

## DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIONES DE SO<sub>2</sub>, NO<sub>X</sub> Y O<sub>3</sub> EN EL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES

Andrea Patricia CUESTA-MOSQUERA\*<sup>1</sup>, Carlos Mario GONZÁLEZ-DUQUE<sup>1</sup>,  
Mauricio VELASCO-GARCÍA<sup>2</sup> y Beatriz Helena ARISTIZÁBAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, km 7 vía al Aeropuerto, campus La Nubia, 17003 Manizales, Caldas, Colombia

<sup>2</sup> Corporación Autónoma Regional de Caldas, Calle 21 núm. 23-22, edificio Atlas, 17001 Manizales, Caldas, Colombia

\*Autor para correspondencia: apcuestam@unal.edu.co

*(Recibido mayo 2017; aceptado octubre 2017)*

Palabras clave: muestreadores pasivos, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono

### RESUMEN

Se determinaron los perfiles espaciales de las concentraciones en aire de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>X</sub>) y ozono troposférico (O<sub>3</sub>) mediante el uso de muestreadores pasivos en la ciudad andina de Manizales, Colombia. Este estudio se realizó con el propósito de establecer una línea base de las concentraciones de estos contaminantes y analizar la posible influencia de fuentes locales de emisión (naturales y antrópicas). Las mediciones se realizaron en 12 puntos de monitoreo distribuidos entre las áreas urbana y rural de la ciudad, considerando la dirección del viento sobre la que se dispersa la pluma del volcán activo Nevado del Ruiz. Se realizaron tres campañas de monitoreo con una duración de cuatro semanas cada una. Las concentraciones promedio de SO<sub>2</sub> variaron de 4.1 a 9.8 µg/m<sup>3</sup> en los diferentes puntos, con puntos de mayor concentración que sugieren influencia de la actividad industrial y del Nevado del Ruiz. Las concentraciones promedio de NO<sub>X</sub> variaron en un rango de 5.9 a 82.2 µg/m<sup>3</sup>, con mayores concentraciones en los puntos con influencia de alto flujo vehicular. Las concentraciones de O<sub>3</sub> variaron de 16.1 a 68.1 µg/m<sup>3</sup>, y las mayores concentraciones se registraron en los puntos del área rural.

Key words: passive samplers, sulfur dioxide, nitrogen oxides, ozone

### ABSTRACT

Spatial profiles of ambient concentrations of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), nitrogen oxides (NO<sub>X</sub>) and tropospheric ozone (O<sub>3</sub>) were determined by passive samplers in the Andean city of Manizales, Colombia. The study was performed in order to establish baseline concentrations of these contaminants in ambient air, and to analyze the influence of natural and anthropogenic local emission sources. Measurements were performed in 12 points located between urban and rural areas in the city, considering the wind direction on which the emission of the active volcano Nevado del Ruiz is dispersed. Three monitoring campaigns were carried out with duration of four weeks per campaign. Average SO<sub>2</sub> concentrations ranged from 4.1 to 9.8 µg/m<sup>3</sup> among the different

monitoring points, suggesting the influence of industrial activity and the Nevado del Ruiz volcano. Average concentrations of  $\text{NO}_x$  ranged from 5.9 to 82.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , with higher concentrations in points influenced by high vehicular traffic.  $\text{O}_3$  concentrations ranged from 16.1 to 68.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , with highest concentrations in the rural area.

## INTRODUCCIÓN

La exposición a contaminantes del aire en centros poblados se ha vinculado con incrementos en los niveles de morbilidad y mortalidad (OPS 2005). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2012 cerca de 3 700 000 muertes se produjeron en el mundo por la contaminación del aire (OMS 2014). En Colombia, el Diagnóstico Nacional de Salud Ambiental indicó que en el periodo 2010-2011, más de 17 000 casos de muertes se relacionaron potencialmente con la contaminación del aire (MADS 2012).

