

En español

Composición química y reconstrucción másica del material particulado suspendido en el aire de Bogotá

Freddy A. Vargas¹ and Néstor Y. Rojas²

RESUMEN

El material particulado, medido como PM_{10} , es el contaminante que más afecta la calidad del aire en Bogotá. Conocer la composición del material particulado es crucial para entender cuáles son las fracciones químicas que más aportan a ese contaminante e identificar posibles fuentes generadoras de él. En este artículo se presenta el resultado de la caracterización de especies iónicas, fracciones carbonáceas, metales y elementos minerales del material particulado en dos puntos de Bogotá. Con base en los resultados de caracterización se realiza un análisis de neutralidad iónica y reconstrucción másica para comparar la consistencia de los resultados obtenidos. La composición es diferente para cada sector, pero en general las fracciones que más aportan al material particulado son la geológica (asociada a polvo fugitivo y resuspendido), entre el 37 y 42%; las fracciones carbonáceas, que son las que más aportan, entre un 12 y 11% para el carbono elemental y un 43 y 34% para materia orgánica; la fracción iónica se encontró entre un 5 y 8%.

Palabras clave: material particulado, PM_{10} , reconstrucción másica, análisis iónico, Bogotá.

Recibido: mayo 26 de 2009

Aceptado: junio 15 de 2010

Introducción

La calidad del aire, especialmente en centros urbanos, ha sido un tema recurrente en los debates de salud pública y calidad de vida (Fenger, 1999). Lo anterior se ha debido especialmente a las relaciones que se han hallado entre calidad del aire e indicadores de salud de la población (World Health Organization, 2006). En Bogotá se hizo un seguimiento a la calidad del aire a través de la Red de Monitoreo de Calidad del Aire (RMCAB), y partiendo de los reportes de las autoridades ambientales y análisis independientes (SDA, 2008; Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MMAVDT) e Ideam, 2007; Gaitán y Behrentz, 2009), se llegó a la conclusión de que el contaminante que presenta los niveles más preocupantes es el material particulado (medido como material particulado de diámetro aerodinámico menor a 10 micras, PM_{10}) y que éste presenta diferentes incidencias en la geografía de la ciudad.

En Bogotá se han realizado algunos trabajos previos sobre la caracterización del material particulado recolectado en mediciones de

¹ Ingeniero Químico. M.Sc., en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Investigador, Grupo de Investigación en Calidad del Aire. favargasc@unal.edu.co

² Ingeniero Químico. Ph.D., en Ingeniería Ambiental. Profesor Asociado, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia. Colombia. Director, Grupo de Investigación en Calidad del Aire. nyrojasr@unal.edu.co

In English

Chemical composition and mass closure for airborne particulate matter in Bogotá

Freddy A. Vargas³ and Néstor Y. Rojas⁴

ABSTRACT

Particulate matter, measured as PM_{10} , is the most concerning airborne pollutant in Bogotá. Determining its chemical composition is important for understanding its potential effects and to estimate various sources' contribution to such pollution. This paper gives the results of characterising the ionic species, carbonaceous material, metals and crustal elements present in airborne PM_{10} in Bogotá. An ion charge balance and mass reconstruction were done for determining consistency between chemical characterisation and gravimetric PM_{10} . The composition was different in each area; however, the fractions contributing most to PM_{10} were crustal, 37% to 42% was related to fugitive and suspended dust, 12% to 11% was related to carbonaceous fractions, 43% to elemental carbon, 34% for organic matter and 5% to 8% for ionic fractions.

Keywords: particulate matter, PM_{10} , mass closure, ionic balance, Bogotá, chemical composition.

Received: may 26th 2009

Accepted: jun 15th 2010

Introduction

A chemical plant includes independent operating units such as Urban air quality is a most concerning issue because of its relationship to human health and quality of life (Fenger 1999). The evidence has shown that an increase in air pollutant concentration has been associated with increased morbidity and mortality indicators (World Health Organisation 2006). According to the records concerning Bogotá's air quality monitoring network, as well as official and independent reports (SDA 2008; MMAVDT and IDEAM 2007; Gaitán and Behrentz 2009), the pollutant having the most concerning concentration levels is particulate matter having an aerodynamic diameter smaller than 10 micrometers, known as PM_{10} .

Previous studies have addressed the chemical characterisation of PM_{10} in Bogotá, focusing on heavy metals (Pachón and Sarmiento

³ Chemical Engineering. M.Sc., Environmental Engineering, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Researcher, Grupo de Investigación en Calidad del Aire. favargasc@unal.edu.co

⁴ Chemical Engineering. Ph.D., Environmental Engineering. Associate Professor, Department of chemical and environmental engineering, Universidad Nacional de Colombia. Colombia. Director, Grupo de Investigación en Calidad del Aire. nyrojasr@unal.edu.co

En español

In English

calidad del aire, especialmente para metales pesados (Pachón y Sarmiento, 2008; Roa, 1999; Páez, 1998). Pachón *et al.* (2008) analizaron muestras para carbón elemental (EC) y orgánico (OC), así como para iones, concluyendo que la fracción asociada a carbón está dentro del 15 y el 60% del total del PM_{10} , y que el material iónico, especialmente en forma de sulfatos, es también apreciable. Rivera y Behrentz (2009) adelantaron un análisis de metales y del componente iónico, donde este último parámetro estuvo entre el 3,5 y el 8% del total del PM_{10} ; sin embargo, no se caracterizaron las fracciones carbonáceas.

El trabajo discutido en el presente documento consistió en la caracterización química del material particulado, incluyendo análisis de metales, componente iónico y carbono elemental y orgánico; y la reconstrucción másica (*mass closure*) del PM_{10} a partir de los datos de caracterización y su correlación con los datos obtenidos en el análisis gravimétrico. Adicionalmente, se adelantó un análisis de balance iónico de las muestras recolectadas que permitió plantear algunas hipótesis sobre los compuestos presentes en PM_{10} de Bog.

Metodología

Muestreo

Se definieron tres puntos de muestreo que cumplieran con escala vecinal según los criterios EPA (US-EPA, 2006; US-EPA, 2008). Los sectores para el muestreo fueron: Suba, al noroccidente, y Carvajal, al suroccidente de la ciudad, X1 y X2 en la Figura 1. Se tomaron 55 muestras de 24 horas en cada sitio, utilizando muestreo simultáneo sobre dos sustratos filtrantes: cuarzo y PTFE.



Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo en Bogotá.

La gravimetría de los filtros para los IH se llevó a cabo en una balanza Sartorius, con una precisión de $1\mu\text{g}$, dentro de un cuarto con temperatura y humedad controladas ($20\text{ }^\circ\text{C}$ y 40% de humedad relativa), en el cual también se acondicionaron los filtros. La gravimetría para los filtros del HiVol se realizó en una balanza Sartorius con una precisión de $10\mu\text{g}$, un acondicionamiento de filtros a $18 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de $45 \pm 5\%$. Las muestras recolectadas se conservaron en refrigeración a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar pérdidas por volatilización.

2008; Roa 1999; Páez 1998). Pachón *et al.*, (2008) determining that elemental and organic carbon accounted for between 15% and 60% of PM_{10} mass and ionic species (sulphates were a particularly important fraction). However, the small number of samples analysed might have been associated with a high degree of uncertainty. Rivera and Behrentz (2009) found that ion concentration was between 3.5% and 8% of PM_{10} mass; they analysed the concentration of metals but did not analyse carbonaceous fractions which are the most significant fraction of PM_{10} mass.

This work was aimed at running a thorough chemical characterisation of PM_{10} having a reduced degree of uncertainty. Chemical characterisation included metals, ionic species and carbonaceous fractions. PM_{10} mass concentration was gravimetrically determined and mass closure from chemical analysis was performed to check its consistency, following ionic balance analysis.

