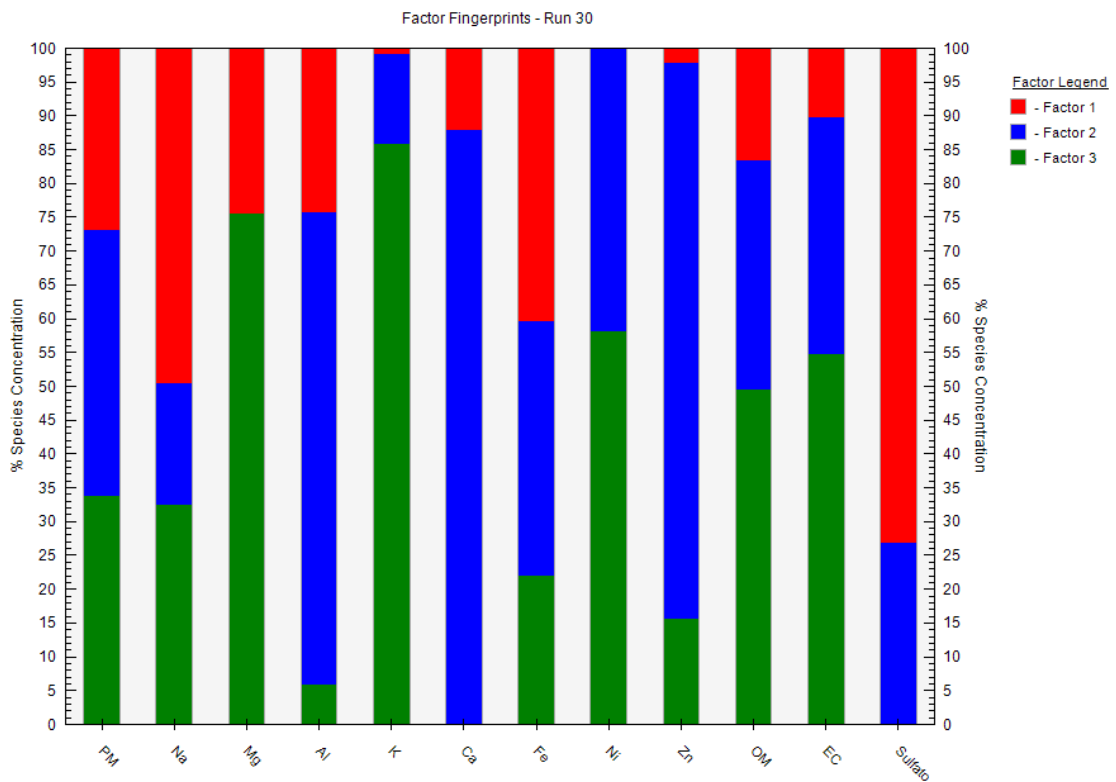
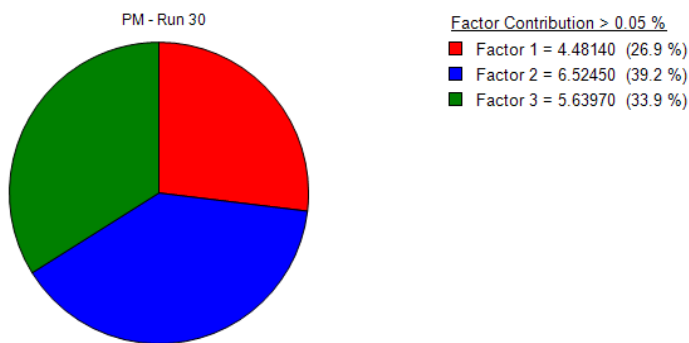


Figura 22. Perfiles de los factores determinados para la estación Gobernación PM₁₀.



(a)



(b)

Figura 23. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de PM_{10} en la estación Gobernación.

En el factor 1, el cual aportó el 26.9% del total del PM_{10} en la estación Gobernación, se observaron concentraciones predominantes de Na, Ca, Fe, OM, EC y SO_4^{2-} . Cerca del 70% de SO_4^{2-} de todas las muestras fue asociado a este perfil. Debido a lo anterior, el factor se designó como aerosoles secundarios, los cuales se generarían a partir de precursores emitidos por diferentes fuentes, entre las que destacaría el tráfico vehicular, principalmente de vehículos particulares y buses que utilizan combustibles que emiten precursores como el SO_2 , tal es el caso de la gasolina y diésel (Xu et al., 2023), o desde fuentes naturales como el Volcán Nevado del Ruiz (Velasco, 2015). Los metales observados en el factor podrían ser la contribución de la fuente miscelánea, que puede incluir la emisión industrial y el polvo fugitivo, en menores proporciones.

El factor 2 contribuyó con el 39.2% y se caracterizó por presentar concentraciones predominantes de Na, Al, Ca, Fe, Zn, OM, EC y SO_4^{2-} . Aproximadamente el 85% de Ca, 80% de Zn y el 70% de Al del total de las muestras se asociaron a este factor. El perfil fue catalogado como fuentes industriales debido la alta participación de Zn, Al y Ca. Según Franco (2020) industrias del acero como fundición y soldadura emiten mayoritariamente elementos como Fe y el Zn, aunque añade estos también podrían originarse por el desgaste de motores. En su investigación Jiang et al. (2018) afirman que metales como Zn son emitidos en industrias metalúrgicas y procesos de soldadura. En este orden de ideas, se debe especificar que en las inmediaciones de la estación se ubican algunos talleres mecánicos al noroccidente de la estación, los cuales podrían ser responsables de las emisiones de Zn – que algunos estudios previos vinculan con el uso aceites lubricantes de motores debido a sus propiedades antioxidantes – y a industrias metalúrgicas (Jain et al., 2020; Javed & Guo, 2021).

En este contexto, si bien en las inmediaciones de la estación Gobernación no se presentan industrias relacionadas, estos talleres metalmecánicos de "pequeña escala" podrían generar emisiones que llegan a ser detectadas en este tipo de experimentos. Estos resultados son similares a los del estudio de Velasco (2015) en el que presencia de estos elementos trazas en el PM₁₀ se relacionaron a emisiones de procesos que se presentan en mínima escala en los alrededores de la estación, entre los que se incluyeron horno de temple, temple revenido de piezas metálicas en aceites y hornos de aplicación de pintura.

El Factor 3 explicó el 33.9% del total del PM₁₀ en la estación Gobernación. Este factor presenta concentraciones considerables de especies como Na, K, OM y EC. Adicionalmente, más del 50% del Na, K, OM y EC se encuentran asociados a este factor. El perfil se identificó como emisiones vehiculares, sustentado en los hallazgos de Javed & Guo (2021) quienes encontraron que los perfiles de escape de vehículos tienen abundancia de EC, OC. Tanto los vehículos diésel como los de gasolina generan grandes cantidades de compuestos carbonosos, pero las proporciones de OC a EC en el perfil de emisiones generalmente sobresalen (Herrera et al., 2013). Estos resultados también los reportó Miller et al. (2019) quienes añadieron que el EC está fuertemente correlacionado con la combustión de diésel. Así mismo, Police et al. (2016) relacionaron al K como un elemento característico de la combustión de biodiesel y biomasa que puede ser de los autobuses que funcionan con biodiesel en toda la ciudad (Miller et al., 2019; Park et al., 2022). Por lo anterior el factor se definió como emisiones vehiculares, incluyendo las emisiones de escape y no escape.

Estación Liceo PM₁₀

La Tabla 25 presenta un resumen de los ajustes de la corrida y los resultados obtenidos de la modelación de receptores en el EPA PMF 5.0 para el PM₁₀ en la estación Liceo.

Tabla 25. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM₁₀ de la estación Liceo.

Ajustes de la corrida	
Número de muestras	19
Número de especies	8 especies (Na, Al, Ca, Fe, OM, EC, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻) y la masa total de PM ₁₀
Número de corridas	100
Número de factores corrida	2 a 4
Valor semilla	Aleatorio
Señal S/N	1 especie clasificada como Weak: Aluminio (Al – S/N: 1.9), Sodio (Na – S/N: 2.4), Calcio (Ca – S/N: 2.6)
Ajustes de la corrida	

Número de factores	2
Resultados	
Seed Number	32
Selected Base Run	9
r^2	89.10%
Q (robust)	236.3
Q (true)	236.8

La Figura 24 muestra la relación entre concentraciones determinadas por EPA PMF 5.0 y las experimentales evidenciándose una aproximación considerable ($r^2 = 89.1\%$).

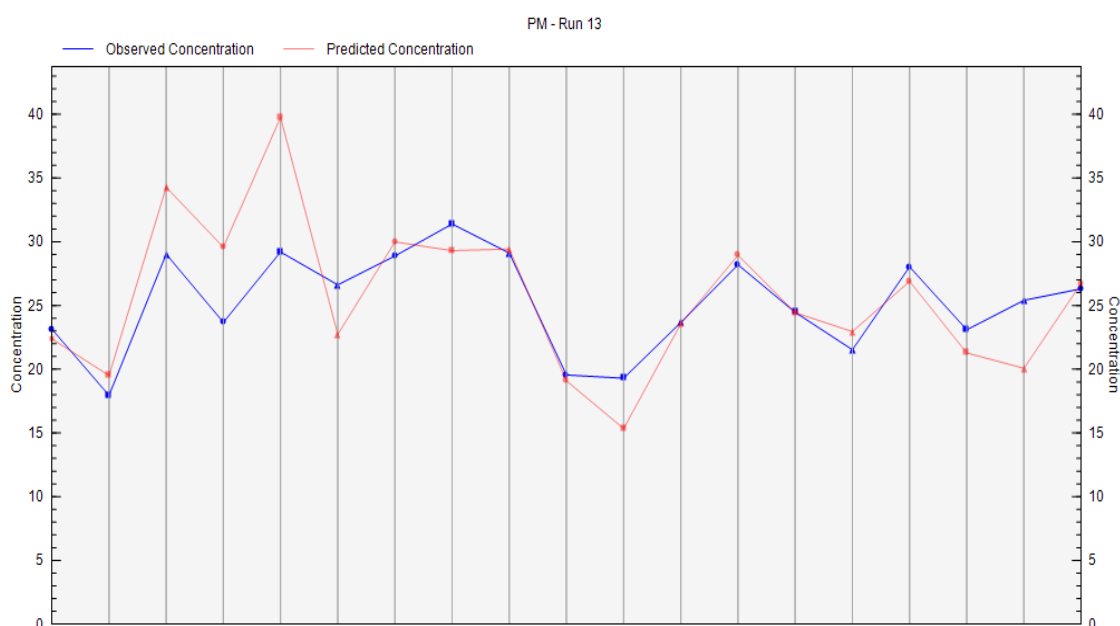


Figura 24. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM_{10} de la estación Liceo.

