



## DETERMINACIÓN DE IONES SOLUBLES EN PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS INHALABLES (PM<sub>10</sub>) POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA EN MARACAIBO, VENEZUELA

Dra. Yulixis Cano<sup>1,2\*</sup>, Dr. José A. Morales<sup>2</sup>, MSc. Beatriz Sosa de Borrego<sup>2</sup>, Dra. Ligbel Sánchez<sup>2</sup>, MSc. Harvi Velásquez<sup>2</sup>, Dr. Julio Torres<sup>1</sup>, Lic. Brinolfo Montilla<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Ciencias Ambientales, Departamento de Química, Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador. <sup>2</sup>Laboratorio de Química Ambiental, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

\*Autor para la correspondencia. Email: ycano@utm.edu.ec

Recibido: 10-1-2017 / Aceptado: 21-3-2017

### RESUMEN

En este trabajo se evaluaron las concentraciones de los iones solubles en agua en las partículas inhalables (PM<sub>10</sub>) usando cromatografía iónica. Para el análisis de Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> en partículas inhalables colectadas en la ciudad de Maracaibo (Venezuela) se utilizó la técnica de cromatografía iónica (CI) con un sistema con un sistema DIONEX modelo 2000i/sp. El análisis por CI fue comparado con los valores obtenidos por la técnica de ICP-OES. Los resultados por CI están muy cercanos a los obtenidos por ICP-OES y es una excelente alternativa confiable y exacta para el análisis de cationes en partículas atmosféricas. Los altos niveles de sulfato, nitrato y cloruro encontrados podrían estar relacionados con importantes emisiones de la industria petrolera, petroquímica; y el tráfico automotor en la atmósfera de la ciudad. Al comparar las concentraciones de los iones evaluados en este estudio con las zonas rurales de Venezuela y el mundo revelo que estos son alrededor de 10 veces más altos. Las concentraciones de los iones evaluados en Maracaibo fueron similares a los reportados en La Concepción (Venezuela) y Heredia (Costa Rica). Sin embargo, los valores reportados para ciudades como Ahváz (Irán), Shanghai (China) y Haungshi (China), son aproximadamente de 2 a 10 veces mayores que en este estudio.

**Palabras clave:** PM<sub>10</sub>, partículas atmosféricas, aniones y cationes.

## DETERMINATION OF IONS IN INHALABLE AIRBORNE PARTICLES (PM<sub>10</sub>) BY ION CHROMATOGRAPHY OF MARACAIBO CITY, VENEZUELA

### ABSTRACT

In this work concentrations of water soluble ions in inhalable particles (PM<sub>10</sub>) were evaluated using ion chromatography. For the analysis of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> in inhalable particles collected in Maracaibo (Venezuela) the ion chromatography (IC) technique was used with a DIONEX model 2000i / sp system. The analysis by IC of metallic cations was compared with the values obtained by ICP-OES techniques. The results by IC closely agreed with those obtained by ICP-OES and this excellent alternative technique enabled accurate and reliable analysis of cations in atmospheric particles. The high levels of sulfate,

nitrate and chloride found could be related to important emissions from the petroleum, petrochemical industry; and automotive traffic in the atmosphere of the city. Comparing the concentrations of ions evaluated in this study with rural areas of Venezuela and the world revealed that these are about 10 times higher. The concentrations of ions evaluated in Maracaibo were similar to those reported in La Concepción (Venezuela) and Heredia (Costa Rica). However, reported values for cities like Ahváz (Iran), Shanghai (China) and Haungshi (China), are approximately 2 to 10 times higher than in this study.

**Key words:** PM<sub>10</sub>, atmospheric aerosols, anions and cations.

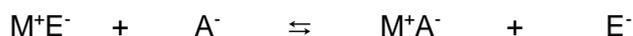
## 1. INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha incrementado el interés en la realización de estudios sobre material particulado atmosférico debido a su importante influencia en el clima y los efectos adversos que causa en la salud humana. Las partículas atmosféricas consisten en dos clases principales: las partículas con un tamaño relativamente grande que son rápidamente sedimentables, y las partículas más pequeñas las cuales permanecen suspendidas por largos períodos de tiempo y pueden ser transportadas a largas distancias bajo condiciones meteorológicas favorables (van Zelm y col., 2008). Entre estas últimas se encuentran las partículas atmosféricas con un diámetro aerodinámico menor de 10  $\mu\text{m}$ , las cuales se denominan partículas inhalables (PM<sub>10</sub>), éstas constituyen un componente importante del aerosol atmosférico y son consideradas contaminantes principales en las áreas urbanas. Las emisiones antropogénicas de diversos elementos dentro de la atmósfera es un problema que se ha incrementado en la sociedad moderna, como por ejemplo las actividades industriales, producción de energía, tratamiento de aguas residuales, emisiones vehiculares, como naturales (erosión de los suelos, polvos minerales, erupciones volcánicas, aerosol marino, partículas biogénicas, entre otras) que introducen a la atmósfera gran cantidad de contaminantes (Caumo y col., 2016, Fukai y col., 2007, Galindo y Yubero, 2017, Jacob y col., 2009). La composición de partículas atmosféricas está influenciada por un equilibrio entre las fuentes emisoras, las transformaciones químicas en la atmósfera, los efectos del transporte a largas distancias y los procesos de remoción (EPA 2010). Se ha determinado que las áreas tropicales juegan un papel importante en la química de la atmósfera de la tierra y se conoce muy poco sobre la composición química de las partículas suspendidas en la atmósfera tropical de Venezuela, por ende es importante realizar este tipo de evaluaciones (Jacob y col., 2009, Morales y col., 1998, Pacheco y col., 2005, Tai-Yi 2010).