El  $\text{SO}_2$  es un contaminante emitido por procesos de combustión en el transporte, plantas de generación de energía eléctrica, procesos industriales, erupciones y desgasificación de volcanes activos (Klimont et al. 2013). Se estima que los volcanes generan anualmente entre el 13 y el 20 % de las emisiones globales de  $\text{SO}_2$ , influyendo en la calidad del aire de más de 400 millones de personas (Halmer et al. 2012). El  $\text{SO}_2$  es removido de la atmósfera mediante deposición húmeda y seca, y su tiempo de vida media es de aproximadamente 25 horas (Seinfeld y Pandis 2006). Los  $\text{NO}_x$  son un grupo de gases formados por nitrógeno y oxígeno ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , entre otros) emitidos en la quema de combustibles fósiles en vehículos en ruta y plantas de generación de energía (Vallero 2014). Los  $\text{NO}_x$  participan en la formación de ozono mediante reacciones fotoquímicas, y su tiempo de vida media varía desde pocas horas en días soleados hasta varios días en periodos húmedos. Tanto el  $\text{NO}_2$  como el  $\text{SO}_2$  reaccionan con agua en la atmósfera formando nitratos y sulfatos, componentes de la lluvia ácida (Seinfeld y Pandis 2006). El ozono ( $\text{O}_3$ ) es un contaminante secundario producto de reacciones químicas entre COV,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NO}_x$ , por lo que sus concentraciones dependen de la disponibilidad de precursores y la radiación solar, indispensable para su formación. Los radicales OH están involucrados en el mecanismo de formación de  $\text{O}_3$ . En ciertas condiciones, los OH pueden reaccionar con los COV, favoreciendo la formación de  $\text{O}_3$  (Seinfeld y Pandis 2006). La ruta seguida por los OH depende de la relación inicial de concentraciones COV/ $\text{NO}_x$ . Una relación COV/ $\text{NO}_x$  alta (típica en áreas suburbanas y rurales) favorece la formación de  $\text{O}_3$  por la reacción

OH-COV. En contraste, una relación COV/ $\text{NO}_x$  baja (típica en centros urbanos) desfavorece la producción del contaminante (Finlayson-Pitts y Pitts 2000).

Entre las técnicas mayormente empleadas para medir contaminantes del aire están la filtración para el monitoreo de partículas, los analizadores automáticos y el monitoreo pasivo para monitoreo de gases. Los muestreadores pasivos no cuentan con un sistema de bombeo que transporte la muestra hasta el medio colector o adsorbente, por lo que no requieren suministro de energía eléctrica (Tiwary y Colls 2010). Al existir un gradiente de concentración entre la atmósfera libre y el muestreador pasivo, el movimiento del gas será proporcional al gradiente de concentración, lo que permite la recolección de contaminante (Vallero 2014).

$$F = D * \frac{A}{L_d} (C_0 - C) \quad (1)$$

Según la ley de Fick (ecuación 1), la velocidad de adsorción se relaciona con el área interna de la sección transversal del muestreador, la longitud de la superficie y el tiempo de exposición. En la ecuación 1,  $F$  es la masa del analito recolectada por el muestreador en el tiempo,  $D$  es el coeficiente difusivo del analito,  $A$  es el área de la sección transversal de la barrera difusiva,  $L_d$  es la longitud de la superficie de difusión,  $C$  es la concentración del analito cerca de la superficie de difusión y  $C_0$  es la concentración del analito en proximidades a la entrada de la barrera difusiva. Con la ecuación 1 es posible calcular la concentración del contaminante, si se conoce principalmente su coeficiente de difusión y el tiempo de exposición.

Los muestreadores pasivos son más económicos en comparación con otros sistemas como los analizadores automáticos. No necesitan complejas instalaciones técnicas y miden concentraciones de contaminantes en periodos relativamente largos: su tiempo efectivo de monitoreo varía de 8 h a 30 días (Gaga et al. 2012, Érsekóvá et al. 2014). Los muestreadores pasivos pueden satisfacer grandes requerimientos de muestreo, abarcando múltiples ubicaciones, lo que permite evaluar la distribución espacial y temporal de los contaminantes. Estos muestreadores se han empleado para medir la exposición de un individuo (Palmer y Gunnison 1973,

Brown et al. 1981), conocer la variación espacial y temporal de concentraciones en áreas rurales y urbanas (Zapata et al. 2008, Meng et al. 2010, Herrera et al. 2014), e identificar zonas que pueden requerir monitoreo continuo (Galán et al. 2001).