En la Figura 25 se presentan los perfiles obtenidos por el modelo. A su vez, en la Figura 26 se expone la participación de las diferentes especies en cada uno de los factores determinados y la contribución de cada uno de los factores a la contaminación por PM_{10} en la estación Liceo.

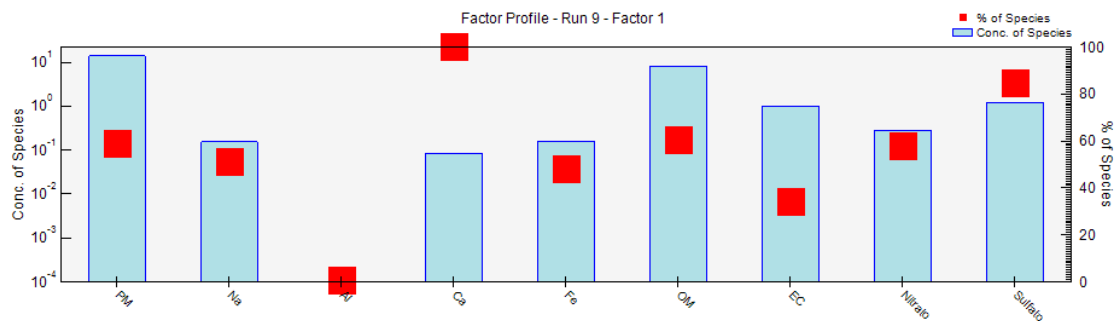
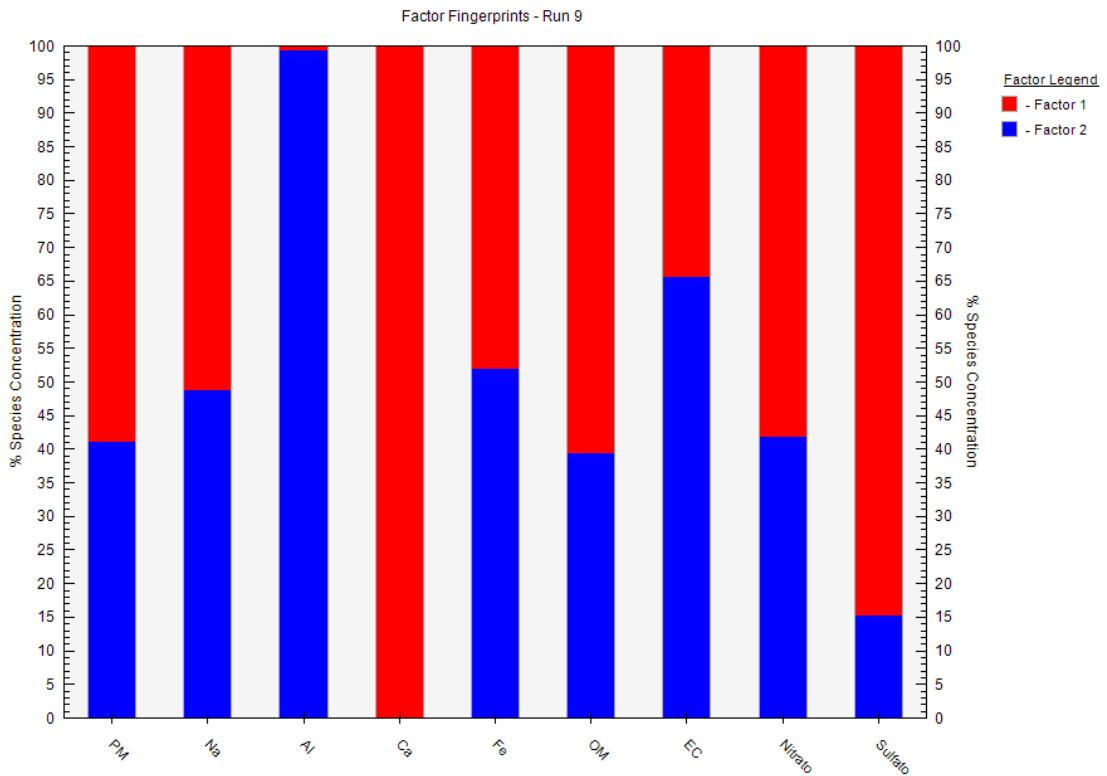
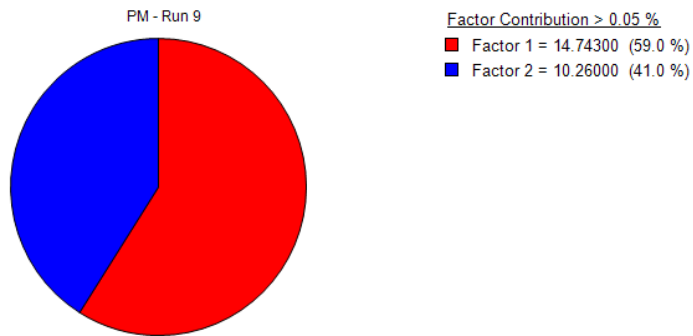




Figura 25. Perfiles de los factores determinados para la estación Liceo PM₁₀.



(a)



(b)

Figura 26. Resultados a) Factor fingerprints y b) Contribución por perfiles a la concentración de PM₁₀ en la estación Liceo.

El Factor 1 fue responsable de 59.0% del PM_{10} en la estación Liceo. En el perfil se identificaron concentraciones significativas de Na, Fe, OM, EC, NO_3^- y SO_4^{2-} . Además, una participación mayoritaria de Na, Ca, OM, NO_3^- y SO_4^{2-} . Se identificó al factor como emisiones vehiculares de escape y no escape, ya que representó la mayoría de las concentraciones de OM, NO_3^- y SO_4^{2-} . Diversos estudios previos coinciden en que la OM es un marcador de emisiones de escape de vehículos (Javed & Guo, 2021); por lo que su presencia en el perfil en concentración y participación significativas se relaciona especialmente con la quema de combustibles fósiles, siendo el diésel el principal aportante (Aristizábal et al., 2019). Por otro lado, el Na ha sido vinculado en reiteradas ocasiones con el uso de motores, la combustión de gasolina, el desgaste de pastillas de frenos, el desgaste de pavimento y el polvo fugitivo (Franco, 2020; Nuñez, 2019; Velasco, 2015). En cuanto al NO_3^- y SO_4^{2-} , referencias como Li et al., (2016) indica que estos iones se forman principalmente a partir de reacciones de oxidación de precursores (SO_2 y NO_x) que se emiten por los escapes de los vehículos, la combustión de carbón y la quema de biomasa.

El resultado es consistente con el contexto del área de influencia de la estación, que se caracteriza por un alto tráfico vehicular y el uso de combustibles fósiles, como gasolina y diésel, los cuales están asociados a la formación de especies como el SO_4^{2-} . Además, en las inmediaciones de la estación existen varios paraderos de transporte público y la topografía del terreno es accidentada, lo que puede favorecer el desgaste de llantas y partes, y la resuspension del polvo de vías, tal como ha sido identificado previamente en la misma estación (Velasco, 2015). Con respecto a las emisiones de no escape, importante destacar que en la zona de interés no existen calles sin pavimentar ni suelos sin vegetación que puedan aportar material geológico, lo sugiere que el polvo de resuspendido y el desgaste de partes y vías son las principales fuentes de estas emisiones.

Debido a sus características, este factor podría categorizarse como mixto, ya que el contenido de OM, EC y SO_4^{2-} podría provenir de coemisiones de precursores de aerosoles secundarios (Kuang et al., 2022) u otras fuentes no resueltas como la planta de incineración de residuos ubicada en al norte de la estación, teniendo en cuenta que los vientos en la estación provinieron predominantes del norte y el noroccidente durante las fechas de las muestras analizadas.

En cuanto al factor 2, que explicó el 41.0%, se observaron concentraciones significativas de Na, Fe, OM, EC, NO_3^- y SO_4^{2-} ; así como una participación considerable de Al, Fe y EC. El factor se relacionó como emisiones industriales, sustentado en estudios previos como el de Nuñez (2019) en donde se indica que el Fe se asocia con el desgaste de partes mecánicas. Asimismo, la investigación

de Jain et al. (2020) infiere que metales pesados como Zn podrían provenir de diversas industrias de pequeña a mediana escala e industrias de procesamiento de metales. Por otro lado, la combinación de EC y metales pesados como Mn, Pb y Zn son trazadores de la industria siderúrgica/metalúrgicas y la combustión de carbón (Park et al., 2022).

Al analizar el contexto de la zona en donde se ubica la estación Liceo, se identifican algunas fuentes fijas cercanas, como una planta de manufactura de alimentos y algunos talleres de mecánica al noroccidente. Por lo tanto, el factor estaría relacionado principalmente con estos talleres, que, aunque son de “pequeña escala” se reflejarían en los resultados.