Una fracción importante de las partículas suspendidas en la atmósfera consiste de iones inorgánicos solubles en agua, principalmente nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sodio (Na<sup>+</sup>), potasio (K<sup>+</sup>), calcio (Ca<sup>2+</sup>) y magnesio (Mg<sup>2+</sup>), todos relacionados con el ciclo de nutrientes

(Caumoa y col., 2016, Jacob y Winner, 2009, Pacheco y col., 2005, Sanhueza y Rondon, 1998, Saxena y col., 2017, Tai-Yi, 2010). La cromatografía iónica (CI) se ha establecido como una técnica analítica importante para la determinación de iones inorgánicos en aguas ambientales, tales como el agua potable, aguas residuales y extractos acuosos sólidos; debido a sus múltiples ventajas, como por ejemplo, la velocidad en los análisis y la posibilidad de realizar determinaciones sensibles y exactas de varios iones en una sola corrida, altamente sensible, presenta muy pocas interferencias y usa volúmenes muy bajos de muestras ( $\mu\text{L}$ ).

La CI consiste en la competencia de los iones (cationes o aniones) de las muestras a analizar con los de la fase móvil utilizada por los sitios activos de la resina (columna cromatográfica). El proceso de intercambio iónico puede ser ilustrado tomando como ejemplo el intercambio aniónico y la columna se representa como  $\text{M}^+\text{E}^-$ , donde  $\text{M}^+$  denota la resina y  $\text{E}^-$  representa el contra-ión. Al entrar en contacto una solución que contenga un anión diferente, denominado  $\text{A}^-$ , con la resina, se establece el siguiente equilibrio:



Este intercambio es estequiométrico, es decir, un ion monovalente desplaza un contra-ión monovalente. La selectividad en las separaciones cromatográficas depende de varios factores, siendo los más importantes: la carga, el tamaño del ion y la afinidad del mismo con la resina de intercambio iónico (Galindo y Yubero, 2017, Shahid y col., 2016, Zamora y col., 2016).

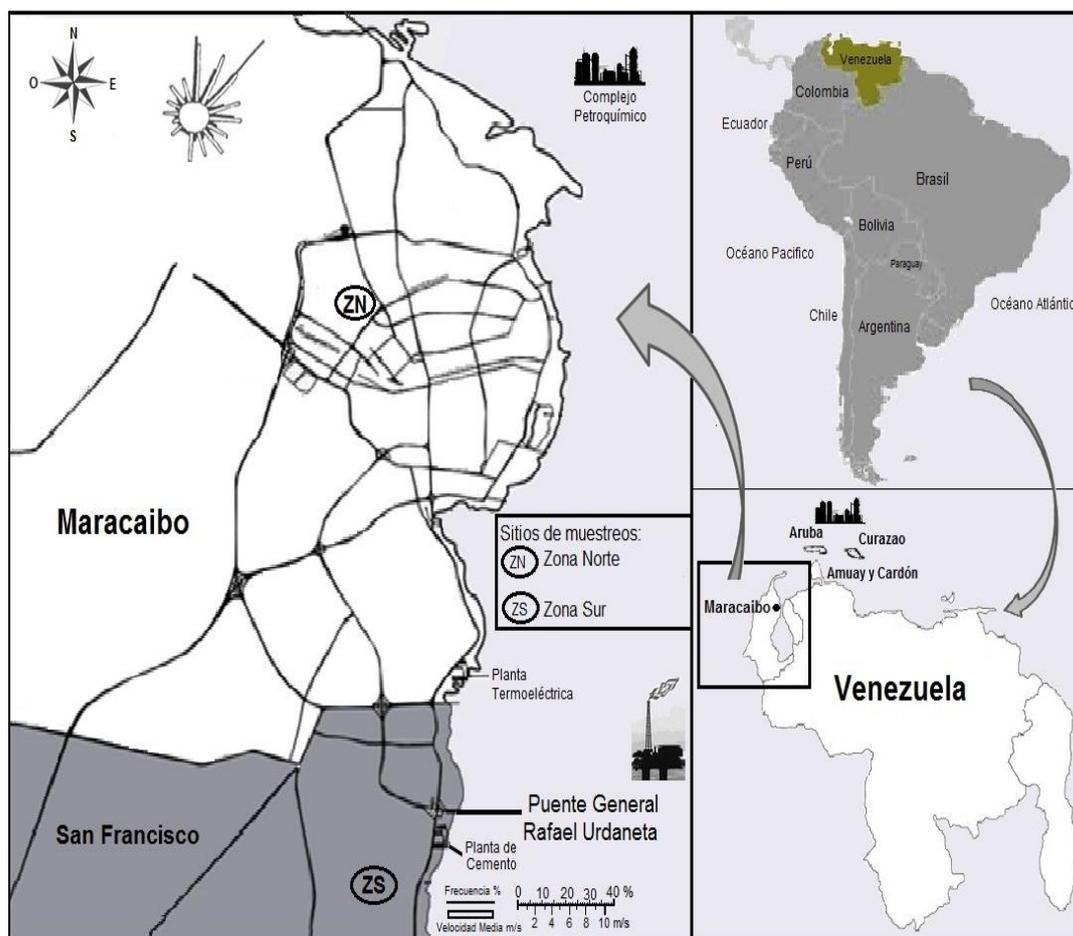
El objetivo principal de este trabajo fue determinar las concentraciones de los iones solubles en agua en las partículas atmosféricas PM<sub>10</sub> (<10  $\mu\text{m}$ ) usando cromatografía iónica y comparar los niveles de concentración de los iones evaluados en las PM<sub>10</sub> en función de los valores reportados en otros sitios de Venezuela y el mundo.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Descripción de los sitios de muestreo