Methods

Sampling

Two sampling sites meeting the US EPA criteria for neighbourhood-scale air quality monitoring (US-EPA 2008; US-EPA 2006) were selected in the Carvajal (Kennedy) and Suba residential areas in south-eastern and northern Bogotá. Although Carvajal is a residential area it has been chosen by many small industries because of its easy access to avenues having truck traffic. Differences in chemical composition would thus be expected between Carvajal and Suba PM_{10} samples. Two sets of 55 integrated 24-h samples were taken simultaneously at each site for two months in 2007. Two Harvard impactors were used for collecting PM_{10} samples on 47-mm quartz and PTFE filters at Carvajal, whereas one Hi-Vol sampler was used for collecting PM_{10} on quartz filters and one Harvard impactor to collect PM_{10} on 47-mm PTFE filters in Suba.



Figure 1. Sampling site location

Filters were conditioned at $20 \pm 3^\circ\text{C}$ and $45 \pm 5\%$ relative humidity for 24-h and weighed on a Sartorius balance ($10\mu\text{g}$ resolution for Hi-Vol filters) and a Sartorius microbalance ($1\mu\text{g}$ resolution for 47-mm filters). Samples were then kept at -5°C to avoid volatilisation losses prior to chemical analysis.

En español

In English

La caracterización se hizo utilizando tres técnicas:

- Fluorescencia de rayos X – Energía dispersiva (EDXRF): se empleó para cuantificar la presencia de elementos desde Na hasta U, usando como muestra el material recolectado sobre los filtros de PTFE y siguiendo el método IO 3.3 de la EPA (EPA, 1999), modificado para el equipo Epsilon 5 de la empresa PANalytical (PANalytical, 2008).
- Thermal Optical Transmittance (TOT) para la caracterización de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC). Se empleó como muestra el material recolectado en el filtro de cuarzo, mediante un equipo SunLab, siguiendo los procedimientos establecidos por el Georgia Institute of Technology.
- Cromatografía iónica para cuantificar cationes (Na^+ , K^+ , NH_4^+ y Ca^{+2}) y aniones (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalato $^{2-}$, Formato $^-$ Acetato $^-$), usando como muestra el material recolectado sobre los filtros de cuarzo, utilizando un equipo Dionex300DX y siguiendo los procedimientos establecidos por el Georgia Institute of Technology.

Resultados y discusión

La concentración del material particulado varía de manera significativa durante el periodo de muestreo (Figura 2) y en algunos días de éste, la diferencia reportada entre los dos tipos de filtros es apreciable (círculos en la Figura 2). Las diferencias en los puntos de Suba y Carvajal se concentraron en regiones temporales específicas, lo cual hace suponer que se cometió un error gravimétrico en ese periodo de tiempo.

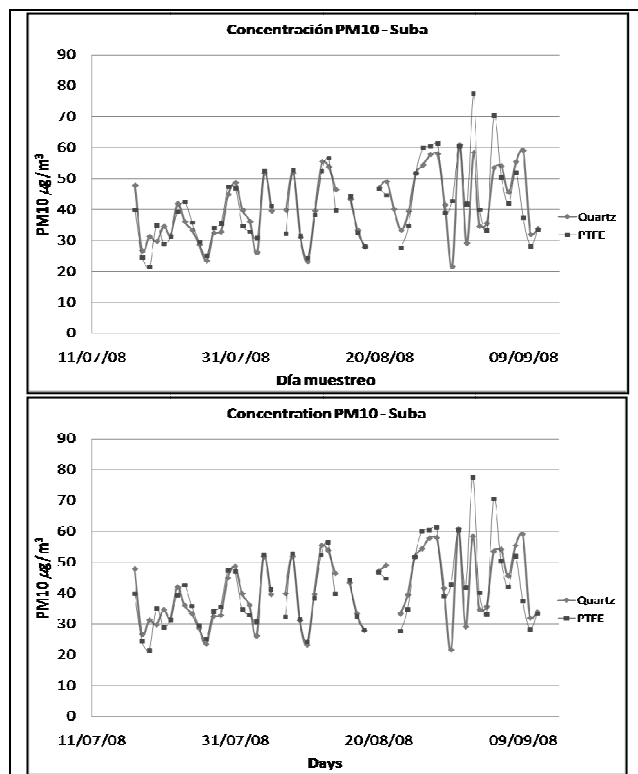


Figura 2. Variación de concentraciones de material particulado durante el muestreo

Chemical analysis

- Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) was used for quantifying elements ranging from Na to U present in PM10 collected on PTFE filters, following US EPA Method IO 3.3 (EPA 1999) modified for using an Epsilon 5 spectrometer (PANalytical 2008).
- Thermal optical transmittance (TOT) was used for determining the organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) present in PM10 collected on quartz filters using SunLab equipment, following Georgia Institute of Technology's ASACA Lab procedures.
- Ion chromatography was used for quantifying cations (Na^+ , K^+ , NH_4^+ y Ca^{+2}) and anions (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , oxalate $^{2-}$, formate $^-$ acetate $^-$) present in PM10 collected on quartz filters, using Dionex300DX equipment, following the Georgia Institute of Technology's ASACA lab procedures
- Mass closure: The ion charge balance and the relationship between organic and elemental carbon were examined to check the chemical analysis' consistency. Mass closure was obtained following the model proposed by Lewis et al., (2003) and organic fraction contribution was determined following Turpin and Lim's recommendations (2001).

Results and discussion

Gravimetrically obtained particulate matter concentrations for the sampling period are shown in Figure 2. The difference between the concentration using quartz and PTFE filters was significant for a few days (shown in the ovals in Figure 2) due to unidentified operational errors.

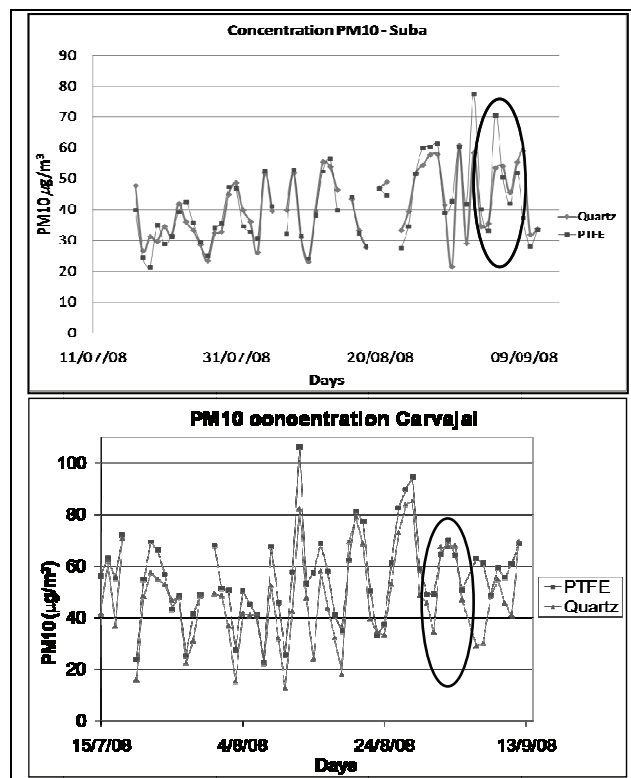


Figure 2. Particulate matter concentrations during the sampling period

En español

Se realizó una comparación entre las concentraciones halladas para los puntos de monitoreo en cada sustrato filtrante (Figura 3) que muestra, para Carvajal, una tendencia a reportar mayor concentración al utilizar el filtro de teflón que el de cuarzo. Esta tendencia se detectó durante el muestreo y no se encuentra explicación aparente asociada a posibles errores de operación de los equipos de muestreo. La explicación más plausible es la de que existieron pérdidas de fibras del filtro de cuarzo durante el monte y desmonte del filtro en los soportes del muestreador. La tendencia se mantiene aún retirando dos datos anómalos. Para los muestreos en Suba, la correlación de las concentraciones es cercana a 1:1, y mejora notablemente cuando se retiran los datos anómalos de la gráfica.