Estación Milán PM₁₀

La Tabla 26 presenta un resumen de los ajustes de la corrida y los resultados obtenidos de la modelación de receptores en el EPA PMF 5.0 para el PM₁₀ en la estación Milán.

Tabla 26. Resumen corrida EPA PMF 5.0 para PM₁₀ de la estación Milán.

Ajustes de la corrida	
Número de muestras	15
Número de especies	11 especies (Na, Mg, Al, Ca, Fe, Cu, Zn, OM, EC, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻) y la masa total de PM ₁₀
Número de corridas	100
Número de factores corrida	2 a 4
Valor semilla	Aleatorio
Señal S/N	1 especie clasificada como Weak: Aluminio (Al – S/N: 1.9)
Resultados	
Número de factores	2
Resultados	
Seed Number	39
Selected Base Run	44
r ²	47.13%
Q (robust)	725.9
Q (true)	1067.1

La Figura 27 muestra la relación entre los valores previstos por el modelo y los observados. Se identifica un reducido acercamiento entre las concentraciones experimentales y los datos estimados por el modelo (47.13%), es decir, EPA PMF 5.0 no logra aproximarse adecuadamente a la interpretación de la información obtenida en la estación. Este hecho puede explicarse por la gran dispersión en la concentración de PM₁₀ de Milán que a su vez estaría relacionado con la presencia

de fuentes intermitentes en la zona de influencia directa de la estación, tal como se observó en la Figura 8.

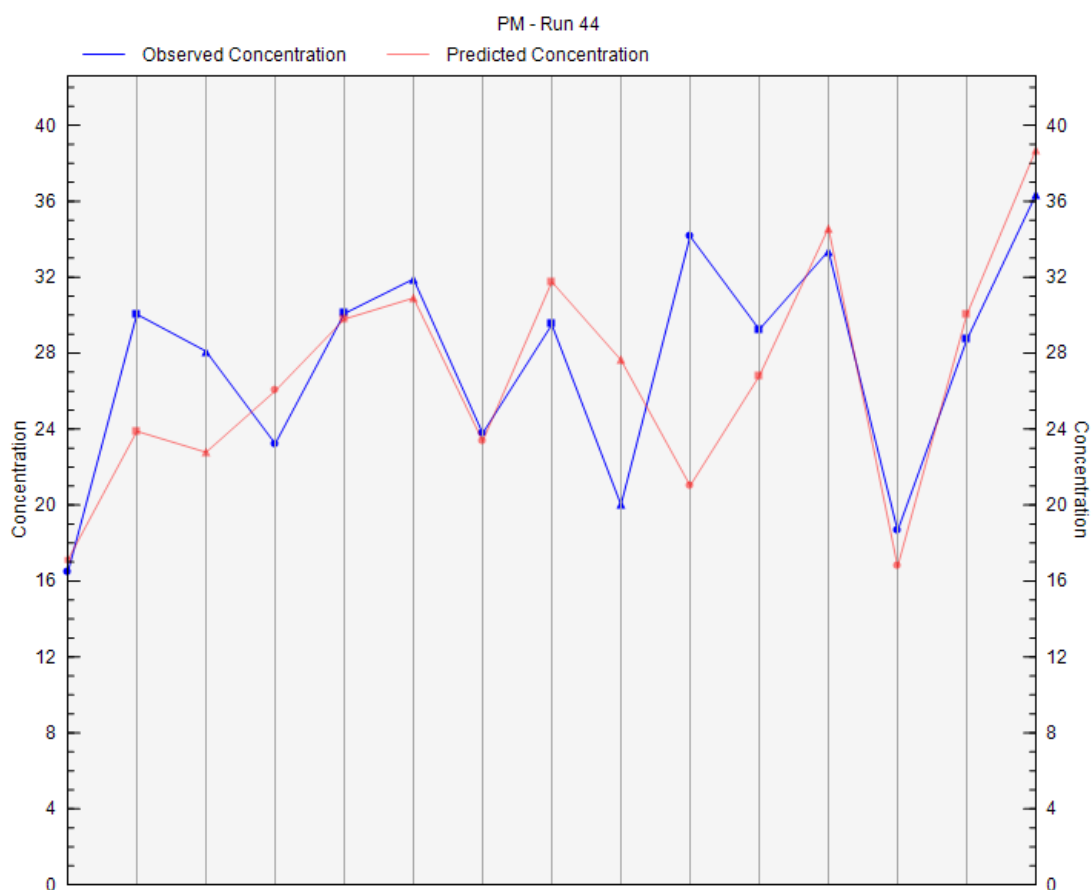
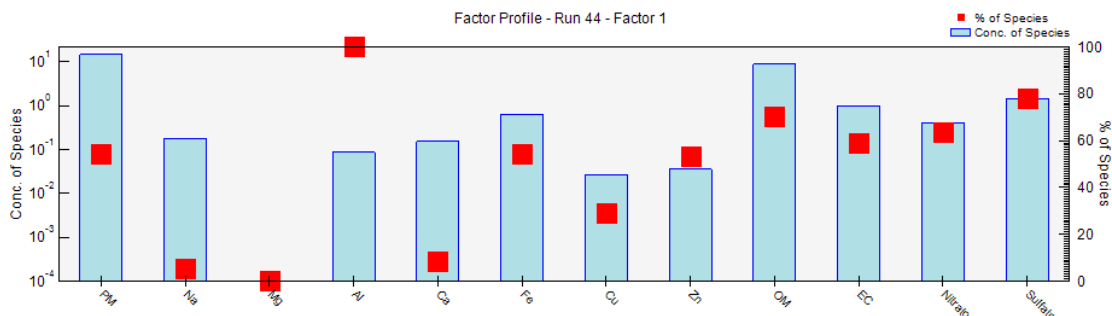


Figura 27. Relación de valores observados/previstos respecto a la serie de tiempo de PM_{10} de la estación Milán.

La Figura 28 presenta la distribución de las especies en los factores y la contribución de cada factor a la contaminación local determinada en la estación Milán. Por otro lado, la Figura 29 presenta los perfiles obtenidos por el modelo.



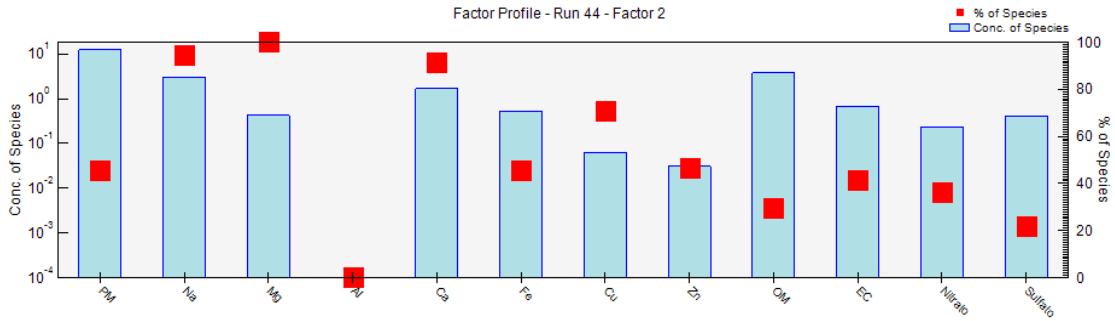
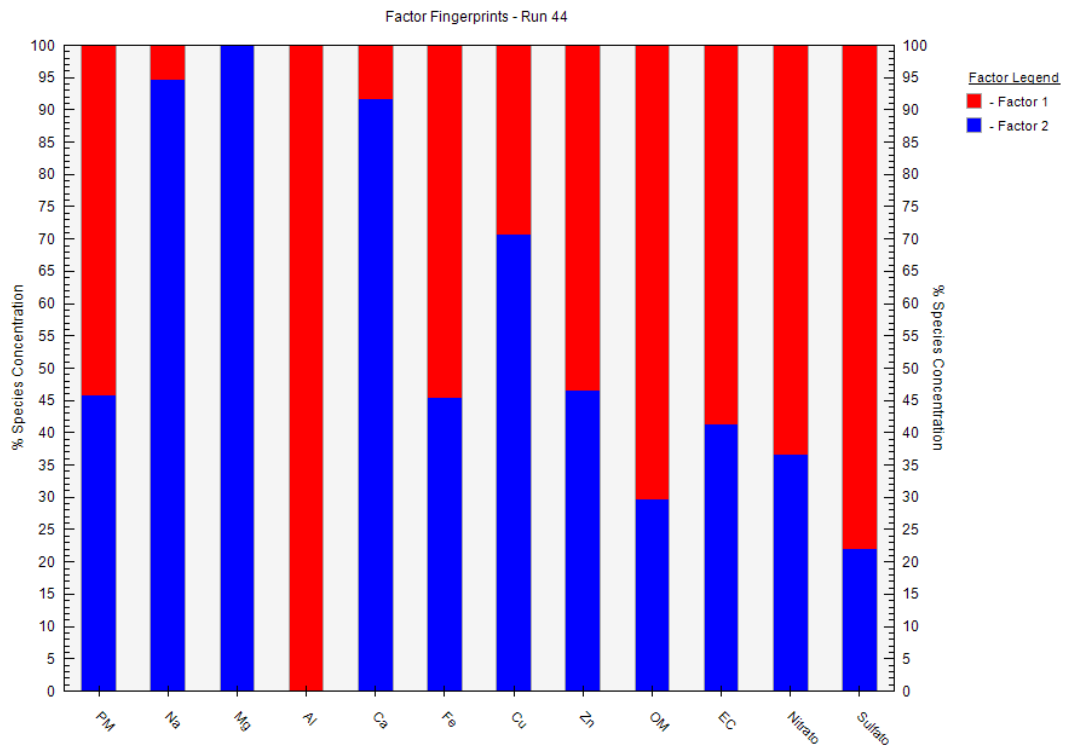
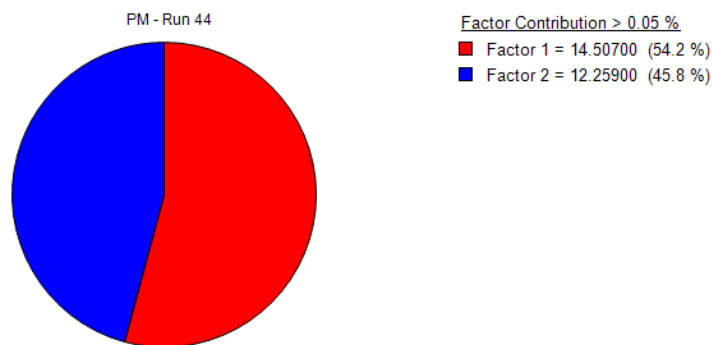


Figura 28. Perfiles de los factores determinados para la estación Milán PM₁₀.