La ciudad de Maracaibo se encuentra situada geográficamente en la costa occidental del Lago de Maracaibo frente a la bahía de El Tablazo en el Estado Zulia, entre las siguientes coordenadas: 10°31' - 10°46' de latitud norte y 71°35' - 71°97' de longitud oeste. Tiene una población aproximada de 1,8 millones de habitantes y una superficie de 1.543 km<sup>2</sup>. Se han identificado posibles fuentes de emisiones antropogénicas importantes vientos arriba de

los sitios de muestreo tales como las refinerías de Amuay y Cardón y probablemente las de Aruba y Curazao, el complejo petroquímico El Tablazo (plantas de amoníaco y de cloro-soda) ubicado en la Costa Occidental del Lago de Maracaibo, y emisiones de industrias medianas locales: una planta de cemento y una planta termoeléctrica. Como se puede observar en la Figura 1 se presentan los sitios de recolección de muestras seleccionados, los mismos se ubicaron en las zonas norte y sur de la ciudad de Maracaibo, con distancia aproximada de 17 km entre ambos sitios.



**Figura 1.** Mapa de la ciudad de Maracaibo, Estado Zulia (Venezuela) con los sitios de recolección de muestras: ZN (Zona Norte) y ZS (Zona Sur).

Las características climáticas de Maracaibo corresponden a las de la zona norte costera de la cuenca del Lago de Maracaibo, la cual está rodeada en su mayor parte por cordilleras con un solo lado abierto hacia el norte, presenta un clima seco y caliente con una precipitación aproximada de 400 mm por año. El régimen anual de precipitaciones presenta dos máximos en mayo-junio y octubre y dos mínimos en marzo y julio-agosto (Velásquez, Ramón 2003). El promedio anual de temperatura es aproximadamente 29°C. El sistema de vientos está constituido por dos tipos de vientos: los alisios provenientes del noreste y los locales que resultan del calentamiento desigual de las masas de agua y de tierra

durante el día. La dirección predominante de los vientos es norte-noreste (NNE) (López y col., 2010).

## 2.2. Recolección y extracción de muestras

Para la recolección de las partículas inhalables se emplearon equipos recolectores de alto volumen para PM<sub>10</sub>, Graseby Andersen GMW10, ubicados en los dos sitios de recolección de muestras (Ver Figura 1). Las muestras se colectaron sobre filtros de microfibra de cuarzo, durante aproximadamente 24 horas con una velocidad de flujo de 40 pies<sup>3</sup>/min, entre los meses de marzo y octubre del 2000, con una frecuencia de recolección de una muestra por semana (Gaceta Oficial N° 4.899, 1995), para un total de muestras de PM<sub>10</sub> igual a 39 en la zona norte y 35 en la zona sur. Los filtros se estabilizaron a las condiciones ambientales del laboratorio durante 24 horas, antes y después de la recolección de las muestras. Luego fueron pesados con una balanza analítica (marca Sartorius Analytic, modelo: AC 210S-00v1A), de precisión y exactitud adecuada (0,00001 g). Los mismos se guardaron en bolsas plásticas herméticas cerradas e identificadas. Para disminuir las posibles interferencias debido a impurezas que se pudiesen presentar se prepararon blancos, tomando 22 filtros no expuestos seleccionados al azar del lote de filtros utilizados para la recolección de las muestras. Se realizó una extracción acuosa en caliente a un cuarto de filtro, aplicando agitación mecánica por media hora. Una fracción fue preservada con cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) para el análisis de los aniones: cloruro (Cl<sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y fosfato (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) y la otra fracción se preservó con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para el análisis de los cationes: sodio (Na<sup>+</sup>), potasio (K<sup>+</sup>), calcio (Ca<sup>2+</sup>) y magnesio (Mg<sup>2+</sup>), se usaron envases de polietileno y se refrigeraron a 4°C hasta el análisis (Sanhueza y col., 2005; Morales y col., 1998).