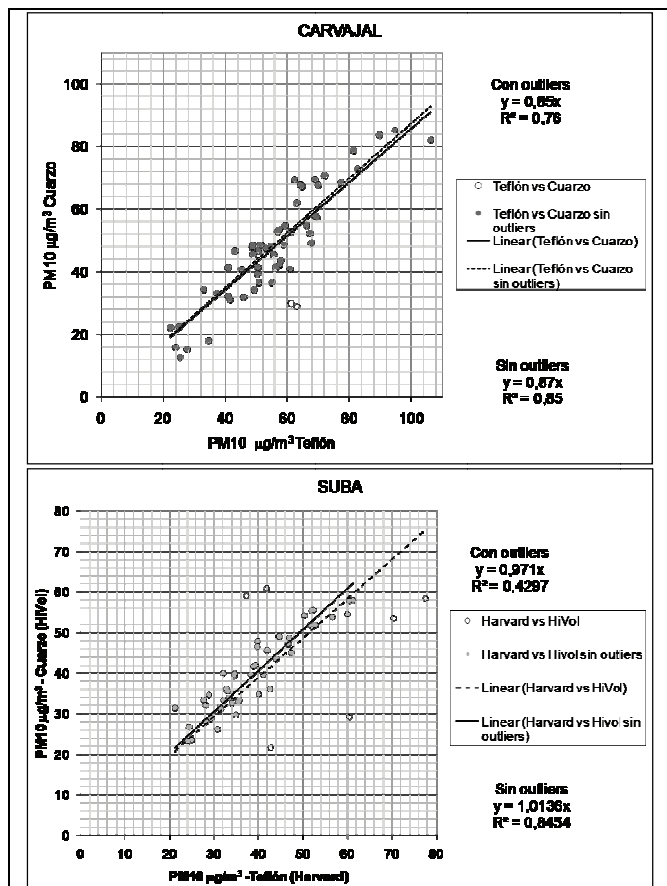


Figura 3. Comparación de concentraciones determinadas en los dos sustratos filtrantes

La caracterización por EDXRF dio como resultado la caracterización de elementos que, por facilidad, se presentan en gráficas separadas, de acuerdo con sus niveles de concentración (Figura 4). En el nivel alto se encuentran aluminio, silicio, calcio y hierro (Al, Si, Ca, Fe) como los componentes más importantes, indicando alta presencia de elementos minerales. El nivel bajo agrupa elementos con menor concentración, como cinc, cobre y plomo (Zn, Cu, Pb), que comúnmente están asociados a fuentes vehiculares o industriales. La presencia de yodo (I) en Suba es interesante, ya que este elemento no es comúnmente detectado en análisis de material particulado.

Los niveles de concentración de concentración de Zn y Pb en Carvajal son del mismo orden de magnitud de los encontrados en otras ciudades en Latinoamérica (Dawidowski, 2007).

In English

Concentrations obtained with PTFE filters tended to be higher than those obtained with quartz filters in Carvajal (Figure 3), which was probably due to the loss of fibres from the 47-mm quartz filters during filter handling. The difference occurred even when extreme values were removed from the data sets. This did not occur when handling Hi-Vol filters, which makes Suba concentrations more consistent when removing extreme values from the data sets

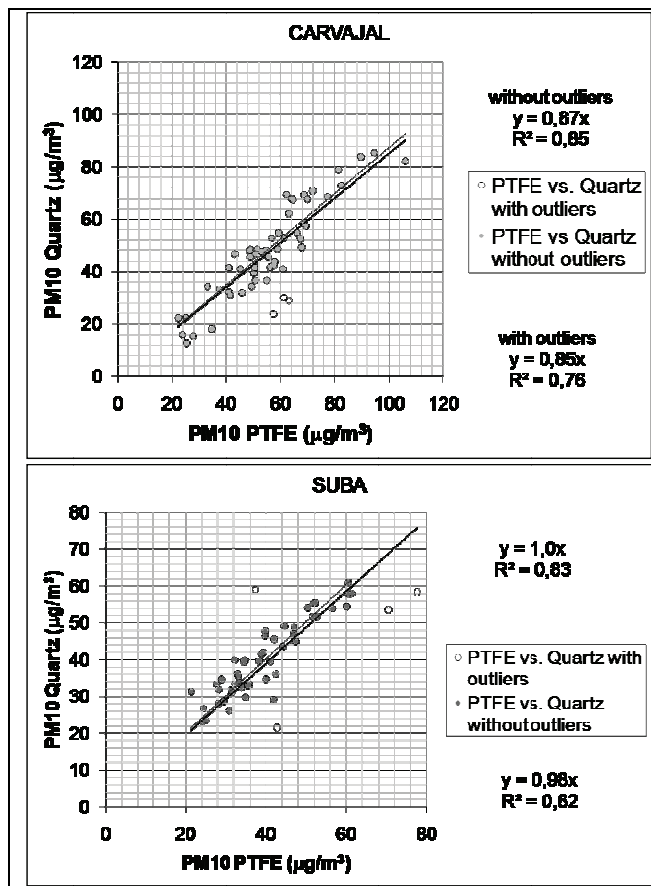


Figure 3. Comparing concentrations obtained with different filters

EDXRF results are shown in Figure 4, grouped into high and low concentration levels. High relative concentrations of Al, Si, Ca and Fe suggest an important contribution by crystal material. Elements in the low relative concentration range (Zn, Cu, Pb) are normally associated with mobile and industrial sources. The presence of iodine (I) in Suba was unusual, since this element is not commonly reported as a component of PM₁₀.

Zn and Pb concentration levels in Carvajal were in the same order of magnitude as those found in other Latin-American cities (Dawidowski 2007).

En español

Sin embargo, la concentración de Pb hallado es dos órdenes de magnitud menor que los resultados de Pachón y Sarmiento (2008), diferencia que posiblemente se debe a que el punto de monitoreo de su estudio se encontraba en Puente Aranda, zona de alta concentración industrial de la ciudad, incluyendo fundiciones e industria metalmeccánica. Rivera y Behrentz (2009) también reportaron niveles de concentración de Zn y Pb mayores en la zona industrial que en una zona de alto tráfico y otra residencial.

La relación OC/EC fue diferente en cada punto (Figura 5), lo cual es explicable dados los tipos de fuentes predominantes en cada uno de ellos.

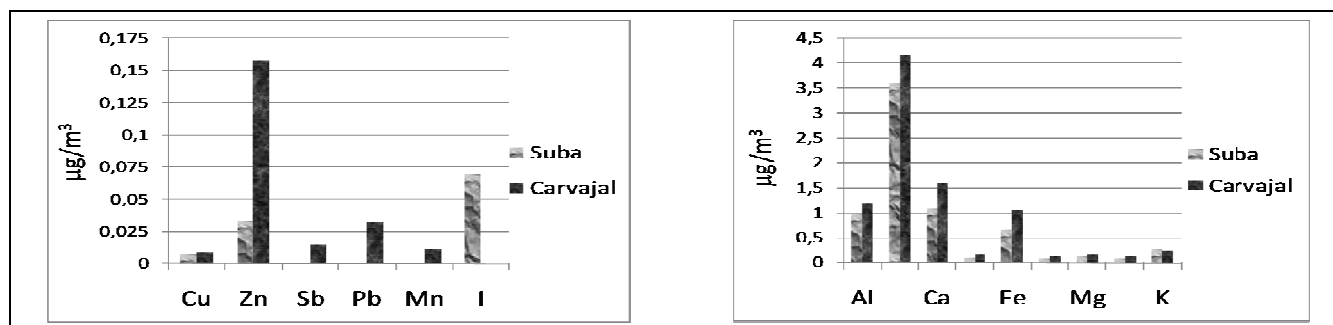


Figura 4. Mediana de elementos detectados por XRF -ED / Figure 4. Mean concentrations of elements from EDXRF analysis