(a)



(b)

Figura 29. Resultados a) Factor fingerprints y (b) Contribución por perfiles a la concentración de PM₁₀ en la estación Milán.

El Factor 1 explicó el 54.2% de la concentración en aire ambiente del PM₁₀ en la estación Milán. Este factor se caracteriza por concentraciones altas de OM, EC, NO₃⁻, SO₄²⁻ y Fe; así como por la participación considerable de especies como Al, Fe, Zn, OM, EC, NO₃⁻ y SO₄²⁻, por lo que se identificó como emisiones de industrias de fundición. Esta conclusión está respaldada por estudios previos como el de Police et al. (2016) el cual ha señalado al Zn como típico para fuentes de combustión de carbón vinculadas con la industria; también por el de Franco (2020) quien señala que el Fe se asocia con la industria de fundición, soldadura e industrias de acero, teniendo en cuenta que la especie es uno de los constituyentes principales de la aleación junto al carbono. Javed & Guo (2021) añaden que la OM derivada de esta actividad es absorbida en las partículas. Los resultados son coherentes con el contexto de la estación de Milán, donde existe un importante sector, en el cual las actividades de combustión son una fuente significativa de emisiones dentro del proceso productivo (Aristizábal et al., 2019).

El Factor 2 contribuyó con el 45.8%. Se observaron altas concentraciones de Na, Mg, Ca, Fe, OM, EC y NO₃⁻ y SO₄²⁻; así como aportes significativos de Na, Mg, Ca y Cu. La presencia de algunos metales como Fe, Cu, Na, Mn con emisiones vehiculares (Javed & Guo, 2021). Asimismo, elementos como Fe, Zn, Sn, Ni y Sb se relacionan con el desgaste de frenos y neumáticos, como fuente principal de emisiones elementales urbanas de vehículos no relacionados con el escape (Wiseman et al., 2021). Las cargas altas de Mg y Ca se han encontrado en el polvo de construcción (Crilley et al., 2017), mientras que los elementos Fe, Ca y Mg son abundantes en el polvo del suelo (Cesari et al., 2018). Además, el aporte considerable de Cu y NO₃⁻ ha sido vinculado con el polvo de la carretera resuspendido (Javed & Guo, 2021). Debido a lo anterior, el factor fue catalogado como emisiones vehiculares, que agrupa a las emisiones por polvo fugitivo derivadas del tráfico vehicular. El contenido de SO₄²⁻ en el factor podría sugerir que se trata de un mixto, con coemisiones de aerosoles secundarios (Kuang et al., 2022) u otras fuentes no resueltas, los autores consultados sugieren que dicha especie tiene una formación principalmente secundaria, derivadas de reacciones de oxidación de precursores como el SO₂, los cuales pueden originarse en distintas fuentes.

Los resultados son correspondientes a las observaciones de las inmediaciones de la estación, la cual destaca por la alta actividad industrial y el tráfico vehicular pesado. Según el IE (2017) la estación Milán se encuentra influenciada por tráfico de buses y camiones de carga que emplean diésel como combustible y que son responsables 56% (351.2 ton/año) y 24% (151.9 ton/año) de las emisiones totales de PM₁₀, respectivamente. Estas cifras resaltan la importancia de tomar medidas para reducir

las emisiones derivadas del transporte en la zona, con el objetivo de mejorar la calidad del aire en la ciudad.

Resumen modelación de receptores en Manizales

Con base en los resultados obtenidos, en la Tabla 27 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de la modelación de receptores en la ciudad de Manizales.

Tabla 27. Resumen de resultados de la modelación de receptores en Manizales.

Estación - Contaminante	Factor	Elementos de mayor concentración	Elementos de mayor participación	Fuente de PM probable según resultados por factor	% Contribución al PM
Gobernación – PM _{2.5}	Factor 1	Na, Ca, OM, EC y SO ₄ ²⁻	OM, Al, y SO ₄ ²⁻	Emisiones vehiculares	50.8%
	Factor 2	Fe, OM, EC, y SO ₄ ²⁻	Fe y Zn	Emisiones industriales: Bebidas y alimentos	21.6%
	Factor 3	Na, Mg, Ca, OM y EC.	Mg, Na y Ca	Aerosoles secundarios	27.6%
Gobernación – PM ₁₀	Factor 1	Na, Ca, Fe, OM, EC y SO ₄ ²⁻	Na y SO ₄ ²⁻	Aerosoles secundarios	26.9%
	Factor 2	Na, Al, Ca, Fe, Zn, OM, EC y SO ₄ ²⁻	Al, Ca, y Zn	Emisiones industriales: Bebidas y alimentos	39.2%
	Factor 3	Na, K, OM y EC	Na, K, OM y EC	Emisiones vehiculares	33.9%
Liceo – PM ₁₀	Factor 1	Na, Fe, OM, EC, NO ₃ y SO ₄ ²⁻	Na, Ca, OM, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻	Emisiones vehiculares y aerosoles secundarios	59.0%
	Factor 2	Na, Fe, OM, EC, NO ₃ y SO ₄ ²⁻	Al, Fe y EC	Emisiones industriales: Bebidas y alimentos, microindustria metalmeccánica	41.0%
Milán – PM ₁₀	Factor 1	Na, Ca, Fe, OM, EC, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻	Al, Fe, Zn, OM, EC, NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻	Emisiones industriales: Fundición y metalmeccánica	54.2%
	Factor 2	Na, Mg, Ca, Fe, OM, EC y NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻	Na, Mg, Ca y Cu	Emisiones vehiculares y aerosoles secundarios	45.8%

Fuente: Elaboración propia.

En el estudio actual, se ejecutaron separados cada uno de los 4 conjuntos de datos de PM_{2.5} y PM₁₀ en el modelo PMF. Los factores, de 2 a 3, se evaluaron varias veces para obtener la solución óptima de factores mediante la inspección de los valores Q contra el número de factores. En el caso de cada ejecución base, la bondad y consistencia de las soluciones resultantes se evaluaron analizando los

valores Q, los residuos escalados, los coeficientes de correlación y r^2 de los valores medidos frente a los previstos.

En términos generales, el modelo PMF mostró una excelente correlación r^2 entre las concentraciones medidas frente a las previstas ($r^2 > 0.471$) para PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Ciani, 2016). La incertidumbre de las soluciones PMF se analizó mediante el análisis de Displacement Method. Se seleccionaron 3 factores para $PM_{2.5}$ y PM_{10} de la estación Gobernación y 2 factores para el PM_{10} de las estaciones Liceo y Milán, que proporcionaron los perfiles de fuentes realistas, significativas e interpretables. Las soluciones del PMF con un mayor número de factores exhibieron perfiles de fuentes poco realistas, y con menos factores dieron fuentes mixtas. De acuerdo con los resultados de la modelación en el PMF los aerosoles secundarios, las emisiones vehiculares y las emisiones industriales, comunes a todas las estaciones de interés.

En la estación Gobernación se identificaron 3 factores como principales contribuyentes a PM_{10} y $PM_{2.5}$. Para el $PM_{2.5}$ recolectado en la estación Gobernación se atribuyen como fuentes principales, estas fueron: emisiones vehiculares representando el 50.8% de la concentración de $PM_{2.5}$, emisiones industriales: Bebidas y alimentos con un aporte del 21.6% y aerosoles secundarios con un 27.6% de la concentración obtenida. En cuanto a la fracción PM_{10} de la estación Gobernación, se identificaron como fuentes principales a los aerosoles secundarios con una contribución del 26.9%, emisiones industriales de bebidas y alimentos con un aporte del 39.2% y las emisiones vehiculares con una participación del 33.9%. En el PM_{10} recolectado en la estación Liceo se vincularon como las dos fuentes principales: emisiones vehiculares y aerosoles secundarios con una contribución del 59% y a emisiones industriales: bebidas y alimentos, microindustria metalmecánica con una participación del 41.0%. En torno al PM_{10} recolectado en la estación Milán se identificaron a las emisiones industriales provenientes de fundición y metalmecánica; y las emisiones vehiculares y aerosoles secundarios como fuentes principales, con contribuciones del 54.2% y 45.8%, respectivamente.

Se determina que las fuentes de mayor participación en las estaciones fueron: emisiones vehiculares para el $PM_{2.5}$ en Gobernación (50.8%) y el PM_{10} en Liceo (59.0%), emisiones industriales para el PM_{10} en Gobernación (39.2%) y Milán (54.2%). En términos generales, los resultados de la modelación son consistentes con las especificidades de las áreas en donde se sitúan las estaciones evaluadas, en las cuales destacan el alto tráfico vehicular (Gobernación y Liceo) y alto desarrollo industrial (Milán). En torno al análisis de resultados es válido resaltar que fue fundamental el

conocimiento previo de las áreas circundantes a las estaciones de interés, ya que en la investigación no se desarrollaron perfiles de caracterización de fuentes.