## 2.3. Instrumentación y condiciones experimentales

Se analizaron un total de 74 muestras de PM<sub>10</sub> (39 en la zona norte y 35 en la zona sur) y los 22 filtros no expuestos (blancos) usando un cromatógrafo iónico Dionex 2000i/sp, equipado con una bomba isocrática, válvula inyección de alta presión con un volumen de inyección de 10 µL y un detector de conductividad (CDM-2). Se usaron las columnas analíticas Ionpac AS14 y CS12A con guarda columnas AG14 y CG12A para aniones y cationes, respectivamente. Los eluyentes usados fueron Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3,5 mM, NaHCO<sub>3</sub> 1,0 mM para aniones y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 22 mM para cationes (flujos 1 y 0,5 ml/min, respectivamente) y agua desionizada como regenerante (flujo 2 ml/min). La escala de conductividad fue de 30 µS. Para el análisis de los metales por la técnica analítica ICP-OES se usó un sistema Optima

3000XL, equipado con un generador de energía de radiofrecuencia (1,3 KW) y un nebulizador de flujo cruzado. Se usó Argón para la formación del plasma (15,0 L/min), como gas auxiliar (0,5 L/min) y de arrastre (0,8 L/min), metodología ampliamente reportada (Sánchez y col., 2009; Morales y col., 1998).

## **2.4. Reactivos**

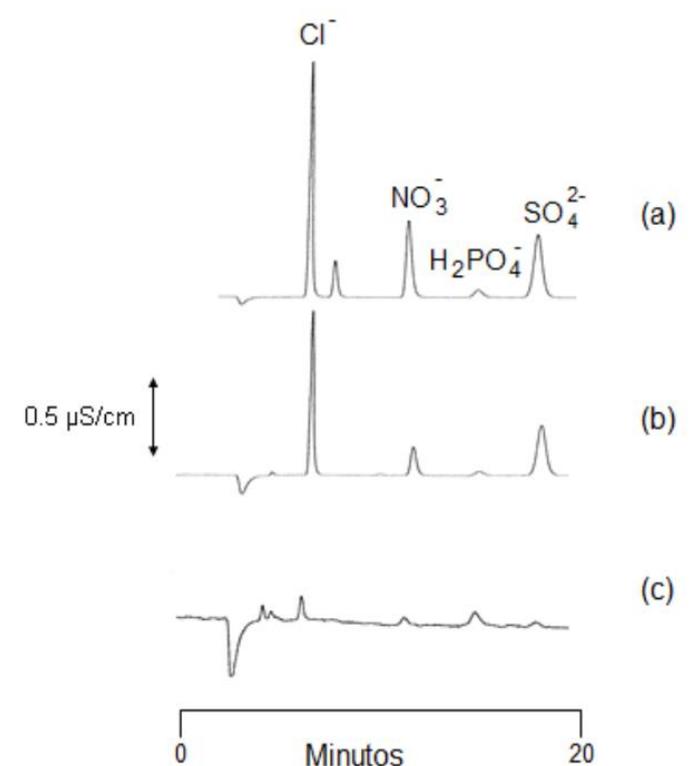
Todos los reactivos usados fueron de alta-pureza. Las soluciones estándar para aniones se prepararon usando sales de sodio de: cloruro (Riedel-de Haën, Seelze-Hannover, Alemania), nitrato, fosfato y sulfato (Merck, Darmstadt, Alemania); se disolvieron en agua desionizada (1000 mg/L) y se preservaron con  $\text{CHCl}_3$ . Las soluciones estándar para los cationes fueron preparadas diluyendo stock comerciales de 1000 mg/L de cada metal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) en 2%  $\text{HNO}_3$  (Merck, Darmstadt, Alemania). Todos los estándares y las muestras se preservaron de igual forma (Sánchez y col., 2009, Morales y col., 1998). El análisis estadístico realizado a los valores obtenidos de los iones en  $\text{PM}_{10}$  consistió en determinar: media aritmética (valor más probable), desviación estándar (DE, dispersión de los valores obtenidos), el factor de correlación ( $r$ ) entre datos, su nivel de significancia ( $p$ ) y la comparación entre las medias obtenidas para establecer diferencias significativas; las diferencias se consideraron significativas a  $p < 0,05$  (95% de confianza). Los cálculos se realizaron usando el paquete estadístico Statgraphics X64 para Windows 7 y se trabajó en hojas de cálculo del programa Microsoft Excel.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

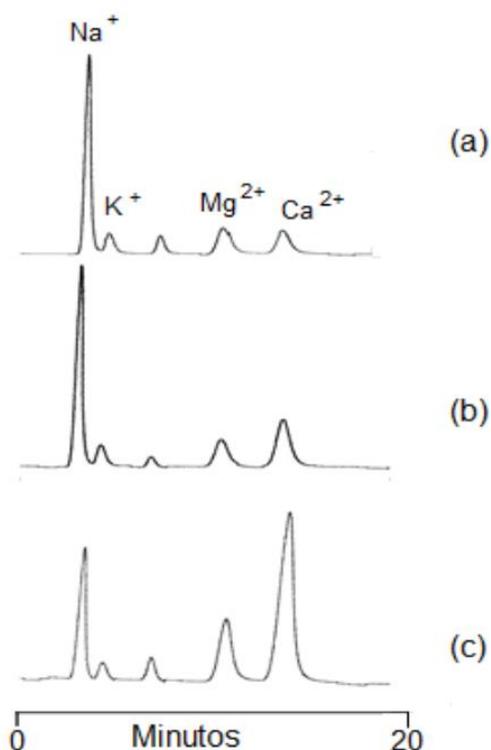
### **3.1. Identificación y cuantificación**

En las **Figuras 1 y 2** se presentan la resolución y el tiempo de análisis para: solución estándar, un extracto de particulado atmosférico  $\text{PM}_{10}$ , un blanco (filtro no expuesto) y un material de referencia (SLRS-3), este último solo en la Figura 2.