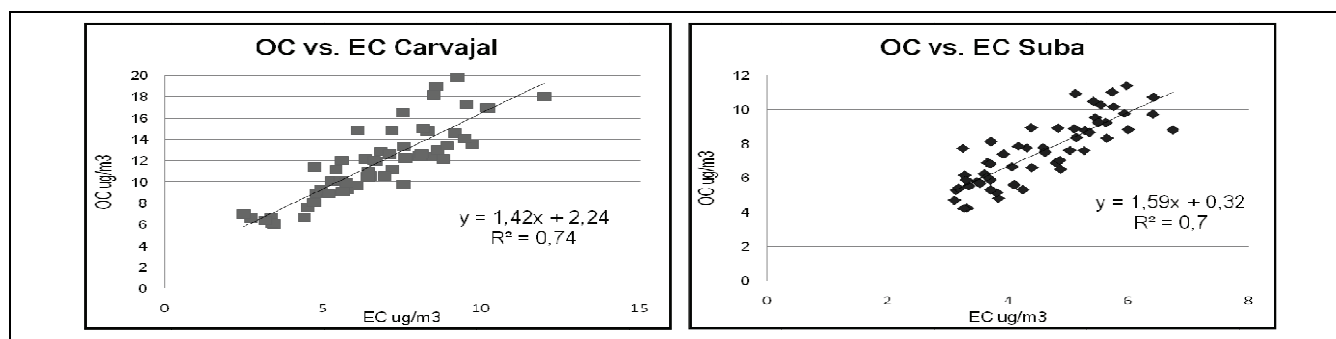


Figura 5. Carbono orgánico (OC) vs. Carbono elemental (EC) / Figure 5. Organic Carbon (OC) vs Elemental Carbon (EC) at both sampling sites

Según Seinfeld y Pandis (1998), un valor de OC/EC entre 1 y 1,2 se puede asociar a fuentes de combustión que utilizan combustible diesel. Sin embargo, estos valores se relacionan con emisiones de fuentes móviles utilizando un diesel de bajo contenido de azufre. Los análisis de Zhang *et al.* (2009) muestran que un diesel con alto contenido de azufre producen mayor índice OC/EC y niveles superiores de las fracciones carbonáceas. De hecho, la relación OC/EC y los niveles de emisión cambian con los patrones de conducción, los cambios de carga y la edad del parque automotor. Las anteriores conclusiones están de acuerdo a lo hallado por Rodríguez y Behrentz (2009), quienes actualizaron el inventario de emisiones de fuentes móviles en Bogotá e identificaron el cilindraje de los vehículos como otro parámetro que afecta la emisión de contaminantes.

La Figura 6 muestra gráficamente la mediana de las composiciones (en este caso se incluyeron las medianas de todos los iones cuantificados). El Ca^{+2} es el catión dominante, y el SO_4^{-2} y NO_3^- los aniones presentes en mayor proporción.

Los datos obtenidos confirman los hallazgos de Rivera y Behrentz (2009) en cuanto al nivel del contenido iónico, entre el 5 y el 10% del PM_{10} recolectado.

In English

However, Pb concentration levels were two orders of magnitude lower than those found by Pachón and Sarmiento (2008) in Bogotá, at a Puente Aranda sampling site, this being the city's main industrial area, having a high density of metallurgy and metalwork facilities. Rivera and Behrentz (2009) also reported higher Zn and Pb levels at the Puente Aranda industrial site and lower levels in residential and commercial sites.

The OC/EC ratio was different at each sampling site in this study (Figure 5) which was attributable to different source contributions.

According to Seinfeld and Pandis (1998), OC/EC ratio values between 1 and 1.2 can be associated with combustion sources using low-sulphur diesel fuel. Zhang *et al.*, (2009) have shown that the combustion of high-sulphur diesel produces a higher OC/EC ratio and higher carbonaceous fraction concentrations. In fact, OC/EC ratio and emission level change with driving patterns, engine load and mileage.

Figure 6 shows the mean ion composition of PM_{10} . Ca^{+2} is the predominant cation, whereas SO_4^{-2} and NO_3^- are the anions making the greatest contribution.

Ion contribution was between 5% and 10% of total PM_{10} mass at both sites, which agrees with Rivera and Behrentz's findings (2009).

En español

Cabe mencionar que durante el muestreo no se utilizaron instrumentos para evitar el acceso de gases ácidos y básicos (HNO_3 , H_2SO_4 , NO_x , SO_x y NH_3) hasta los filtros, lo que puede implicar una sobreestimación de algunas especies iónicas. Sin embargo, los análisis a los datos de la RMCAB no muestran que las concentraciones de estos gases sean muy altas en Bogotá (Gaitán y Behrentz, 2009). Otro factor que no pudo controlarse fue la posible pérdida de parte del nitrato de amonio (NH_4NO_3) depositado sobre los filtros. No obstante, las condiciones de Bogotá durante los meses del muestreo, que se mantuvieron a $12,9^\circ\text{C}$ y 83% de humedad relativa (MAVDT e IDEAM, 2008a, 2008b, 2008c), no favorecen esta pérdida (Judith C. Chow *et al.*, 2005; Ashbaugh y Eldred, 2004; Schaap *et al.*, 2004).

Los análisis de balances iónicos dan pistas sobre la constitución química del material particulado. En general puede suponerse que una partícula tiene neutralidad iónica (carga neutra), lo cual quiere decir que si se miden todos los componentes iónicos en unidades de equivalentes, la suma de aniones es igual a la de cationes (Maxwell-Meier *et al.*, 2004). A partir de los datos de cuantificación, incluyendo todos los iones, se esperaba que las gráficas de equivalentes de cationes vs. equivalentes de aniones, presentarán una pendiente 1:1 (Figura 7; la posible pérdida de nitrato de amonio no afectaría el balance iónico ya que si se llegara a volatizar ocasionaría una pérdida tanto al componente aniónico como al catiónico).

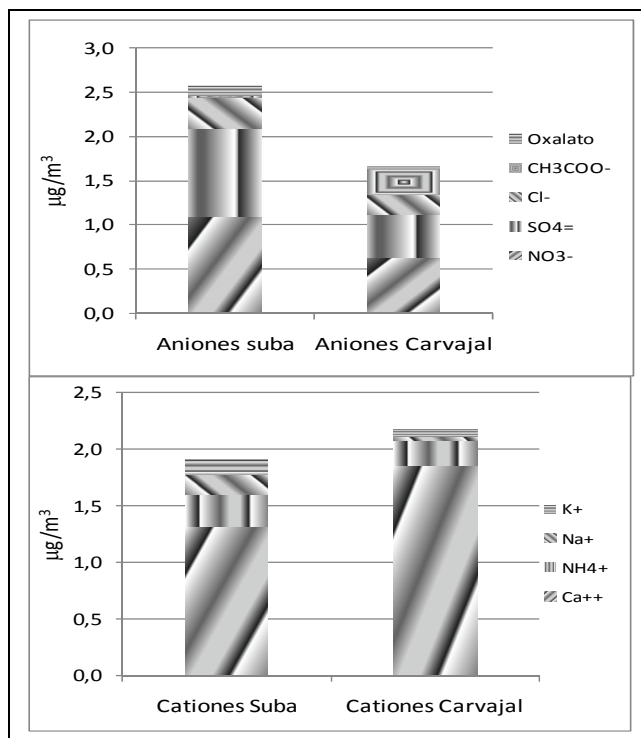


Figura 6. Mediana de aniones (superior) y cationes (inferior)

En este caso, tanto en Carvajal como en Suba existe un exceso de cationes, lo que podría asociarse a la presencia no cuantificada de algún anión. De los análisis realizados se encontró que el déficit aniónico, calculado como la suma de cationes menos la sumatoria de los aniones, estaba bien correlacionado con el catión Ca^{+2} (Figura 8), lo que parece confirmar la presencia de CaCO_3 en el PM_{10} muestreado en los sectores de Suba y Carvajal. El ión carbonato no se cuantificó en este trabajo.

In English

No traps were used to avoid the entrainment of acid or alkaline gases (HNO_3 , H_2SO_4 , NO_x , SO_x and NH_3) in the filters, which could have resulted in overestimating ionic species. However, previous studies have shown that the concentration of such gaseous species is not high in Bogotá (Gaitán and Behrentz 2009). Although ammonium nitrate (NH_4NO_3) could have been lost from collected PM_{10} , air temperature and humidity conditions in Bogotá during the sampling period (12.9°C , 83% relative humidity (MAVDT and IDEAM 2008a; MAVDT and IDEAM 2008b; MAVDT and IDEAM 2008c) would not have promoted such loss (Judith C Chow *et al.*, 2005; Ashbaugh and Eldred 2004; Schaap *et al.*, 2004).