La medición de contaminantes en el aire de Manizales se justifica por la presencia de las siguientes fuentes de emisiones antrópicas y naturales: 1) vehículos motorizados (371 vehículos/1000 habitantes) (Manizales cómo Vamos 2016) que emplean gasolina, diésel y gas natural, los cuales emiten 26 t/año de SO<sub>x</sub> y 4890 t/año de NO<sub>x</sub> (González et al. 2017); 2) actividad industrial (metalurgia, manufactura y producción de comestibles) que genera anualmente 113.5 t/año de SO<sub>x</sub> y 89.5 t/año de NO<sub>x</sub> (González et al. 2017), y 3) el volcán activo Nevado del Ruiz ubicado a 28 km de la ciudad, con una emisión mayor a 2 000 000 t de SO<sub>2</sub> en 2015 (SGC 2015). Las características geográficas y meteorológicas locales también promueven estudios de calidad del aire: Manizales se ubica entre marcadas pendientes que limitan el área de expansión poblacional; la dispersión de contaminantes se minimiza por velocidades de viento menores a 2 m/s.

El Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire de Manizales monitorea automáticamente las concentraciones de SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en el centro administrativo local. Sin embargo, hasta la fecha no se han reportado estudios que evalúen la distribución espacial de concentraciones de gases contaminantes en la ciudad y la influencia de las fuentes de emisiones locales. El objetivo de este trabajo fue medir las concentraciones en aire de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> empleando muestreadores

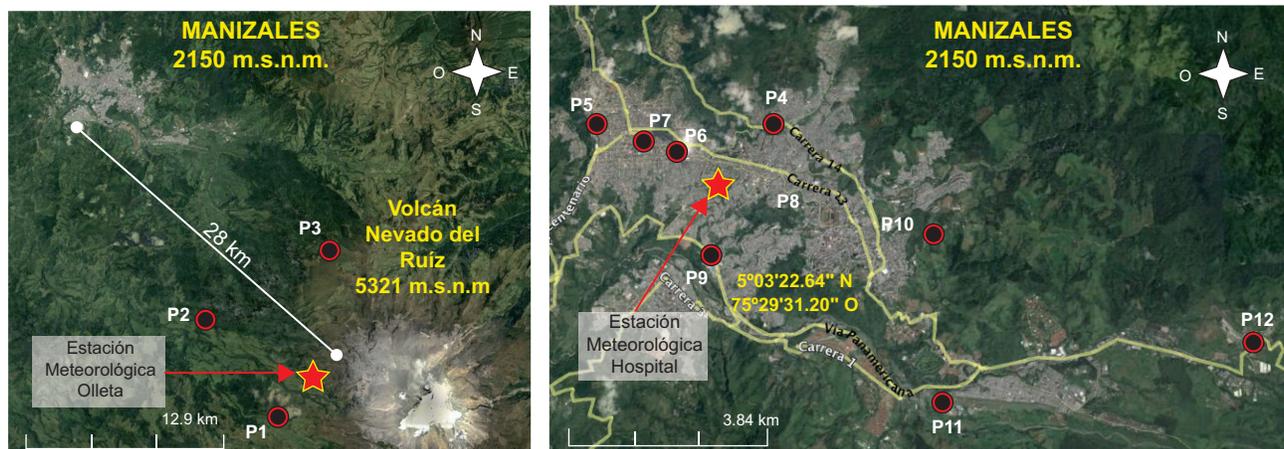
pasivos, para obtener una distribución espacial y temporal de sus concentraciones en las áreas urbana y rural de Manizales durante el periodo 2015-2016.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

Manizales es una ciudad colombiana ubicada en la cordillera de los Andes (2150 msnm). Esta ciudad intermedia —población urbana de 368 000 habitantes—, posee una alta densidad poblacional con 6800 habitantes/km<sup>2</sup>. La temperatura media en Manizales es de 18 °C. Durante el año, la ciudad presenta una variabilidad climática influida por El Niño y La Niña (Vélez et al. 2015). A lo largo del día la temperatura puede variar de 12 a 25 °C, la humedad relativa de 40 a 100 % y la radiación solar alcanza los 1400 W/m<sup>2</sup>.