En el análisis de resultados se identificaron algunos elementos trazadores para la contaminación específica de Manizales. La OM y el EC fueron los marcadores de múltiples fuentes, como el escape de vehículos, la combustión de carbón, la quema de biomasa y la industria (Murillo et al., 2013; Miller et al., 2019; Park et al., 2022). Los elementos de la corteza terrestre, como el Al, Ca, Na, Mg y Fe, han sido identificados como trazadores de emisiones vehiculares que no provienen del tubo de escape, que incluyen emisiones de polvo de vías, desgaste de llantas y partes, polvo de suelo/carretera y suelo de transporte a larga distancia (Dong et al., 2023; Jain et al., 2020; Park et al., 2022). Las emisiones de combustión de vehículos diésel están asociadas con los elementos Mg y Ca (Jain et al., 2020). El NO_3^- y SO_4^{2-} se destacaron como marcadores de aerosoles secundarios (Park et al., 2022). El Fe, Mn y Zn se pueden emplear como trazadores de industrias metalúrgicas y de procesamiento/producción de metales (Miller et al., 2019). El Cu y Zn pueden originarse a partir de la abrasión de neumáticos, forros de freno, lubricantes y corrosión de partes vehiculares, así como del desgaste de partes del motor (Police et al., 2016). El K es un indicador de la quema de biomasa (Camilleri et al., 2022). El Zn y Mn son marcadores de desgaste de frenos y neumáticos, así como de las emisiones de motores de dos tiempos, donde el Zn se emplea como aditivo de combustible, mientras que las emisiones de camiones diésel de servicio pesado utilizan Mn como aditivo de combustible (Park et al., 2022).

Al comparar con los hallazgos de Velasco (2015), se observa que la estación Liceo muestra resultados distintos. Según su investigación, el principal aporte en dicha estación está relacionado con material geológico y polvo resuspendido, con una contribución del 54.3%, seguido de aerosoles secundarios con una participación del 40.2%, y finalmente con un factor de vehículos e industria que aporta el 5.5%. En este trabajo, por otro lado, se considera que los aerosoles secundarios son una fuente mixta incluidas en el factor las emisiones vehiculares. Por otro lado, el factor material geológico y polvo resuspendido que menciona Velasco (2015), también estaría incluido en el perfil denominado en la presente investigación como emisiones vehiculares, ya que estas agrupan emisiones de escape y no escape, en donde se incluye el polvo fugitivo, así, la fuente se tiene en cuenta, pero no como un factor individual.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

Este estudio caracterizó la composición química e identificó las contribuciones de fuentes potenciales de $PM_{2.5}$ y PM_{10} en Manizales. En el periodo comprendido entre diciembre del 2018 y junio del 2019 se recolectaron 83 muestras en filtro de cuarzo de concentración en aire ambiente de PM_{10} y $PM_{2.5}$, en las estaciones de monitoreo Gobernación, Liceo y Milán del SVCA de Manizales, utilizando impactadores Hi-Vol y Low-Vol. Los filtros obtenidos fueron analizados en convenio con la Universidad de Costa Rica para obtener una caracterización química que constó de la determinación de la concentración de metales (Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb) por espectrometría masas por plasma acoplado inductivamente; iones (fluoruro, cloruro, nitrato, sulfato) mediante cromatografía iónica; carbono orgánico (OC) y elemental (EC) a través de método NIOSH. Las contribuciones de la fuente a las partículas finas y gruesas se investigaron mediante análisis de cierre de masa, análisis de componentes principales y el modelo receptor PMF.

De esta manera, el trabajo abarcó: (1) Identificación de los componentes principales de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones estudiadas; (2) Determinación de la contribución porcentual de las principales fuentes de emisión de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de monitoreo estudiadas; (3) Generación de información que pueda servir de insumo en la generación de políticas de control y prevención de la contaminación atmosférica por material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) en la ciudad.

En el periodo de muestreo las concentraciones de PM presentaron valores promedio de $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la estación Liceo (PM_{10}), $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Milán (PM_{10}) y $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Gobernación por PM_{10} . En el $PM_{2.5}$ en Gobernación el promedio registrado fue de $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones de PM_{10} fueron mayores en estaciones como Milán y Liceo en comparación con Gobernación se relaciona con la influencia del tráfico vehicular y la actividad industrial. Cabe mencionar que las

concentraciones de PM no superaron los límites máximos diarios normativos para PM₁₀ (75 µg/m³) y PM_{2.5} (37 µg/m³) definidos para Colombia por la Resolución 2254 de 2017.

El modelo de recomposición másica más pertinente para la ciudad de Manizales es el desarrollado por Chow et al. 1994b de los Ángeles California, con este se retuvieron 57 muestras procesadas y validadas, empleando un rango de recuperación del 60 al 120%. El porcentaje de muestras retenidas fue de 71.25%. Como parte de las futuras líneas de trabajo, se podría evaluar el desarrollo de modelos de reconstrucción específicos para la ciudad, que consideren las características geológicas del suelo y otros factores. Esto podría contribuir a mejorar el porcentaje de muestras retenidas tras aplicar la RM.

El balance de masa indicó que en el PM_{2.5} recolectado en la estación Gobernación, la categoría con la mayor participación fue OM (33.0%), seguida de minerales (30.1%), iones (21.7%), EC (9.9%), otros (4.7%) y trazas (0.6%). En el PM₁₀ recolectado en la misma estación, el componente con la mayor contribución fue OM (34.4%), seguido de iones (23.0%), minerales (21.0%), otros (14.0%), EC (5.6%) y trazas (1.9%). Es importante destacar que, para la misma estación, el aporte del componente trazas fue notablemente menor en el PM_{2.5}, esta situación podría indicar que la fuente relacionada a las especies de la categoría tiene una influencia mayor en la fracción fina. Por otro lado, la participación más alta entre las estaciones del componente cristal se presentó en el PM_{2.5} de Gobernación.

En el PM₁₀ recolectado en la estación Liceo, las participaciones de los componentes en orden descendente fueron: OM (47.2%), otros (25.8%), EC (13.2%), iones (9.1%), minerales (4.2%), y trazas (0.4%). La estación Liceo registró las participaciones más altas de los componentes OM y EC entre todas las estaciones; esto se relaciona con la presencia del alto tráfico vehicular en la zona. En la estación Milán, los componentes que presentaron mayor participación en el PM₁₀ recolectado fueron: OM (39.1%), otros (24.5%), minerales (20.6%), iones (9.3%), EC (5.6%), y trazas (1.0%); cabe resaltar que, en esta estación, la contribución del componente oligoelementos y el material cristal podría estar relacionada principalmente con la influencia de fuentes industriales y zonas boscosas en las cercanías de la estación; la primera relacionada a metales derivados de los procesos productivos y la segunda a minerales provenientes del material cristal del bosque.

En términos generales, se observó que la OM tiene especial relevancia en la composición química del PM en las todas estaciones de interés, relacionando las mayores participaciones entre los

componentes en todas las estaciones evaluadas (>32.7%). Por otro lado, aunque los oligoelementos contribuyeron a una fracción menor de la concentración total de PM (0.4 – 1.9%), tuvieron un papel importante en la identificación de fuentes antropogénicas (Javed & Guo, 2021). Es importante mencionar que la participación de los diferentes componentes no parece depender de la fracción, sino del área de influencia de la estación, ya que no se encontraron relaciones significativas entre las categorías y las fracciones del PM en las estaciones estudiadas.

A su vez, la prueba estadística ANOVA de un factor, por componente y discriminado por estaciones, obtuvo con un nivel de confianza del 95% que las medias presentan diferencias estadísticamente significativas en cuanto a la distribución de los componentes de PM₁₀ de acuerdo con su ubicación en Manizales. De esta manera, la topografía compleja de la ciudad, que genera diferencias de altura entre las estaciones y condiciones meteorológicas específicas; y los patrones de viento, caracterizados por el fenómeno de Valle – Montaña y Montaña – Valle con velocidades de viento bajas que limitan la dispersión horizontal de los contaminantes; generarían una contaminación sectorizada (heterogénea), ya que a menor velocidad del viento la dispersión de los contaminantes en dirección horizontal será menor y su concentración en la atmósfera en cercanías a la fuente aumentará. En este contexto, las características de la zona circundante a los puntos de interés tienen gran importancia en la interpretación de los resultados del modelo receptor.

El PMF reveló que las emisiones vehiculares, las emisiones industriales y los aerosoles secundarios son las principales fuentes de PM. En la estación Gobernación se identificaron 3 factores como principales contribuyentes tanto al PM₁₀ como al PM_{2.5}. Para el PM_{2.5} de Gobernación se atribuyeron como fuentes principales a las emisiones vehiculares representando el 50.8% de la concentración de PM_{2.5}, emisiones industriales: bebidas y alimentos con un aporte del 21.6% y aerosoles secundarios con un 27.6% de la concentración obtenida. En cuanto a la fracción gruesa (PM₁₀) en la estación Gobernación, se identificaron como fuentes principales a los aerosoles secundarios con una contribución del 26.9%, emisiones industriales de bebidas y alimentos con un aporte del 39.2% y las emisiones vehiculares con un 33.9%.

En el PM₁₀ recolectado en la estación Liceo se vincularon como las dos fuentes principales a las emisiones vehiculares y aerosoles secundarios con una contribución del 59% y a las emisiones industriales: Bebidas y alimentos, microindustria metalmecánica con una participación del 41%. En el PM₁₀ recolectado en la estación Milán se identificaron como fuentes principales a las emisiones industriales provenientes de fundición y metalmecánica con una contribución del 54.2% y emisiones

vehiculares y aerosoles secundarios con un aporte del 45.8%. Los aerosoles secundarios estarían incluidos como un factor mixto en los factores: emisiones vehiculares determinados para las estaciones Liceo y Milán.