An ionic charge balance was used to check the consistency of the ion analysis. It is reasonable to assume that particulate matter is neutral. Therefore, the sum of all cationic species measured as equivalent units should be equal to the sum of all anionic species (Maxwell-Meier *et al.*, 2004) and a plot of cation equivalent units compared to anion equivalent units would show a 1:1 slope. Figure 7, however, shows that this condition was not satisfied when including the species analysed by ion chromatography.

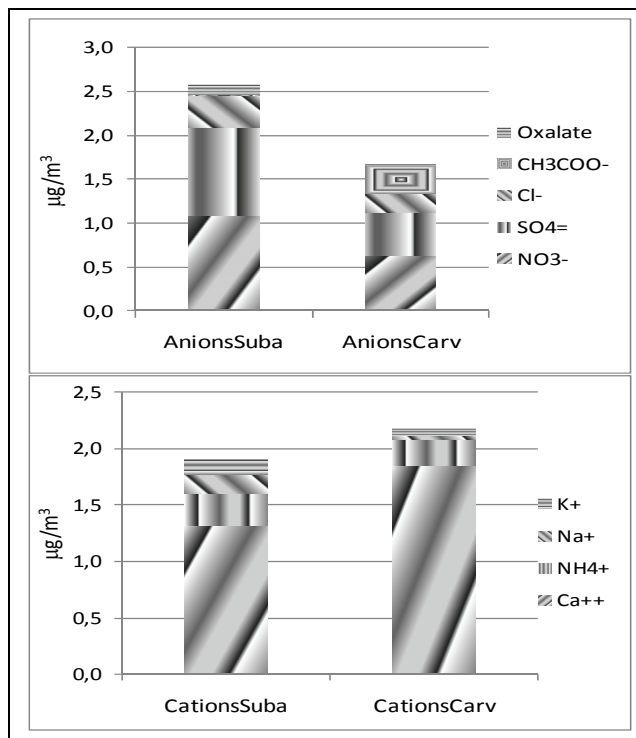


Figure 6. Mean composition of anions (upper) and cationes (lower) at both sampling sites

An excess of cations at both sampling sites suggested that one or more anions were not quantified. The anionic deficit, calculated as being the difference between total cation equivalent units and total anion equivalent units, was found to have a strong association with Ca^{+2} (Figure 8). Such association suggested that the unquantified anion was $\text{CO}_3^{=}$ and that CaCO_3 there contributing to PM_{10} total mass.

En español

In English

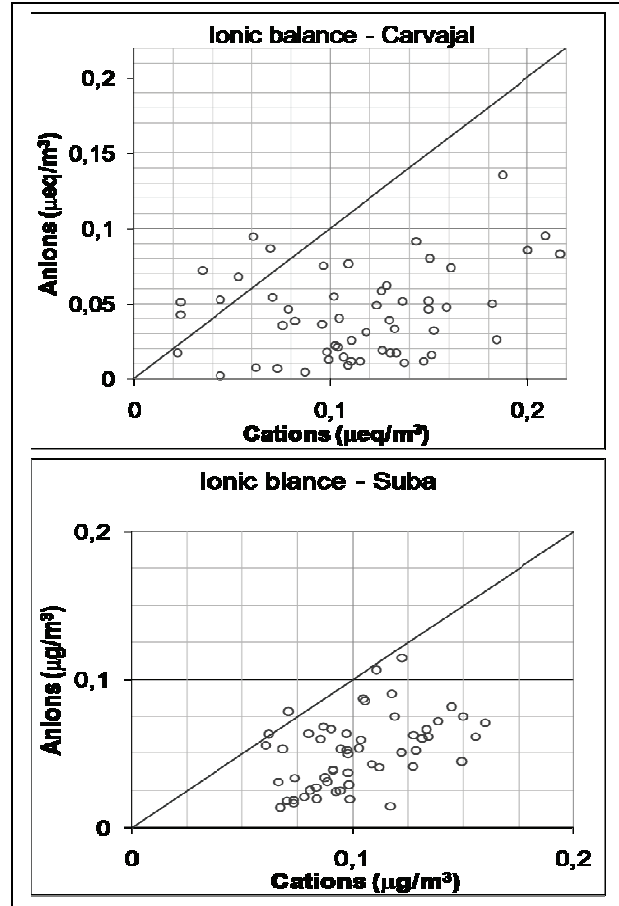
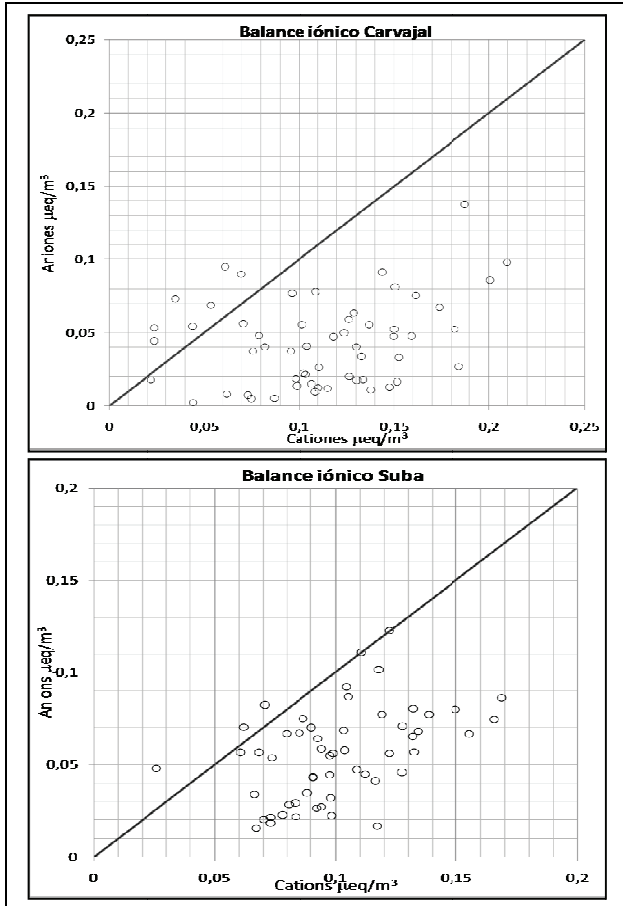