Las principales fuentes locales de contaminación atmosférica son la industria, los vehículos en ruta y el volcán activo Nevado del Ruiz (**Fig. 1**). El volcán, cuya altura máxima es de 5321 msnm, emite gases y ceniza (desgasificación) de manera constante (SGC 2015). A nivel regional se ha evidenciado la existencia de un tipo de movimiento de vientos que varía entre horas diurnas y nocturnas como consecuencia de la orografía local: en el día, los vientos se mueven ascendentemente desde la ciudad hacia la cordillera donde se ubica el Nevado del Ruiz; en la noche, este patrón se invierte y los vientos se mueven predominantemente de la cordillera a la ciudad (Cortés 2010), lo cual está asociado con el ciclo diurno solar y su efecto termodinámico sobre el aire.



**Fig. 1.** Área de estudio y ubicación puntos de monitoreo pasivo

### Muestreadores pasivos

En cada punto de monitoreo se instalaron tres muestreadores pasivos (Ormantine USA, Ltd.) para medir las concentraciones de cada gas ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_3$ ) (**Fig. 2**) a una altura no menor a 3 m, lejos de obstáculos como edificios o árboles para evitar perturbaciones mecánicas. En el **cuadro I** se presenta información técnica de cada tipo de muestreador.



**Fig. 2.** Configuración de puntos de monitoreo pasivo

Considerando las recomendaciones del proveedor, los muestreadores estuvieron expuestos al ambiente durante cuatro semanas. Las fechas, horas de inicio y fin de los monitoreos fueron registradas. Los muestreadores se almacenaron a una temperatura de 5 °C antes y después de cada monitoreo. Al finalizar cada campaña, los tubos muestreadores se enviaron al proveedor en Florida, EUA, para los análisis de laboratorio que determinaron las concentraciones de cada contaminante. Los métodos de laboratorio empleados tienen las certificaciones ISO 9001 e ISO

17025; los muestreadores de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_3$  se analizaron por cromatografía iónica (equipo Dionex ICS3000 ICU5) y los muestreadores de  $\text{NO}_x$  por espectroscopia UV/visible (equipo UVS04 Camspec M550). En cada campaña se utilizaron tres muestreadores vacíos de desplazamiento (*travelling blanks*), los cuales no estuvieron expuestos en los sitios de monitoreo, pero se mantuvieron almacenados a 5 °C y se retornaron al laboratorio del proveedor al finalizar cada campaña, junto a los tubos expuestos, para su análisis. Las concentraciones medidas en los tubos vacíos de desplazamiento se restaron a las concentraciones medidas en los tubos expuestos.

### Red de monitoreo

Teniendo en cuenta la presencia del volcán Nevado del Ruiz, tres puntos de monitoreo se ubicaron en zona rural de Manizales y Villamaría en el departamento de Caldas, Colombia, para lo cual se consideró la dirección predominante de dispersión de la pluma volcánica: al noroeste del cráter (localización de Manizales y punto de monitoreo P2), y al oeste y norte del volcán (P1 y P3, respectivamente). Nueve puntos de monitoreo se ubicaron en la zona urbana, procurando evaluar sectores de tipo residencial (P4, P8, P9, P10, P11), comercial (P5, P6, P7) e industrial (P12) (**Fig. 1**). El **cuadro II** presenta el listado de puntos de monitoreo y sus características.