El comportamiento típico para todas las muestras se puede observar en las Figuras 1 y 2, obteniéndose adecuada separación entre cada pico lo que indica una buena resolución (picos simétricos, no ensanchados) y muy buena reproducibilidad (el mismo tiempo de retención), con resultados en menos de 20 min para los aniones y cationes. El cloruro, sulfato y nitrato son los aniones principales en las partículas atmosféricas. Se observó que el fosfato está presente en concentraciones muy bajas.



**Figura 1.** Separación de aniones: cloruro, nitrato, fosfato y sulfato en una columna Dionex AS14: (a) solución estándar ( $\mu\text{g/mL}$ ), (b) extracto de particulado atmosférico PM<sub>10</sub>, (c) blanco.



**Figura 2.** Separación de cationes: sodio, potasio, magnesio y calcio en una columna Dionex CS12A: (a) solución estándar ( $\mu\text{g/mL}$ ), (b) extracto de particulado atmosférico  $\text{PM}_{10}$ , (c) material de referencia SLRS-3.

Se emplearon curvas de calibrado para soluciones estándar mixta de aniones y cationes a diferentes rangos de concentración (0,2-20 mg/L), las cuales presentaron una buena linealidad ( $R^2 = 0,9995-0,9999$ ;  $n = 12$ ). El límite de detección (LD, mg/L) de cada ion se calculó tomando en cuenta tres veces la desviación estándar (DE) del blanco ( $n = 22$  filtros no expuestos) inyectado siete (7) veces, las concentraciones mínimas detectadas para los iones fueron 0,07 mg/L ( $\text{Cl}^-$ ), 0,03 mg/L ( $\text{NO}_3^-$ ), 0,003 mg/L ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), 0,03 mg/L ( $\text{Na}^+$ ), 0,17 mg/L ( $\text{K}^+$ ), 0,002 mg/L ( $\text{Mg}^{2+}$ ) y 0,02 mg/L ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Las desviaciones estándar relativas obtenidas ( $n = 7$ ) para cuatro muestras reales y cuatro soluciones estándar mostraron una buena reproducibilidad ( $\text{DER} < 5\%$ ) para los iones analizados (Galindo y Yubero, 2017, Morales y col., 1998, Shahid y col., 2016).

### 3.2. Precisión y exactitud del análisis de aniones

En la **Tabla 1** se presentan las desviaciones estándar relativas y porcentajes de recuperación obtenidos para un material de referencia SLRS-3. La precisión se determinó inyectando siete veces la solución de la muestra certificada. La validación de los datos según el esquema de análisis de los aniones, se confirmó por los resultados de recuperación ( $99 \pm 2\%$ ) y la buena reproducibilidad ( $\text{DER} \pm 4\%$ ) obtenida.

**Tabla 1.** Precisión y exactitud de aniones por Cl en un material de referencia\*

Anión	Valor certificado* (media $\pm$ DE) (mg/L)	Valor encontrado (media $\pm$ DE) (mg/L) (n=7)	DER (%) (n=7)	% de Recuperación	LD (mg/L)
$\text{Cl}^-$	49,8 $\pm$ 1,0	49,9 $\pm$ 0,5	1,0	100,2	0,070
$\text{NO}_3^-$	50,4 $\pm$ 0,9	50,2 $\pm$ 0,4	0,8	99,6	0,026
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	3,36 $\pm$ 0,13	3,31 $\pm$ 0,11	3,3	98,5	0,023
$\text{SO}_4^{2-}$	57,3 $\pm$ 1,1	56,9 $\pm$ 1,83	3,2	99,3	0,069

\*Material de referencia: CRM 616 (Aguas subterráneas); LD = 3xDE (blanco)

### 3.3. Comparación de los métodos CI e ICP-OES para el análisis de cationes

La espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) ha sido la técnica de mayor referencia para el análisis de metales traza. Para la evaluación del método de CI con una columna IonPac CS12A, se determinaron la linealidad, los límites de detección para cada catión, precisión, exactitud y se validó la técnica por comparación con el método ICP-OES. Como se puede observar en la **Tabla 2** la precisión fue calculada inyectando siete réplicas del material de referencia (agua de río SLRS-3).