Figura 7. Balances iónicos

Figure 7. Ionic charge balance

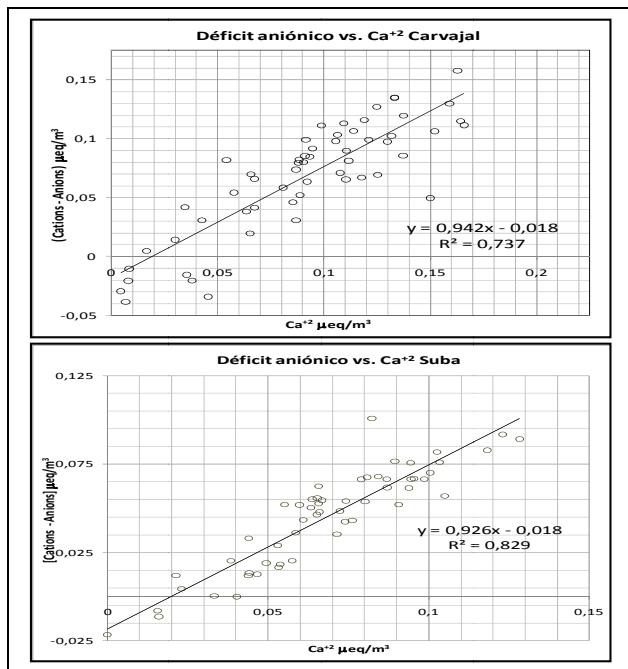


Figura 8. Déficits aniónicos vs. Ión calcio

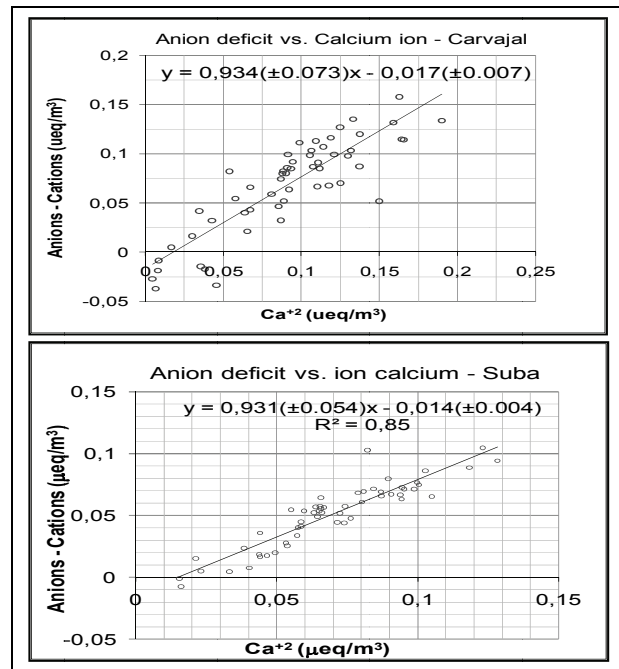


Figure 8. Anion deficit compared to calcium ion

En español

In English

Reconstrucción máscica

Con base en los hallazgos de la caracterización y análisis del balance iónico se realizó una reconstrucción máscica utilizando la fórmula seguida por Lewis *et al.* (2003), modificada para tener en cuenta el carbonato de calcio.

$$\text{Reconstrucción máscica} = 2,5 \cdot \text{Ca}^{+2} + \text{Na} + \text{NH}_4 + \text{K} + \text{Cl} + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{=} + \text{Oxalato} + \text{FO} \cdot \text{OC} + \text{EC} + (1,5 \cdot \text{Mg} + 2,2 \cdot \text{Al} + 2,49 \cdot \text{Si} + 1,94 \cdot \text{Ti} + 2,42 \cdot \text{Fe}) + \text{elementos traza.}$$

Ecuación 1. Reconstrucción máscica a partir de los análisis químicos

FO es el factor para contabilizar el peso de los elementos asociados al carbono orgánico (generalmente hidrógenos y oxígenos). Para Carvajal se usó un FO de 1,6 y para Suba otro de 1,8, teniendo en cuenta que los dos están dentro del intervalo sugerido para aerosoles urbanos ($1,6 \pm 0,2$) 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 (Turpin y Lim, 2001).

En general se obtuvo un buen acuerdo entre los pesos reconstruidos y los determinados gravimétricamente. Las figuras 9 y 10 muestran las correlaciones entre la reconstrucción máscica y los pesos reportados en cada sustrato filtrante. La reconstrucción para los dos puntos de muestreo registra un ajuste bastante aceptable y está de acuerdo con otros resultados para PM_{10} (J. C. Chow *et al.*, 2002; Andrews *et al.*, 2000; Almeida *et al.*, 2006; Vecchi *et al.*, 2008). Los datos anómalos (*outliers*) identificados en las dos gráficas de la figura 10 corresponden a las mismas fechas y están dentro del grupo de datos en el que las concentraciones halladas sobre los filtros de teflón y de cuarzo difieren sustancialmente en las concentraciones halladas (Figura 2).

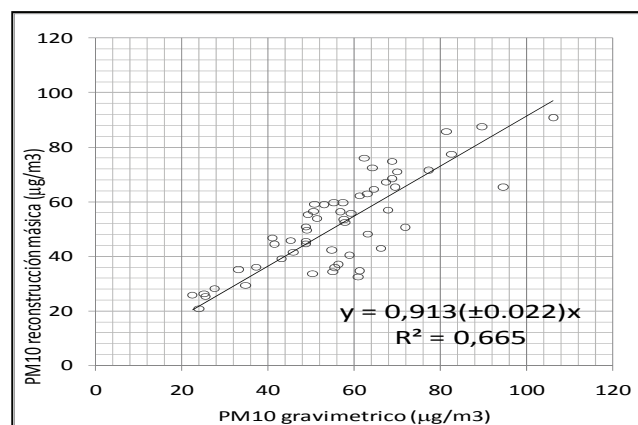


Figura 9. Comparación de reconstrucción máscica vs. gravimétrica – Carvajal

Con base en la mediana de los datos de peso gravimétrico de las partículas recolectadas sobre los filtros de teflón, y las medianas de los datos de aporte porcentual proporcionado por los análisis de las muestras, se calculó la composición promedio del material particulado en cada uno de los puntos de muestreo, la cual se aprecia en la figura 11. La fracción designada como OM representa la materia orgánica, calculada a partir del resultado del carbón orgánico al multiplicar por el factor FO explicado arriba, que incluye la masa de oxígeno e hidrógeno asociada a las cadenas carbonadas.

Por otro lado, la fracción designada como trazas se refiere a los metales y otros elementos presentes en concentraciones menores.

Mass closure

Mass closure calculations were made using the model suggested by Lewis *et al.*, (2003), modified to take into account calcium carbonate from the ionic charge balance.

$$\text{Mass closure} = 2,5 \cdot \text{Ca}^{+2} + \text{Na} + \text{NH}_4 + \text{K} + \text{Cl} + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{=} + \text{Oxalato} + \text{FO} \cdot \text{OC} + \text{EC} + (1,5 \cdot \text{Mg} + 2,2 \cdot \text{Al} + 2,49 \cdot \text{Si} + 1,94 \cdot \text{Ti} + 2,42 \cdot \text{Fe}) + \text{trace elements}$$

Equation 2. Mass closure from chemical analysis

FO is the factor that quantifies the contribution of elements associated with organic carbon, including hydrogen and oxygen. This factor was assumed to be 1.6 for Carvajal and 1.8 for Suba, taking into account that both are within the range suggested for urban aerosols ($1,6 \pm 0,2$) and that organic compounds would have a longer lifespan in Carvajal, which has an industrial influence, than in Suba, which has a rural influence (Turpin and Lim 2001).

A fairly good agreement was observed between gravimetric PM_{10} concentration and the result of mass closure from chemical analysis, as shown in Figure 9 and Figure 10. The correlation agreed with average results for PM_{10} studies (J C Chow *et al.*, 2002; Andrews *et al.*, 2000; Almeida *et al.*, 2006; Vecchi *et al.*, 2008). Outliers identified in Figure 10 corresponded to the same dates and the same group of data that showed differences between quartz and PTFE filters (Figure 2).

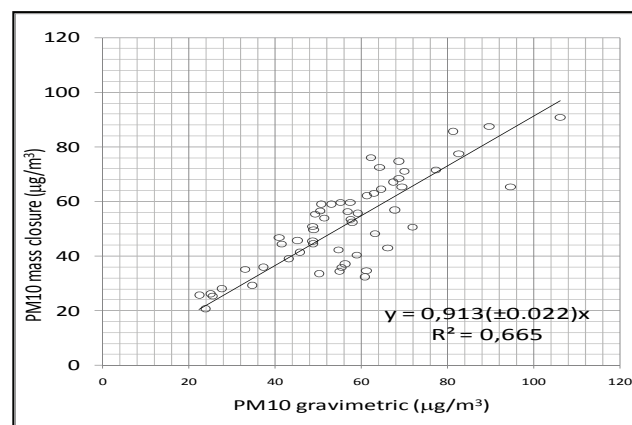
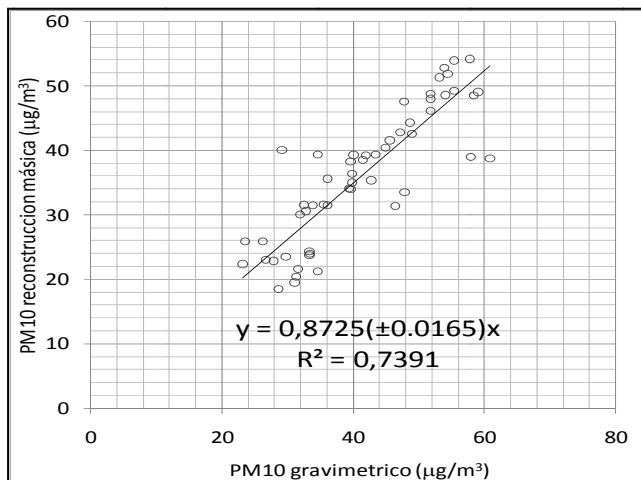


Figura 9. Gravimetric PM_{10} compared to mass closure – Carvajal

Based on mean gravimetrically-determined mass concentration on PTFE filters and mean chemical mass closure, mean PM_{10} composition was calculated at both sampling sites, as shown in Figure 11, where OM stands for organic material, calculated using the organic factor mentioned above.