En cuanto a los resultados del análisis de contribución de fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$, en términos generales, los valores calculados por el modelo se correlacionaron adecuadamente con los valores medidos ($r^2 > 0.47$) (Ciani, 2016). En comparación con el PCA, PMF subestimó el número de fuentes para el PM_{10} de las estaciones Liceo y Milán, esto puede explicarse debido a que el PMF emplea algunas restricciones y funciones objetivos distintas a las del PCA.

En términos generales, la modelación de receptores permitió evidenciar la influencia de la contaminación antropogénica en el área urbana de Manizales. Los hallazgos de este estudio proporcionan información valiosa sobre las fuentes de contaminación y sus contribuciones a la contaminación por PM; por lo tanto, sería útil para los responsables de la gestión y formulación de políticas en el desarrollo de estrategias locales y regionales de control de la contaminación, en función de reducir las emisiones en la zona de estudio y por ende mejorar de la calidad del aire, ya que complementa y actualiza la línea base previa que se tenía sobre estudios de caracterización química y contribución de fuentes al $PM_{2.5}$ y PM_{10} .

Es necesario dar continuidad a este tipo de investigaciones en la ciudad. En las líneas de trabajo futuro deberían incluirse el análisis de los modelos de incertidumbre, la caracterización fisicoquímica del PM en un número mayor de puntos que podría complementarse además con monitoreo pasivo en zonas rurales y sectores críticos de la ciudad. Por otro lado, podría ser útil caracterizar las principales fuentes de emisión de la ciudad, incluyendo el Nevado del Ruiz; y alineados a estos resultados definir e incluir trazadores específicos de fuentes locales, definidos de acuerdo con el alcance esperado. Esto no sólo podría brindar una idea más amplia de los escenarios de contaminación por partículas en diferentes áreas de la ciudad, sino que facilitaría la interpretación de los resultados de descripción de fuentes y promovería un mayor conocimiento la influencia de algunas fuentes específicas en la calidad del aire de Manizales que a la vez que generaría herramientas de análisis que permitan la aplicación de otros modelos receptores como el CMB.

Uno de los desafíos principales asociados a la aplicación de los modelos receptores químicos es el elevado costo de los análisis fisicoquímicos necesarios en los receptores, y en algunos casos en las fuentes. Por lo tanto, es crucial establecer estrategias de financiamiento para gestionar estos costos.

Sobra indicar que tanto la caracterización, como las modelaciones de receptores son herramientas de gran valor para proporcionar información de interés sanitario para la comunidad. En este orden de ideas, es prioritario consolidar esfuerzos por parte de CORPOCALDAS y la academia para continuar realizando periódicamente campañas de análisis de caracterización química del aire ambiente de la ciudad de Manizales. Teniendo en cuenta la importancia inherente a este ejercicio, podría sugerirse una frecuencia máxima de tres años, que permitiría evaluar las tendencias y la evolución temporal en las emisiones y comportamiento de las fuentes contaminantes de la ciudad. Por otro lado, sería importante evaluar estrategias de mitigación y control de la contaminación a partir de la aplicación de modelos receptores.

De acuerdo con los resultados de la investigación actual, se requiere tomar medidas que permitan la integración de prácticas de gestión ambiental en la industria regional con el objetivo de lograr un desarrollo sostenible sin comprometer la productividad y competitividad empresarial. Para minimizar la huella ambiental, se resalta la necesidad de implementar procesos de producción más limpios basados en el cumplimiento de las normas y principios establecidos en la legislación ambiental nacional. Es importante abordar la vigilancia ambiental desde una perspectiva holística que integre tecnologías, lo que puede reducir las emisiones y mejorar la calidad del aire, a la vez que refuerza los esfuerzos de mitigación del cambio climático.

Los hallazgos indican que las concentraciones más elevadas de PM se encuentran en el centro histórico de la ciudad, área altamente poblada y de gran afluencia de personas debido a su posición geográfica en el corazón de la urbe. Por lo tanto, resulta imperativo aplicar medidas de control exhaustivas y colaborativas, ya que una amplia población está expuesta a niveles de contaminación en esta zona. Además, es crucial divulgar/socializar los resultados de esta investigación a la comunidad y a las entidades estatales y ambientales. Esto contribuirá a promover la creación de políticas de control y reducción de emisiones, así como a buscar la mitigación de los efectos negativos en la calidad de vida.

De forma específica, los resultados de este trabajo permiten recomendar lo siguiente:

- Para obtener un panorama más completo de la composición química del contaminante se recomienda incluir especies químicas de interés, trazadores de contaminación específica tales como el Si, levoglucosa, especies de interés sanitario como HAPs, por mencionar algunas; lo anterior de acuerdo con el alcance del trabajo y teniendo en cuenta un análisis

económico. En general, los análisis fisicoquímicos de muestras de PM son costosos, por lo que enfocarlos a las especies de interés es fundamental. Sobre esto se anota que un componente importante pero no medido en este estudio es el Si, por lo cual se recomienda un análisis de esta especie en estudios futuros.

- Es evidente que cada modelo tiene sus ventajas y desventajas, por lo anterior, como ejercicio interesante en el análisis crítico de la contaminación, y la construcción del conocimiento, se sugiere la aplicación de otro modelo receptor, tal como el CMB, con el objeto de contrastar los resultados obtenidos y analizar aspectos que no se lograron capturar con el PMF.
- Contar con un número de blanco de al menos 5 muestras por estación para facilitar la corrección de los resultados.
- Desarrollar un análisis de especiación química en el marco del monitoreo, es decir, se sugiere emplear distintos tipos de filtros para analizar el comportamiento del contaminante en estos. Lo anterior, ya que de acuerdo con autores como (Velasco, 2015) la composición del filtro en sí podría influenciar el análisis, caso puntual el Na, que se presenta en concentraciones importantes en los filtros de fibra de cuarzo.
- Garantizar la disponibilidad de las incertidumbres experimentales por parte del laboratorio para cada especie, de esta forma, se puede construir la matriz de incertidumbre con mayor grado de acercamiento a la realidad.
- Realizar estudios temporales, es decir, en las distintas etapas climáticas del año (temporada seca y temporada lluviosa) que permitan evaluar la influencia de las condiciones meteorológicas en el concentración y composición de PM₁₀ y PM_{2.5}.
- Instalar nuevos puntos de muestreo, de fondo urbano y rural, que permitan ampliar la cobertura geográfica y comparar escenarios en la ciudad, con el fin de profundizar en el análisis de la influencia de las fuentes antropogénicas urbanas de PM en zonas rurales aledañas. Estos puntos de muestreo pueden emplearse como referencia de background o para investigar los efectos de fenómenos de dispersión de la contaminación.
- Es necesario consolidar una labor interinstitucional que formule, evalúe y desarrolle proyectos enfocados en reducir la contaminación por PM en Manizales, tales como desincentivar el uso del vehículo particular en el centro de la ciudad, o controlar las emisiones industriales en la ciudad.

-
- Socializar y divulgar los principales resultados obtenidos de este tipo de monitoreos ambientales con la comunidad y las instituciones estatales y ambientales, con el objeto de generar una concientización sobre la situación de contaminación actual y las posibles repercusiones de la exposición en la salud humana. Esto contribuirá a promover la creación de políticas de control y reducción de emisiones.

BIBLIOGRAFIA

Aristizábal, B., González, C. M., Trejos, E. M., Cifuentes, F., Hernández, W., Valencia, M. C., (2022). *Herramientas de simulación para la gestión de calidad del aire en ciudades intermedias*.

Aristizábal, B., González, C. M., Trejos, E. M., Cifuentes, F., Hernández, W., Valencia, M. C., Gómez, C. D., & Díaz, V. C. (2019). *Informe final Convenio Interadministrativo No 107-2018* (Issue 107).

Bauce, V. (2012). *Identificação das fontes de Material Particulado Fino (MP2,5) de Porto Alegre Dissertação*. Universidade de São Paulo Instituto.

Borrás, E. (2013). *Caracterización de material particulado atmosférico generado en reactores fotoquímicos y procedente de muestras ambientales*. Universitat Politècnica de Valencia.

Camilleri, R., Vella, A., Harrison, R., & Aquilina, N. (2022). Source apportionment of indoor PM2.5 at a residential urban background site in Malta. *Atmospheric Environment*, 278(April), 119093. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119093>

Carnielli, C. (2009). *Avaliação do uso de diferentes Modelos Receptores com dados de PM2.5: Balanço Químico de Massa (BQM) e Fatoração de Matriz Positiva (FMP)*. Universidade Federal do Espírito Santo.

Chofre, C. (2017). *Caracterización química y distribución de iones inorgánicos e hidrocarburos en el material particulado atmosférico del sureste español*. Universitas Miguel Hernández.