### Campañas de monitoreo

Se realizaron tres campañas de monitoreo pasivo entre 2015 (campaña 1: 29 de enero al 27 de febrero; campaña 2: 5 de noviembre al 4 de diciembre) y 2016

**CUADRO I.** ESPECIFICACIONES DE LOS MUESTREADORES PASIVOS

|  | Muestreador de $\text{SO}_2$                 | Muestreador de $\text{NO}_x$                | Muestreador de $\text{O}_3$                |
|--|--|---|--|
| Material de fabricación                            | Polímero de etileno fluorado                 | Acrílico                                    | Polímero de etileno fluorado               |
| Adsorbente   | Carbonato de potasio                         | Trietanolamina                              | 1,2-di(4-piridil)-etileno                  |
| Método de análisis                                 | Cromatografía                                | Espectroscopia UV/visible                   | Cromatografía                              |
| Tiempo de exposición recomendada por el fabricante | 2 a 4 semanas                                | 2 a 4 semanas                               | 2 a 4 semanas                              |
| Límite de detección                                | $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>a</sup>    | $< 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>a</sup> | $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>a</sup> |
| Influencia de la velocidad del viento              | Despreciable <sup>b</sup>                    | $< 10 \%$ entre 1 y 4.5 m/s                 | Despreciable <sup>b</sup>                  |
| Dimensiones  | 71 mm de longitud $\times$ 11 mm de diámetro |   |  |

<sup>a</sup>Sobre un periodo de exposición de cuatro semanas

<sup>b</sup>El tubo está equipado con un filtro, por lo tanto la influencia de la velocidad del viento es despreciable

**CUADRO II.** PUNTOS DE MONITOREO PASIVO (P)

| Punto de monitoreo pasivo |  | Tipo de zona         | Principal fuente de influencia | Ubicación                         | Altitud (msnm) | Distancia aproximada al volcán (km) |
|---------------------------|--|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| ID                        | Lugar                                    |                      |                                |                                   |                |                                     |
| Área rural                |  |                      |                                |                                   |                |                                     |
| P1                        | La Fonda                                 | Rural                | Volcán N. del Ruiz             | 4° 52' 11.1" N,<br>75° 24' 7.3" O | 3647           | 9                                   |
| P2                        | Hostal La Laguna                         | Rural                | Volcán N. del Ruiz             | 4° 55' 53.8" N,<br>75° 28' 1.4" O | 2350           | 17                                  |
| P3                        | Hacienda Termales                        | Rural                | Volcán N. del Ruiz             | 4° 58' 3.2" N,<br>75° 22' 26.3" O | 3661           | 11                                  |
| Área urbana               |  |                      |                                |                                   |                |                                     |
| P4                        | Piamonte                                 | Residencial norte    | Tráfico vehicular alto         | 5° 4' 15.6" N,<br>75° 29' 52.8" O | 2087           | 28                                  |
| P5                        | SGC (Servicio Geológico Colombiano)      | Comercial noroeste   | Tráfico vehicular alto         | 5° 4' 17.4" N,<br>75° 31' 27.6" O | 2219           | 29                                  |
| P6                        | SCA (Sociedad Colombiana de Arquitectos) | Comercial noroeste   | Tráfico vehicular alto         | 5° 4' 7.7" N,<br>75° 30' 44.6" O  | 2161           | 29                                  |
| P7                        | Gobernación                              | Comercial noroeste   | Tráfico vehicular alto         | 5° 4' 6.5" N,<br>75° 31' 1.7" O   | 2258           | 29                                  |
| P8                        | Palogrande                               | Residencial centro   | Tráfico vehicular medio        | 5° 3' 22.4" N,<br>75° 29' 31.3" O | 2154           | 26                                  |
| P9                        | Terminal                                 | Residencial suroeste | Tráfico vehicular alto         | 5° 3' 2.5" N,<br>75° 30' 25.2" O  | 1893           | 26                                  |
| P10                       | Niza                                     | Residencial este     | Tráfico vehicular bajo         | 5° 3' 5.3" N,<br>75° 28' 35.4" O  | 2251           | 25                                  |
| P11                       | Nubia                                    | Residencia sureste   | Tráfico vehicular bajo         | 5° 1' 47.0" N,<br>75° 28' 18" O   | 2091           | 22                                  |
| P12                       | Maltería                                 | Industrial sureste   | Parque industrial              | 5° 2' 11.4" N,<br>75° 25' 51.5" O | 2325           | 21                                  |