The trace fraction in Figure 11 refers to metals and other low-concentration elements

En español



In English

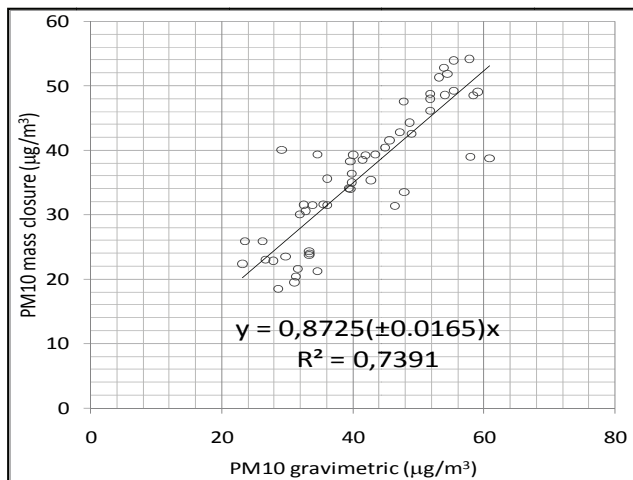


Figura 10. Comparación de reconstrucción másica vs. gravimétrica – Suba

Figure 10. Gravimetric PM10 compared to mass closure – Suba

Un aporte significativo a la masa total de PM₁₀ corresponde a material mineral proveniente del suelo y polvo resuspendido, fracción asociada a partículas gruesas y que se reduciría drásticamente al muestrear PM_{2,5}, como lo sugieren los resultados de Rivera y Behrentz (2009). Sin embargo, la suma de las fracciones carbonáceas constituyen un aporte aún más importante, entre 50 y 65% del total del PM₁₀, acorde con lo reportado por Pachón *et al.* (2008). Las posibles fuentes asociadas al aporte a estas fracciones son los vehículos automotores y las fuentes fijas de combustión (Rivera y Behrentz, 2009; Fandiño y Behrentz, 2009; Rodríguez y Behrentz, 2009). La fracción iónica no es tan alta como la que se ha encontrado en ciudades norteamericanas, y está en el mismo rango de las conclusiones obtenidas en otros estudios en Bogotá. Pachón *et al.* (2008) hallaron un 9% de componente iónico en Puente Aranda, mientras que en Rivera y Behrentz (2009) este aporte fue de 3,5% en Puente Aranda y 7% en una zona residencial. El aporte de material no identificado generalmente se asocia a la presencia de agua ligada al material particulado o a diferencias entre el factor utilizado para calcular la materia orgánica y el que se presenta en la realidad.

Crustal material, likely associated with suspended dust, makes a strong contribution to total PM₁₀ mass. This kind of contribution is normally associated with coarse particles and would be significantly reduced if PM_{2,5} were analysed, as shown by Rivera and Behrentz (2009). Carbonaceous fractions made an even more significant contribution (50% to 65% of total PM₁₀), agreeing with that reported by Pachón *et al.*, (2008). Sources likely associated with these fractions are vehicles and industrial combustion sources such as boilers (Rivera and Behrentz 2009; Fandiño and Behrentz 2009; Rodríguez and Behrentz 2009). The ionic fraction was in the same range as that found in other studies conducted in Bogotá and was not as high as that found in American cities. The ionic fraction found by Pachón *et al.*, (2008) was 9% of total mass at Puente Aranda, while Rivera & Behrentz (2009) reported 3.5% at Puente Aranda and 7% at a residential site. Unidentified material is commonly associated with moisture or a biased correction factor used for calculating organic material.

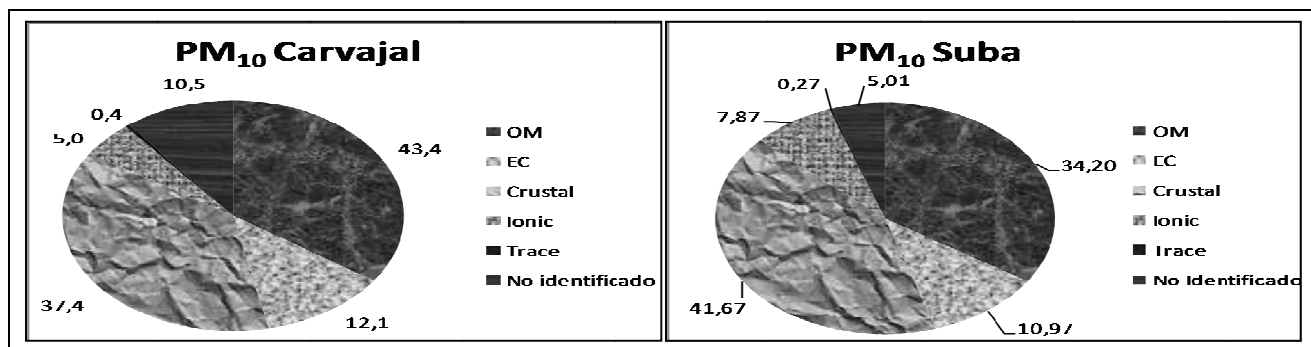


Figura 11. Composición media porcentual del PM10 durante el muestreo

Figure 11. Mean percentage PM10 composition at both sampling sites

Existen diferencias entre Carvajal y Suba, primero en las concentraciones de PM₁₀, donde Carvajal presenta mayores valores que Suba, mientras que en la composición Suba muestra niveles menores de fracciones carbonáceas y mayor porcentaje de contenido iónico. Estas diferencias están probablemente relacionadas con el tipo de fuentes de contaminación que afectan cada área de la ciudad.

There were differences between Carvajal and Suba, first in PM₁₀ concentration where Carvajal was higher than Suba; Suba showed lower levels of carbonaceous fractions and higher ionic content by composition. These differences were probably related to the kind of sources that affect each area in the city.

En español

In English

Conclusiones

Los mayores aportes al PM_{10} en Bogotá están constituidos por fracciones carbonáceas, las cuales están asociadas principalmente a las fuentes de combustión, tanto fijas como móviles. La fracción mineral, asociada a polvo fugitivo o resuspendido por fuentes móviles, es también apreciable, aunque su aporte al $PM_{2.5}$ es, muy probablemente, mucho menor.

A partir del análisis iónico se concluye que, si se realizan caracterizaciones de PM_{10} , es recomendable llevar a cabo la cuantificación del ión carbonato, de manera que se pueda comprobar la presencia de carbonato de calcio de manera directa y contabilizarla en el balance iónico. El componente iónico no es muy alto comparado con ciudades de Estados Unidos, donde la producción de energía térmica hace que los precursores de estas especies se emitan en mayor cantidad. En general, el muestreo y caracterización de material particulado proporcionan más elementos para entender la composición e interacciones entre las especies químicas en las partículas, y el análisis de los resultados de dicha caracterización provee herramientas para la validación interna de los datos. Este tipo de análisis es recomendado en estudios de caracterización química, en especial en aquellos que pretendan utilizar dicha caracterización como insumo para modelos de receptor.

Es necesario tratar de mejorar la resolución de los resultados obtenidos por la técnica de EDXRF, bien sea por ajuste de los parámetros de la técnica, o garantizando la obtención de muestras con mayor cantidad de masa de partículas en los filtros. El análisis de la variación de la composición en periodos temporales (día-noche), y su relación con los datos meteorológicos, podría proporcionar más elementos para la comprensión de la dinámica y la composición del material particulado en Bogotá.