Chow, J. (1995). Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45(5), 320–382. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467369>

Chow, J., Lowenthal, D., Chen, L. A., Wang, X., & Watson, J. (2015). Mass reconstruction methods for PM2.5: a review. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 8(3), 243–263. [https://doi.org/10.1007/s11869-015-0338-](https://doi.org/10.1007/s11869-015-0338-3)

- Ciani, R. (2016). *Um estudo de sensibilidade da fatoraço PMF - Positive Matrix Factorization - em relaço às medidas de incerteza das variáveis*. Universidade de São Paulo.
- Córdoba, M. F. (2019). *Caracterización del aerosol atmosférico en la península de Yucatán y su potencial influencia en los patrones de precipitación regionales*.
- CORPOCALDAS, & IDEA. (2018). *Aplicación de herramientas de simulación atmosférica en el estudio de la calidad del aire en Manizales - Convenio interadministrativo No 107-2018*.
- Cortés, J. D. L. P. (2013). *Evaluación de la contaminación atmosférica en el aire ambiente de Manizales por COPs y PM10*. 185.
- Cropper, P. M., Bhardwaj, N., Overson, D. K., Hansen, J. C., Eatough, D. J., Cary, R. A., Kuprov, R., & Baasandorj, M. (2019). Source apportionment analysis of winter (2016) Neil Armstrong academy data (West Valley city, Utah). *Atmospheric Environment*, 2016, 116971. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116971>
- Cuesta, A. P. (2017). Estudio del impacto de las emisiones antropogénicas y geogénicas de dióxido de azufre, en la calidad del aire de Manizales. *Universidad Nacional de Colombia*.
- DANE. (2020). *Proyecciones de población municipal para el periodo 2018 – 2035 con base en el CNPV 2018*.
- De la Cruz Eiriz, M. T. (2008). *Estudio de los componentes orgánicos e inorgánicos de la PM10 en la ciudad de Zaragoza. Aplicación de modelos de receptor*. 1–9.
- De Miranda, R. M., Andrade, M. D. F., Dutra, F. N., Mendonça, K. J., & Perez, P. J. (2018). Source apportionment of fine particulate matter by positive matrix factorization in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.100>
- Departamento Nacional de Planeación. (2017). *Los costos en la salud asociados a la degradación ambiental en Colombia ascienden a \$20,7 billones*. [https://www.dnp.gov.co/Paginas/Los-costos-en-la-salud-asociados-a-la-degradación-ambiental-en-Colombia-ascienden-a-\\$20,7-billones-.aspx](https://www.dnp.gov.co/Paginas/Los-costos-en-la-salud-asociados-a-la-degradación-ambiental-en-Colombia-ascienden-a-$20,7-billones-.aspx)
- Díaz, V. C. (2019). *Evaluación de los compuestos orgánicos volátiles (COV) biogénicos y antropogénicos del municipio de Manizales*.

- Dong, D., Qiu, T., Du, S., Gu, Y., Li, A., Hua, X., Ning, Y., & Liang, D. (2023). The chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ in a typical city of Northeast China. *Urban Climate*, 47. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101373>
- Doria, C., & Fagundo, J. (2016). Caracterización química de material particulado PM₁₀ en la atmósfera de La Guajira. *Revista Colombiana de Química*, 45(2), 19–29.
- Esmailirad, S., Lai, A., Abbaszade, G., Schnelle-kreis, J., Zimmermann, R., Uzu, G., Daellenbach, K., Canonaco, F., Hassankhany, H., Arhami, M., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., Schauer, J. J., Jaffrezo, J.-L., Hosseini, V., & Haddad, I. El. (2019). Source Apportionment of Fine Particulate Matter in a Middle Eastern Metropolis, Tehran-Iran, Using PMF with Organic and Inorganic Markers. *Science of the Total Environment*, 135330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135330>
- Franco, D. A. (2020). *Análisis y caracterización del material particulado PM₁₀ y PM_{2.5} en la ciudad de Manizales*. 140. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/79214>
- Gil, J. (2020). Modelo de calidad del agua de un río mediante el uso combinado de análisis de componentes principales (ACP) y regresiones lineales múltiples (RLM). Caso de estudio: Cuenca del río Guarapiche, Maturín, Monagas, Venezuela. *Anales Científicos*, 81(1), 152. <https://doi.org/10.21704/ac.v81i1.1586>
- Gómez, C. D. (2017). *Desagregación espacial y temporal del inventario de emisiones por emisiones por fuentes antropogénicas para la ciudad de Manizales, Caldas*.
- González, C. M. (2012). *Calidad del aire en la zona centro y oriente de la ciudad de Manizales: Influencia del Material particulado (PM₁₀) y Lluvia ácida*. Universidad Nacional de Colombia.
- González, C. M. (2017). *Dinámica e impacto de emisiones antrópicas y naturales en una ciudad andina empleando un modelo euleriano de transporte químico online. Caso de estudio: Manizales, Colombia*. Universidad Nacional de Colombia.
- Gupta, L., Bansal, M., Nandi, P., Habib, G., & Sunder Raman, R. (2023). Source apportionment and potential source regions of size-resolved particulate matter at a heavily polluted industrial city in the Indo-Gangetic Plain. *Atmospheric Environment*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119614>
- Henry, R. (2003). Multivariate receptor modeling by N -dimensional edge detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 65, 179–189.

- Herrera, J., Rojas, J., Beita, V., Rodríguez, A., Solórzano, D., & Argüello, H. (2014). Concentración y composición química de partículas PM10 en el área metropolitana de Costa Rica en 2012. *Revista de Ciencias Ambientales*, 1(48), 39–53. <https://doi.org/10.15359/rca.48-2.4>
- Herrera, J., Rodríguez Roman, S., Rojas Marin, J. F., Campos Ramos, A., Blanco Jimenez, S., Cardenas Gonzalez, B., & Gibson Baumgardner, D. (2013). Chemical characterization and source apportionment of PM10 and PM2.5 in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. *Atmospheric Pollution Research*, 4(2), 181–190. <https://doi.org/10.5094/APR.2013.018>
- Hoinaski, L. (2010). *Avaliação de métodos de identificação de fontes emissoras de material particulado inalável (MP10)*. Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico.
- Hopke, P. (2016). A Review of Receptor Modeling Methods for Source Apportionment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, January. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- IDEAM. (2016). *Informe del estado de la calidad del aire en Colombia 2016*.
- IDEAM. (2018). *Informe del estado de la Calidad del Aire en Colombia 2018*. 305.
- Instituto de Estudios Ambientales - IDEA - Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, & CORPOCALDAS. (2021). *Boletín calidad del aire Manizales año 2021*. 0–38.
- Instituto de Estudios Ambientales - IDEA - Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, & CORPOCALDAS. (2022). *Boletín ambiental 188 Diez años de monitoreo de calidad del aire en Manizales*.
- IQAir. (2022). World air quality report 2021. *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*, 43.
- Jain, S., Sharma, S. K., Mandal, T. K., & Saxena, M. (2018). Particulate Source apportionment of PM10 in Delhi , India using PCA/APCS, UNMIX and PMF. *Particology*, 37, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.05.009>
- Jain, S., Sharma, S. K., Srivastava, M. K., Chatterjee, A., Vijayan, N., Tripathy, S. S., Kumari, K. M., Mandal, T. K., & Sharma, C. (2021). Chemical characterization, source apportionment and transport pathways of PM2.5 and PM10 over Indo Gangetic Plain of India. *Urban Climate*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100805>

- Jain, S., Sharma, S. K., Vijayan, N., & Mandal, T. K. (2020). Seasonal characteristics of aerosols (PM_{2.5} and PM₁₀) and their source apportionment using PMF: A four year study over Delhi, India. *Environmental Pollution*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114337>
- Javed, W., & Guo, B. (2021). Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse atmospheric particulate matter in Doha, Qatar. *Atmospheric Pollution Research*, 12(2), 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.10.015>
- Jiang, N., Yin, S., Guo, Y., Li, J., Kang, P., Zhang, R., & Tang, X. (2018). Characteristics of mass concentration, chemical composition, source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ and health risk assessment in the emerging megacity in China. *Atmospheric Pollution Research*, 9(2), 309–321. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.07.005>
- Jiang, P., Yang, J., Huang, C., & Liu, H. (2018). The contribution of socioeconomic factors to PM_{2.5} pollution in urban China. *Environmental Pollution*, 233(x), 977–985. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.090>
- Kong, L., Tan, Q., Feng, M., Qu, Y., An, J., Liu, X., Cheng, N., Deng, Y., Zhai, R., & Wang, Z. (2020). Investigating the characteristics and source analyses of PM_{2.5} seasonal variations in Chengdu, Southwest China. *Chemosphere*, 243. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125267>
- Kuang, B., Zhang, F., Shen, J., Shen, Y., Qu, F., Jin, L., Tang, Q., Tian, X., & Wang, Z. (2022). Chemical characterization, formation mechanisms and source apportionment of PM_{2.5} in north Zhejiang Province: The importance of secondary formation and vehicle emission. *Science of the Total Environment*, 851. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158206>
- Li, H., Wang, Q., Yang, M., Li, F., Wang, J., Sun, Y., Wang, C., Wu, H., & Qian, X. (2016). Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} aerosols in a megacity of Southeast China. *Atmospheric Research*, 181, 288–299. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.07.005>
- Li, J. A. (2017). *Estimación de un inventario de emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles generados por fuentes biogénicas para el Departamento de Caldas.*
- Liang, C.-S., Yue, D., Wu, H., Shi, J.-S., & He, K.-B. (2021). Source apportionment of atmospheric particle number concentrations with wide size range by nonnegative matrix factorization (NMF). *Environmental Pollution*, 289, 117846.

MADS. (2017). Resolución 2254 de 2017. *Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible*.

Manizales cómo vamos. (2019). *Informe de calidad de vida Manizales*.

Manizales cómo vamos. (2021). *Informe de calidad de vida Manizales*.

Manizales, I. de E. A. de la U. N. de C. S., & CORPOCALDAS. (2019). *Boletín calidad del aire en Manizales periodo enero - marzo de 2019*. 1–16.

Méndez, C., & Rondón, M. A. (2012). Metodología de Investigación: Introducción al Análisis factorial exploratorio. *Revista Colombiana de Psiquiatría*, 41(1), 197–207.

Miller, A. J., Raduma, D. M., George, L. A., & Fry, J. L. (2019). Source apportionment of trace elements and black carbon in an urban industrial area (Portland, Oregon). *Atmospheric Pollution Research*, 10(3), 784–794. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.12.006>

Morales, M. (2018). *Contribución de fuentes particulares a Material Particulado en el corregimiento la Loma, Zona Minera del Cesar*.