El análisis por CI de cationes metálicos en muestras de partículas PM<sub>10</sub> se comparó con los valores obtenidos por la técnica de ICP-OES. En la **Tabla 2** se muestra la comparación de los resultados obtenidos, y se observó que para ambas técnicas los porcentajes de recuperación para todos los cationes metálicos están dentro de  $100 \pm 2\%$  y presentan una buena reproducibilidad (DER  $\approx 3\%$ ) y límites de detección similares (excepto Mg<sup>2+</sup> que es más bajo por el método de CI). Lo que demostró que la CI es una excelente alternativa puesto que permite obtener análisis exactos, precisos y confiables de cationes metálicos en material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub>), implicando esto una disminución de los costos por análisis.

**Tabla 2.** Comparación de los resultados obtenidos por CI con los obtenidos por ICP-OES usando un material de referencia \*

Metal	Método	Valor certificado (media $\pm$ DE) (mg/L)	Valor encontrado (media $\pm$ DE) (mg/L) (n=7)	DER (%) (n=7)	% de Recuperación	LD (mg/L)
	CI		2,29 $\pm$ 0,11	4,8	99,6	0,029
Na	ICP - OES	2,3 $\pm$ 0,2	2,26 $\pm$ 0,06	2,7	98,3	0,027
	CI		0,68 $\pm$ 0,02	2,9	97,1	0,030
K	ICP - OES	0,7 $\pm$ 0,1	0,71 $\pm$ 0,02	2,8	101,0	0,075
	CI		1,61 $\pm$ 0,04	2,4	101,0	0,002
Mg	ICP - OES	1,6 $\pm$ 0,2	1,60 $\pm$ 0,04	2,5	100,0	0,099
	CI		5,94 $\pm$ 0,12	2,0	99,0	0,021
Ca	ICP - OES	6,0 $\pm$ 0,4	5,81 $\pm$ 0,17	2,9	97,0	0,045

\*Material certificado: SLRS-3; LD = 3xDE (blanco)

Todo lo antes expuesto indicó que bajo estas condiciones la cuantificación de las muestras ambientales recolectadas en ambos sitios de la ciudad de Maracaibo fue exacta y precisa.

### 3.4. Calidad del aire

En la **Tabla 3** se muestran las concentraciones de los iones solubles de  $PM_{10}$  en agua en dos sitios (zona norte y zona sur) de la ciudad de Maracaibo, y su comparación con los valores reportados en sitios rurales y urbanos de Venezuela y el mundo. Las concentraciones de cloruro y sodio representan aproximadamente el 36 % (zona sur) y 60% (zona norte) de la fracción de masa total de iones solubles; debido a la influencia del aerosol marino sobre la ciudad de Maracaibo, por su proximidad a la costa. El análisis estadístico de los datos se realizó por comparación entre las medias obtenidas para los dos sitios, así de esa manera se pudo establecer las diferencias significativas entre las medias, y estas se consideraron significativas a  $p < 0,05$ , con límites de confianza del 95%. Las concentraciones de los iones  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $Na^+$  y  $Mg^{2+}$  no difieren significativamente ( $p = 0,001$ ) entre las zonas norte y sur de la ciudad, lo cual muestra la homogeneidad de la atmósfera de Maracaibo respecto a las fuentes de origen marino. Las concentraciones de  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  son significativamente más elevadas ( $p = 0,01$ ) en la zona sur comparadas con las de la zona norte, lo que sugiere que la zona sur podría estar influenciada por fuentes locales de estos iones, y estas pueden ser: una planta de energía eléctrica (sulfato) y una planta de cemento (calcio). Adicionalmente, se puede observar en la **Tabla 3** que las concentraciones de los iones siguen el siguiente orden para las  $PM_{10}$ :  $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > PO_4^{3-}$  y  $Na^+ \geq Ca^{2+} > K^+ \geq Mg^{2+}$ .

Por otro lado, al comparar los niveles de concentración de los iones evaluados en este estudio (**Tabla 3**) con las zonas rurales de Venezuela y el mundo se puede observar que los valores encontrados son mayores, alrededor de 10 veces más altos, esto se puede deber a que las zonas rurales por lo general no se encuentran influenciadas por fuentes locales importantes de contaminación atmosférica, y se encuentran alejadas de las emisiones industriales y urbanas.

Al comparar con las zonas urbanas de Venezuela y el mundo (**Tabla 3**) se puede observar que para La Concepción (Venezuela) los valores reportados en este estudio son similares, exceptuando los iones  $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$ , los autores reportan que debe existir una contribución predominante de emisiones de partículas primarias y/o de su precursor gaseoso ( $SO_2$ ) para el sulfato y HCl para el  $Cl^-$  proveniente de la combustión de combustibles fósiles, emisiones industriales, entre otras; por consiguiente las fuentes naturales de  $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$  (emisiones

biogénicas y aerosol marino) juegan un papel secundario (Buitriago, G 2014, Cano y col., 2015).

**Tabla 3.** Comparación del contenido iónico ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del material particulado PM<sub>10</sub> en Maracaibo en sitios rurales y urbanos de Venezuela y el mundo.