Agradecimientos

Los autores expresan agradecimientos a Colciencias por el apoyo financiero que hizo posible el desarrollo de este trabajo. También se agradece a Ted Russell y al Georgia Institute of Technology por permitir el uso de sus instalaciones en parte del trabajo de caracterización.

Bibliografía / References

- Almeida, S.M., C.A. Pio, M.C. Freitas, M.A. Reis, M.A. Trancoso., Approaching $PM_{2.5}$ and PM_{10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution., *Science of The Total Environment*, 368, No. 2-3, 2006, pp. 663-674.
- Andrews, E., P. Saxena, S. Musarra, L.M. Hildemann, P. Koutrakis, P.H. McMurry, I. Olmez, W.H. White., Concentration and Composition of Atmospheric Aerosols from the 1995 SEAVS Experiment and a Review of the Closure between Chemical and Gravimetric Measurements., *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 2000, pp. 648-664.
- Ashbaugh, Lowell L, Robert A. E., Loss of particle nitrate from teflon sampling filters: effects on measured gravimetric mass in California and in the IMPROVE network., *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), Vol. 54, No. 1, 2004, pp. 93-104.

Conclusions

Carbonaceous material associated with industrial and mobile combustion sources accounted for the main contribution to PM_{10} at residential sites in Bogotá. Crustal material, associated with suspended dust was also significant.

The ionic charge balance results showed that carbonate ion should be analysed when characterising particulate matter to verify its neutrality. The ionic component of PM_{10} in Bogotá was lower than that found in American cities where thermal energy production increases the emission of ionic precursors into the atmosphere. The results of this study and its predecessors have shown that thorough chemical characterisation is useful for obtaining a better understanding of interactions between the chemical species that constitute particulate matter and the contribution of different sources. The use of tools such as the ionic charge balance and mass closure are key in checking internal consistency and validating chemical analysis results. Their use in further chemical characterisation studies is thus highly recommended, particularly if additional techniques (i.e. receptor models) are to be used for determining source contributions to particulate matter.

The resolution of EDXRF analysis for PM_{10} must be improved, either by adjusting instrument parameters or increasing the sampling time to collect higher particulate matter mass on each filter. Different sampling periods (i.e. day of night) and their relationship to meteorological variables could help in understanding source contribution and the dynamics of particulate matter in Bogotá's atmosphere

Acknowledgements

This work was supported by COLCIENCIAS and the Universidad Nacional de Colombia's National Research Office. The authors would like to express their sincere appreciation to Ted Russell and Jorge Pachón at the Georgia Institute of Technology for allowing us to use the TOT and IC instruments and contributing to our discussion on the results from this study.

- Chow, J. C., John G. Watson, Eric S. E., E. Vega., Chemical composition of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Mexico City during winter 1997., *The Science of Total Environment*, 287, 2002, pp. 177-201.
- Chow, J. C., John G. W., Douglas H. L., Karen L. M., Loss of $PM_{2.5}$ nitrate from filter samples in central California., *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 55, No. 8, 1995, pp.1158-1168.
- Dawidowski, L., Composición multielemental del material particulado, de los receptores a las fuentes., In I Congreso Colombiano de Calidad del aire, Manizales: Universidad Nacional de Colombia, 2007.
- EPA., Determination of metals in ambient particulate matter using X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy., EPA, 1999.. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-3.pdf>.
- Fandiño, M., Eduardo B., Actualización del inventario de emisiones atmosféricas provenientes de fuentes fijas en Bogotá a través de

- mediciones directas., M.Sc., thesis, Universidad de Los Andes, 2009. http://biblioteca.uniandes.edu.co/Tesis_12009_primer_se_mestre/525.pdf.
- Fenger, J., Urban air quality., *Atmospheric Environment* 33, No. 29, 1999, pp. 4877-4900. doi:10.1016/S1352-2310(99)00290-3.
- Gaitán, M., Eduardo B., Evaluación del estado de la calidad del aire en Bogotá., MSc thesis, Universidad de Los Andes, January, 2009.
- Lewis, C., Gary N., Teri C., Ronald H., Source Apportionment of Phoenix PM2.5 Aerosol with the Unmix Receptor Model., *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 2003, pp. 325-338.
- MAVDT, IDEAM., Informe 163, Condiciones meteorológicas en Colombia durante junio de 2008 y proyecciones en el corto y largo plazo. IDEAM., August, 2008a.
- MAVDT, IDEAM., Informe 162, Condiciones meteorológicas en Colombia durante junio de 2008 y proyecciones en el corto y largo plazo., IDEAM, July, 2008b.
- MAVDT, IDEAM., Informe 164, Condiciones meteorológicas en Colombia durante junio de 2008 y proyecciones en el corto y largo plazo., IDEAM, September, 2008c.
- Maxwell-Meier, K., R. Weber, C. Song, D. Orsini, Y. Ma, G. R. Carmichael, D. G. Streets., Inorganic composition of fine particles in mixed mineral dust-pollution plumes observed from airborne measurements during., *ACE-Asia*, 2004. <http://www.agu.org/pubs/crossref/2004/2003JD004464.shtml>.
- MMAVDT, IDEAM. Informe anual sobre el Estado del Medio Ambiente y los Recursos Naturales Renovables en Colombia: Calidad del Aire., IDEAM, 2007. <http://www.ideam.gov.co/infoanual/PDFSeccionados/CalidadAirePreliminares.pdf>.
- Pachon, J., A. Russell, H. Sarmiento, B. Galvis., Identification of secondary aerosol formation in Bogota: a preliminary study., In. Portland: A&WMA, June, 2008.
- Pachón, J., Sarmiento, H., Análisis espacio-temporal de la concentración de metales pesados en la localidad de Puente Aranda de Bogotá-Colombia., *Revista de Ingeniería Universidad de Antioquia*, No. 47, 2008, pp. 120-133.
- Páez, C., Determinación de metales en las partículas del aire., M.Sc. thesis, Universidad de Los Andes, 1998.
- PANalytical. Analysis of air filters according to EPA method I.O 3.3. PANalytical B.V., 2008.
- Rivera, J., Eduardo B., Identificación de fuentes de contaminación por material partuculado en Bogotá., MSc thesis, Universidad de Los Andes, 2009.
- Roa, M., Medición de metales en las partículas del aire., MSc thesis, Universidad de Los Andes, 1999.
- Rodríguez, P., Eduardo B., Actualización del inventario de emisiones de fuentes móviles para la ciudad de Bogotá a través de mediciones directas., M.Sc. thesis, Universidad de Los Andes, 2009.
- Schaap, M., G. Spindler, M. Schulz, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wieprecht, et al., Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL., *Atmospheric Environment*, 38, No. 38, 2004, pp. 6487-6496.
- SDA, Secretaría Distrital de Ambiente., Informe Anual de Calidad del aire de Bogotá - 2007., Informe. Bogotá D.C.: Secretaría Distrital de Ambiente, June, 2008.
- Seinfeld, John H., S. N. Pandis., *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change.*, 1st ed., New York: John Wiley, 1998.
- Turpin, Barbara, H. J. Lim., Species Contributions to PM2.5 Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass., *Aerosol Science and Technology* 35, 2001, pp. 602-610.
- US-EPA. Guidance on the Use of Models and Other Analyses for Demonstrating Attainment of Air Quality Goals for Ozone, PM2.5, and Regional Haze Draft 3.2. U.S. EPA; Research Triangle Park, 2006.
- US-EPA., Probe and Monitoring Path Siting Criteria for Ambient Air Quality Monitoring - Appendix E to Part 58., Código de Reserva Federal, 2008.
- Vecchi, R., M. Chiari, A. D'Alessandro, P. Fermo, F. Lucarelli, F. Mazzei, S. Nava, et al., A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy., *Atmospheric Environment* 42, No. 9, 2008, pp. 2240-2253. World Health Organization. 2006.
- Air Quality Guidelines: Global Update: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide. Copenhagen, Denmark: World Health Organization. 2005
- Zhang, Jie, Kevin He, Yunshan Ge, and Xiaoyan Shi., Influence of fuel sulfur on the characterization of PM10 from a diesel engine., *Fuel* 88, 2009, pp. 504-510.