Núñez, Y. (2019). *Estimación de fuentes de material particulado atmosférico (PM10 y PM2.5) en la ciudad de Barranquilla, Colombia*.

Ogulei, D., Hopke, P., Zhou, L., Pancras, J. P., Nair, N., & Ondov, J. (2006). *Source apportionment of Baltimore aerosol from combined size distribution and chemical composition data*. 40, 396–410. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.075>

Ojeda, E. (2006). *Avaliação das fontes de emissão de material particulado na atmosfera da cidade de Cuiabá*.

OpenAI (2021) *ChatGTP, Modelo de lenguaje de IA*

Paatero, P., & Tappert, U. (1994). Positive matrix factorization: A Non-Negative Factor Model with optimal utilization of error estimates of data values. *ENVIRONMETRICS*, 5(April 1993), 111–126.

Pandolfi, M., Mooibroek, D., Hopke, P., Pinxteren, D. Van, Querol, X., Herrmann, H., Alastuey, A., Favez, O., Hüglin, C., Perdrix, E., Riffault, V., Sauvage, S., Van der Swaluw, E., Tarasova, O., & Colette, A. (2020). *Long-range and local air pollution: what can we learn from chemical speciation of particulate matter at paired sites?* 409–429.

- Park, J., Kim, H., Kim, Y., Heo, J., Kim, S. W., Jeon, K., Yi, S. M., & Hopke, P. K. (2022). Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, South Korea and Beijing, China using dispersion normalized PMF. *Science of the Total Environment*, 833. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155056>
- Pindado, O., Pérez, R., & García, S. (2013). Desarrollo del Modelo de Factorización de la Matriz Positiva (PMF) al Estudio Anual de la Composición Orgánica del PM_{2.5} en Chapinería. *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*, 64.
- Police, S., Sahu, S. K., & Pandit, G. G. (2016). Chemical characterization of atmospheric particulate matter and their source apportionment at an emerging industrial coastal city, Visakhapatnam, India. *Atmospheric Pollution Research*, 7(4), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.03.007>
- Préndez, M., Corvalán, R. M., & Cisternas, M. (2007). Estudio preliminar del material particulado de fuentes estacionarias: Aplicación al sistema de compensación de emisiones en la región metropolitana, Chile. *Informacion Tecnologica*, 18(2), 93–103. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642007000200015>
- Quijano, A., Quijano, M. J., & Henao, J. A. (2010). Caracterización fisicoquímica del material particulado fracción respirable PM_{2.5} en Pamplona-Norte de Santander-Colombia. *Bistua: Revista de La Facultad de Ciencias Básicas*, 8.
- Ramírez, M. C. (2019). *Influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la formación de las nubes mixtas en la Península de Yucatán* (p. 178).
- Ramírez, O., Sánchez, A. M., Campa, D., Sánchez-rodas, D., & De, J. D. (2020). Science of the Total Environment Hazardous trace elements in thoracic fraction of airborne particulate matter : Assessment of temporal variations , sources , and health risks in a megacity. *Science of the Total Environment*, 710, 136344. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136344>
- Ramírez, O., Sánchez de la Campa, A. M., Amato, F., Catacolí, R. A., Rojas, N. Y., & De la Rosa, J. (2018). Chemical composition and source apportionment of PM₁₀ at an urban background site in a high–altitude Latin American megacity (Bogota, Colombia). *Environmental Pollution*, 233, 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.045>
- Reff, A., Eberly, S. I., & Bhave, P. V. (2007). Receptor modeling of ambient particulate matter data using Positive Matrix Factorization: Review of existing methods. *Journal of the Air and Waste Management Association*. <https://doi.org/10.1080/10473289.2007.10465319>

- Rodríguez, D. (n.d.). *Composición iónica del material particulado atmosférico*.
- Rodríguez, V. (2003). *Material particulado atmosférico en el Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias*. 1–26.
- Rojano, R. E. (2017). *Determinación del aporte de fuentes a la contaminación del aire por material particulado en el área Minera del Cerrejón (La Guajira, Colombia) a través del modelo de receptor CMB*.
- Román, G. (2017). *Los valores perdidos en el muestreo de poblaciones finitas. Técnicas de imputación*. Universidade de Santiago de Compostela.
- Sánchez, A. (2012). *Análisis de componentes principales: versiones dispersas y robustas al ruido impulsivo*.
- Schwarz, J., Pokorná, P., Rychlík, Š., Škáchová, H., Vlček, O., Smolík, J., Ždímal, V., & Hůnová, I. (2019). Science of the Total Environment Assessment of air pollution origin based on year-long parallel measurement of PM_{2.5} and PM₁₀ at two suburban sites in Prague, Czech Republic. *Science of the Total Environment Journal*, 664, 1107–1116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.426>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, & Instituto Nacional de Ecología. (2011). *Qué son, cómo son y cómo se originan las partículas*. 13–32.
- Servicio Geológico Colombiano. (2020a). Informe técnico – operativo de la actividad volcánica. In *Segmento Volcánico Norte de Colombia - Agosto 2020*.
- Servicio Geológico Colombiano. (2020b). *Generalidades*. <https://www2.sgc.gov.co/sgc/volcanes/VolcanNevadoRuiz/Paginas/generalidades-volcan-nevado-ruiz.aspx>
- Servicio Geológico Colombiano. (2023). *Boletín informativo*. www.sgc.gov.co
- Silva, E., Costa, N., Lima, A. T., Stuetz, R. M., D’Azeredo, M. T., & Santos, J. M. (2019). Science of the Total Environment Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the apportionment of highly correlated sources of particulate matter. *Science of the Total Environment*, 651, 1332–1343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.263>

- Trejos, E. (2021). Estimación de emisiones atmosféricas por fuentes móviles en ruta aplicando la metodología COPERT y determinación de las emisiones de material particulado resuspendido con información local (Manizales – año base 2017). *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952., 1–158.
- Turpin, B. J., & Lim, H.-J. (2001). Aerosol Science and Technology Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology*, 35:1(September 2014), 37–41.
- Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, & CORPOCALDAS. (2014). *Componente Inventario de Emisiones por Fuentes Fijas Puntuales. Año base 2014*. 104.
- US Environmental Protection Agency. (2014). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide*. Research and Development.
- US Environmental Protection Agency. (2016). *Calidad del aire fronterizo*. https://www3.epa.gov/ttnca1/cica/airq_s.html
- US Environmental Protection Agency. (2022). *Conceptos básicos sobre el material particulado (PM, por sus siglas en inglés)*. <https://espanol.epa.gov/espanol/conceptos-basicos-sobre-el-material-particulado-pm-por-sus-siglas-en-ingles>
- Valencia, C. M. (2019). *Actualización del inventario de emisiones por fuentes móviles y estimación de emisiones atmosféricas por resuspensión y distribución de combustible en la ciudad de Manizales*.
- Vargas, F., & Rojas, N. (2010). Chemical composition and mass closure for airborne particulate matter in Bogotá. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 105–115.
- Vargas, F., Rojas, N., Pachon, J., & Russell, A. (2012). PM₁₀ characterization and source apportionment at two residential areas in Bogotá. *Atmospheric Pollution Research*, 3(1), 72–80. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.006>
- Velasco, M. (2005). *La calidad del aire asociado con metales pesados en la ciudad de Manizales*.
- Velasco, M. (2015). *Evaluación de la concentración y caracterización preliminar del PM₁₀ en la ciudad de Manizales*.

- Villalobos, A., Barraza, F., Jorquera, H., & Schauer, J. (2017). Wood burning pollution in southern Chile: PM_{2.5} source apportionment using CMB and molecular markers. *Environmental Pollution*, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.069>
- Villamil, F. A. (2018). *Atribución de fuentes de contaminación al material particulado PM_{2.5} de Cundinamarca*.
- Villegas, N., & Parra, D. M. (2017). *Análisis preliminar de la caracterización y contribución de fuentes de material particulado -PM₁₀ en el aire ambiente de Bogotá*. 113.
- Wang, Q., Huang, X. H. H., Tam, F. C. V., Zhang, X., Liu, K. M., Yeung, C., Feng, Y., Cheng, Y. Y., Wong, Y. K., Ng, W. M., Wu, C., Zhang, Q., Zhang, T., Lau, N. T., Yuan, Z., Lau, A. K. H., & Yu, J. Z. (2019). Source apportionment of fine particulate matter in Macao, China with and without organic tracers: A comparative study using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 198, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.057>
- Watson, J., & Chow, J. (2015). *Receptor Models and Measurements for Identifying and Quantifying Air Pollution Sources*.
- Wiseman, C., Levesque, C., & Rasmussen, P. (2021). Science of the Total Environment Characterizing the sources , concentrations and resuspension potential of metals and metalloids in the thoracic fraction of urban road dust. *Science of the Total Environment*, 786, 147467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147467>
- World Health Organization. (2021). *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*.
- Xing, Z., Xiong, Y., & Du, K. (2020). Source apportionment of airborne particulate matters over the Athabasca oil sands region: Inter-comparison between PMF modeling and ground-based remote sensing. *Atmospheric Environment*, 221. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117103>
- Xu, B., Xu, H., Zhao, H., Gao, J., Liang, D., Li, Y., Wang, W., Feng, Y., & Shi, G. (2023). Source apportionment of fine particulate matter at a megacity in China, using an improved regularization supervised PMF model. *Science of the Total Environment*, 879. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163198>

Yatkin, S., & Bayram, A. (2008). Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey. *Science of the Total Environment*, 390(1), 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.059>

Zapata, C. (2020). *Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Aire Ambiente de Manizales*. 102.