	Sitio (País)	Período	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Referencia
Urbano	Zona Norte (n = 39)	2000	2,16	0,17	0,70	0,32	1,3	0,54	2,13	0,02	Este estudio
	Zona sur (n = 35)	2000	1,92	0,77	2,00	0,37	1,5	0,52	2,05	0,83	Este estudio
	La Concepción (Venezuela)	2012 - 2013	2,25	0,17	0,28	0,06	6,71	1,29	3,21	*NR	Buitriago, G 2014  Cano y col., 2015
	Heredia (Costa Rica)	2010 - 2011	1,31	0,12	0,28	0,10	0,98	3,87	0,10	*NR	Murillo y col., 2013
	Ahvaz (Irán)	2010	8,50	2,50	27,6	18,0	22,6	22,3	15,0	*NR	Shahsavani y col., 2012
	Shanghai, (China)	2009	0,60	3,00	2,97	0,23	28,7	32,9	3,53	*NR	Du y col., 2011
	Huangshi (China)	2012 - 2013	5,25	2,10	5,29	0,58	30,9	21,1	5,32	*NR	Liu y col., 2017
	Gran Sabana (Venezuela)	2000 - 2003	0,59	0,02	0,04	0,006	0,17	0,37	0,54	0,16	Pacheco y col., 2011
Rural	Mene Grande (Venezuela)	20	0,93	0,36	0,40	0,07	*NR	*NR	*NR	*NR	Rosales, 2004
	Auchencorth Moss (Escocia)	2012	0,12	0,02	0,016	0,015	0,35	0,105	0,086	*NR	Twigg y col., 2015

\*NR= No Reportado

Adicionalmente, puede observarse en la tabla, que los resultados obtenidos en este trabajo son comparables con los mostrados en la ciudad de Heredia (Costa Rica), esta ciudad puede estar influenciada fuertemente por el tráfico automotor según lo reportado por los autores (Murillo y col., 2013).

Los resultados para esta investigación se encontraron muy por debajo, entre 4 a 10 veces, que los reportados en Ahváz (Irán), esto puede ser debido según los autores a que dicha zona se caracteriza por ser árida con pocas cubiertas de vegetación, altas temperaturas y humedad, fuertes vientos a nivel de superficie, rodeado de grandes desiertos que son la causa principal de tormentas de polvo generadas en dicha localidad (Shahsavani y col., 2012). Al igual que en el caso de las ciudades de China Shanghai (Du y col., 2011) y Haungshi (Liu y col., 2017), los valores reportados para estas ciudades son alrededor de 2 a 10 veces mayores que en este estudio, esto puede deberse principalmente a que las mismas son muy pobladas, con alto tráfico de vehículos (pesados y livianos) y son altamente industrializadas.

#### **4. CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos por la técnica de cromatografía iónica (CI) están muy cercanos a los obtenidos por ICP-OES. Esto indica que la CI es una excelente alternativa puesto que permite obtener análisis exactos, precisos y confiables de cationes metálicos en material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub>), implicando esto una disminución de los costos por análisis.

Los altos niveles de sulfato y cloruro encontrados podrían estar relacionados con importantes emisiones de la industria petrolera y petroquímica; en el caso de las emisiones de nitrato éstas son un indicativo de la influencia del tráfico automotor en la atmosfera de la ciudad.

La comparación de los niveles de concentración de los iones evaluados en este estudio con las zonas rurales de Venezuela y el mundo revelo que estos son alrededor de 10 veces más altos, esto puede deberse a que estas zonas no se encuentran influenciadas por fuentes locales importantes de contaminación atmosférica y alejadas de las emisiones industriales y urbanas

Las concentraciones de los iones evaluados en Maracaibo fueron similares a los reportados en La Concepción (Venezuela) y la ciudad de Heredia (Costa Rica). Sin embargo, los valores reportados para ciudades como Ahváz (Irán), zona que se caracteriza por ser árida, Shanghai (China) y Haungshi (China) ciudades muy pobladas, con alto tráfico de vehículos (pesados y livianos), altamente industrializadas, son aproximadamente de 2 a 10 veces mayores que en este estudio.

## 5. AGRADECIMIENTO

Los autores desean agradecer al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ), Maracaibo, por el financiamiento para esta investigación. Así como al Laboratorio Central del Complejo Petroquímico de El Tablazo por la realización de los análisis por ICP-OES, en especial la Lic. Oscar Sánchez.