ID: identificación del punto de monitoreo pasivo

(campana 3: 19 de febrero al 18 de marzo) (**Cuadro III**). Durante las tres campañas se conservaron los 12 puntos de medición, a excepción de P4 y P12, que se incorporaron en la campaña 2 por reconsideraciones técnicas. Cada campaña tuvo una duración aproximada de cuatro semanas. La selección de periodos de monitoreo se realizó considerando el comportamiento bimodal anual de las lluvias en la región, con el fin de evaluar la variación en las concentraciones de gases entre periodos predominantemente secos (enero-febrero) y predominantemente lluviosos (noviembre). También se evaluó la influencia de las emisiones

volcánicas de SO<sub>2</sub> sobre las concentraciones medidas de este contaminante.

### Información meteorológica

Datos de temperatura, dirección y velocidad del viento, precipitación y radiación solar de la zona urbana (**Cuadro III**) se obtuvieron del Centro de Datos Ambientales de Caldas (cdiac.manizales.unal.edu.co). La información meteorológica del área urbana corresponde a la estación Hospital (5° 03' 46" N, 75° 30' 00.6" O, 2125 msnm). Para el área rural (**Cuadro III**) se emplearon datos de la estación meteorológica

**CUADRO III. CARACTERÍSTICAS DE LAS CAMPAÑAS DE MONITOREO PASIVO**

|   |   | Campaña 1       |            | Campaña 2        |            | Campaña 3       |            |
|---|---|-----------------|------------|------------------|------------|-----------------|------------|
| Fecha de inicio                           |   | 29/enero/2015   |            | 5/noviembre/2015 |            | 19/febrero/2016 |            |
| Fecha de finalización                     |   | 27/febrero/2015 |            | 4/diciembre/2015 |            | 18/marzo/2016   |            |
| Condiciones meteorológicas                |   | Área urbana     | Área rural | Área urbana      | Área rural | Área urbana     | Área rural |
| Temperatura media (°C)                    |   | 18              | 10         | 16               | 7          | 18              | 9          |
| Humedad relativa media (%)                |   | 91              | *          | 96               | *          | 89              | *          |
| Precipitación total acumulada (mm)        |   | 92              | 131        | 169              | 186        | 107             | 126        |
| Radiación solar media (W/m <sup>2</sup> ) |   | 375             | 100        | 347              | 90         | 364             | 116        |
| Volcán                                    | Emisión promedio de SO <sub>2</sub> (t/día) | 1252            |            | 1293             |            | 1433            |            |

\*Los valores de humedad relativa no están disponibles para el área rural

Olleta (4° 53' 32" N, 75° 21' 28" O, 4600 msnm), operada por el Servicio Geológico Colombiano, ubicada al oeste del cráter activo del volcán (4° 53' 30" N, 75° 19' 06" O, 5320 msnm).

### Análisis de datos

Los resultados se analizaron en el programa R v. 3.1.3. Se usaron estadísticos descriptivos para resumir el comportamiento de variables de concentración de contaminantes y condiciones meteorológicas. El análisis comparativo de concentraciones medidas entre sectores (rural, industrial, residencial y comercial) y entre campañas se realizó mediante la aplicación de la prueba estadística Mann-Whitney (ausencia de distribución normal), con un valor de significancia  $\alpha = 0.05$ .

Se construyeron mapas de distribución espacial de concentraciones promedio empleando el programa ArcGIS 10.2.1. Los valores de concentraciones se interpolaron sobre el área urbana de Manizales mediante el método determinista IDW (Inverse Distance Weighting), el cual se basa en el principio de la media ponderada por el inverso de la distancia y se utiliza ampliamente en la producción de mapas de calidad del aire (Janssen et al. 2008).