## 6. REFERENCIAS

- Buitrago G. (2014). Evaluación de las concentraciones de partículas atmosféricas y su composición química en zonas adyacentes al relleno sanitario La Ciénaga. Trabajo de Grado Maestría en Ciencias Ambientales, Universidad del Zulia. Maracaibo. 1-84.
- Cano Y., Buitrago G., Boves M., Morales J., Torres J., Cáceres A., Sánchez L. y Montilla B. (2015). Contenido de Na, K, Ca, y Mg en partículas suspendidas totales (PST) e inhalables (PM<sub>10</sub>) en dos sitios cercanos al Relleno Sanitario La Ciénaga, Venezuela. INVESTIGACIÓN CLÍNICA. 56 (1), 599 - 604.
- Caumoa S., Claeys M., Maenhaut W., Vermeylen R., Behrouzi S., Shalamzari M., Vasconcellos P. (2016). Physicochemical characterization of winter PM<sub>10</sub> aerosol impacted by sugarcane burning from São Paulo city, Brazil. Atmospheric Environment. 145, 272 - 279.
- Du H., Kong L., Cheng T., Chen J., Du J., Li L., Xia X., Leng C., Huang G. (2011). Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. Atmospheric Environment. 45: 5131 - 5137.
- EPA-US. 2010. Integrated Science Assessment for Particulate Matter. United States Environmental Protection Agency.
- Fukai T., Kobayashi T., Sakaguchi M., Aoki M., Saito T., Fujimori E., Haraguchi H. (2007). Chemical Characterization of Airborne Particulate Matter in Ambient Air of Nagoya, Japan, as Studied by the Multielement Determination with ICP-AES and ICP-MS. Analytical Sciences. 23, 1359-366.
- Gaceta Oficial No 4.899 Decreto N° 638. 1995. Normas sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica.
- Galindo N. and Yubero E. (2017). Day-night variability of water-soluble ions in PM<sub>10</sub> samples collected at a traffic site in southeastern Spain. Environmental Science and Pollution Research, 24 (1), 805 – 812.
- Jacob D. J., Winner D. A. (2009). Effect of climate change on air quality. Atmospheric Environment. 43: 51–63.
- López J., Andressen, R. y Lugo A. (2010). Patrones de vientos troposféricos en la cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. Terra. Vol. XXVI (39): 13-30.
- Morales J. A., Pirela D., de Nava M., de Borrego B., Velásquez H., Durán. J. (1998). Inorganic water soluble ions in atmospheric particles over Maracaibo Lake Basin in the western region of Venezuela Atmospheric. Research. 46, 307 – 312.

- Murillo, J., Rodriguez, S., Rojas, J., Campos, A., Blanco, S., Cardenas, B., Baumgardner, D. (2013). Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. *Atmospheric Pollution Research*.4, 181- 190.
- Pacheco M., Sanhueza E., Donoso L. y Romero J. (2005). Química atmosférica en La Gran Sabana II: Distribución de tamaño y composición de los aerosoles solubles en agua. *INTERCIENCIA*. 30 (10): 611-617.
- Rosales, S. (2004). Estudio sobre los niveles de concentración de Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, y Zn en aerosoles atmosféricos PM<sub>10</sub> en un sitio de la zona rural de Mene Grande, Estado Zulia, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia. Maracaibo. 1-70.
- Sánchez L., Morales J., Velásquez H., Portillo D., Cano Y., Montilla B., Iriarte N. y Mesa J. (2009). Composición iónica y niveles de acidez de las lluvias en Maracaibo, Venezuela, entre 1989 y 2001. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 25(3): 169 - 179.
- Sanhueza E., Rondon A. (1988). Particle-size distribution of inorganic water soluble ions in the venezuelan savannah atmosphere during burning and nonburning periods. *Journal of Atmospheric Chemistry* 7, 369 – 388.
- Sanhueza E., Sanatana M., Donoso L., Pacheco M. (2005). Química atmosférica en la Gran Sabana III: Composición iónica y características ácido-básicas de las lluvias. *Interciencia*. 30 (10): 618 - 622.
- Shahsavani A., Naddafi K., Haghhighifard N. J., Mesdaghinia A., Yunesian M., Nabizadeh R., Arhami M., Yarahmadi M., Sowlat M., Ghani M., Jafari A., Alimohamadi M., Motevalian S., Soleimani Z. (2012). Characterization of ionic composition of TSP and PM<sub>10</sub> during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*. 184: 6683 - 6692.
- Saxena M., Sharma A., Sen A., Saxena P., Saraswati, Mandal T., Sharma S., Sharma C. (2017). Water soluble inorganic species of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources. *Atmospheric Research*, 184, 112 – 125.
- Shahid I., Kistler M., Mukhtar A., Ghauri B., Ramirez-Santa Cruz C., Bauer H., Puxbaum H. (2016). Chemical characterization and mass closure of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at an urban site in Karachi - Pakistan. *Atmospheric Environment*, 128, 114-12.
- Tai-Yi Y. (2010). Characterization of ambient PM<sub>2.5</sub> concentrations *Atmospheric Environment* 44, 2902 - 2912.
- Twigg M., Di Marco C.F., Leeson S., van Dijk N., Jones M., Leith I., Morrison E., Coyle M., Proost R., Peeters A. (2015). Water soluble aerosols and gases at a UK background site-Part 1, Controls of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol composition. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 15. 8131 - 8145.
- van Zelm R., Huijbregts M. A.J., den Hollander H. A., van Jaarsveld H. A., Sauter F. J., Struijs J., van Wijnen H. J., van de Meent D. (2008). European characterization factors for human health damage of PM<sub>10</sub> and ozone in life cycle impact assessment. *Atmospheric Environment*. 42, 441 - 453.
- Velásquez, Ramón. (2003). Algunos mecanismos físicos de la distribución anual de las precipitaciones en Venezuela *Revista Aula y Ambiente*. 34 - 45.
- Zamora M., Montaña H., Galindo Z., Siebe G., Prado P. (2016). Determinación simultánea de cationes mayoritarios en muestras de agua residual por medio de cromatografía de iones con detección conductimétrica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 32 (3), 293-301.