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

### Variación espacial de concentraciones

#### Dióxido de azufre

La concentración promedio de SO<sub>2</sub> en el área urbana de Manizales fue significativamente inferior a la concentración promedio del área rural (5.26 vs. 6.51 µg/m<sup>3</sup>, U = 204.5, p-valor = 0.046). Sin embargo,

al analizar individualmente cada punto de monitoreo, la mayor concentración promedio de SO<sub>2</sub> se registró en P12 (9.8 µg/m<sup>3</sup>), ubicado en el sector industrial (**Fig. 3**). Las instalaciones industriales del sector realizan principalmente actividades de metalurgia, curtiembre, y procesamiento de alimentos y bebidas, que involucran combustión de carbón, combustóleo y diésel. Las elevadas concentraciones de SO<sub>2</sub> en este sector coinciden con el inventario de emisiones de fuentes antrópicas de Manizales realizado por González et al. (2017), quienes encontraron que más del 80 % de las emisiones locales de SO<sub>x</sub> provienen del sector industrial (113.5 t/año [año base 2014]).

La **figura 3a** presenta la distribución de concentraciones promedio de SO<sub>2</sub> para los sectores industrial, comercial y residencial, así como para el área rural (mínimo, 4.1 µg/m<sup>3</sup>; máximo, 9.81 µg/m<sup>3</sup>; promedio, 5.7 µg/m<sup>3</sup>). En la **figura 3b** se muestra la distribución espacial de las concentraciones en el área urbana, obtenido mediante interpolación por distancia inversa ponderada (IDW, por sus siglas en inglés).

En el área rural se obtuvieron concentraciones similares a las del sector industrial, con valores promedio de 8.4, 5.9 y 5.3 µg/m<sup>3</sup> para P3, P1 y P2, respectivamente. La zona rural en que se llevó a cabo el muestreo se encontraba predominantemente cubierta por vegetación de páramo y bosques de pino. Allí el flujo vehicular y los asentamientos humanos eran mínimos, por lo cual las concentraciones de SO<sub>2</sub> encontradas se atribuyen a las emisiones volcánicas del Nevado del Ruiz, ubicado a una distancia de 9 km de P1, 11 km de P3 y 17 km de P2.

Los patrones de vientos predominantes a nivel regional determinan la orientación de la pluma volcánica. La **figura 4** presenta las rosas de vientos de

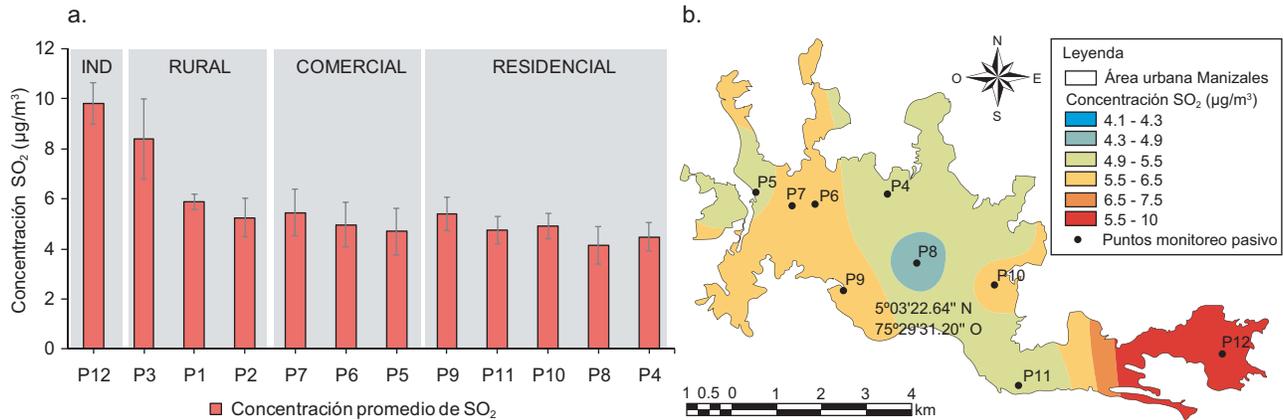


Fig. 3. Concentraciones promedio de SO<sub>2</sub>. (a) Distribución entre sectores, (b) distribución espacial. P: punto de monitoreo pasivo

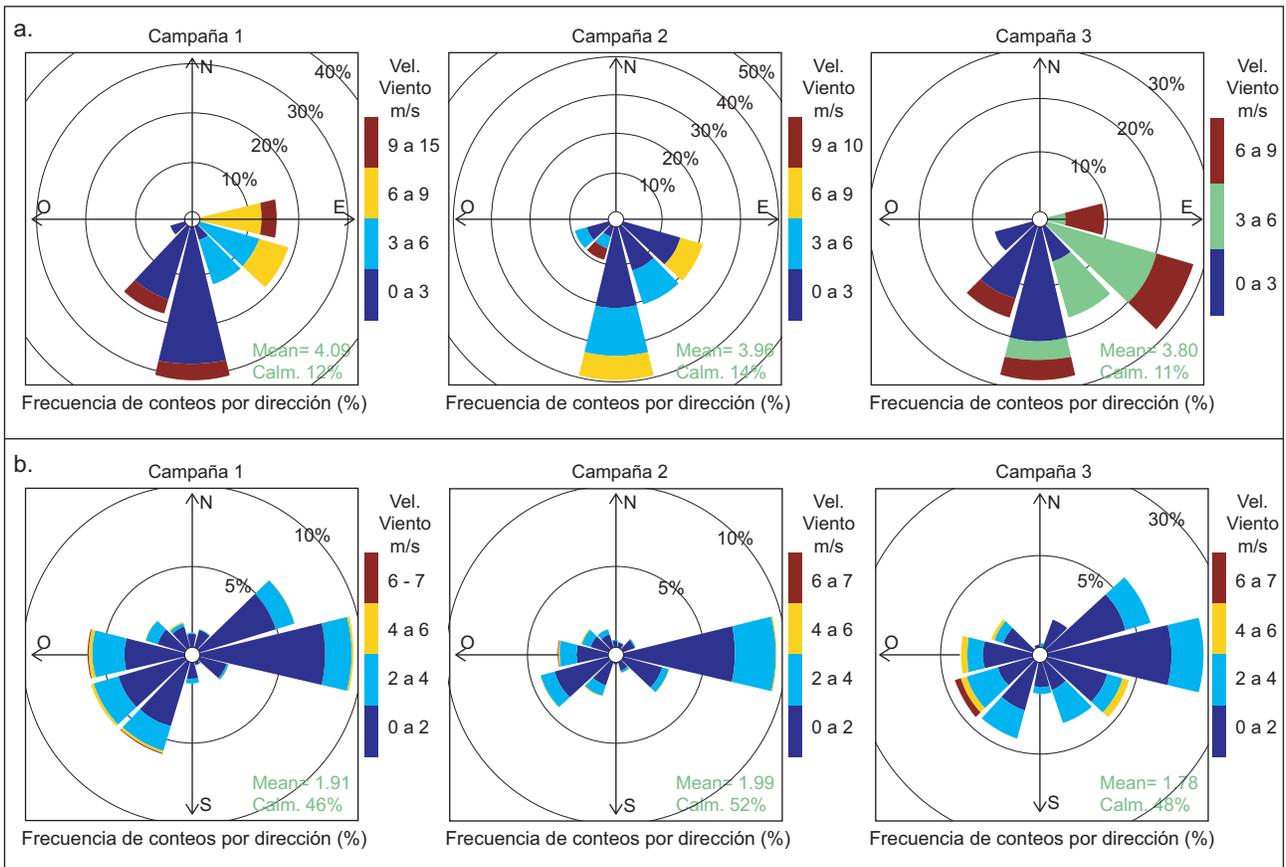


Fig. 4. Rosas de vientos de las campañas de monitoreo pasivo. (a) Zona rural; campaña 1: dirección predominante desde sur y sureste; campaña 2: dirección predominante desde el sur; campaña 3: dirección predominante desde el sur y sur este. (b) Zona urbana; campaña 1: dirección predominante desde este, oeste y suroeste; campaña 2: dirección predominante desde este; campaña 3: dirección predominante desde este, noreste y sureste

cada campaña de monitoreo, obtenidas a partir de datos de la estación meteorológica Olleta, ubicada al oeste del cráter activo del volcán (Fig. 1). Se observa que el viento se desplazó sobre todo desde el

sureste, este y sur, favoreciendo la dispersión de la pluma volcánica en dirección noroeste (localización de Manizales y punto de monitoreo P2), oeste (P1) y norte (P3).

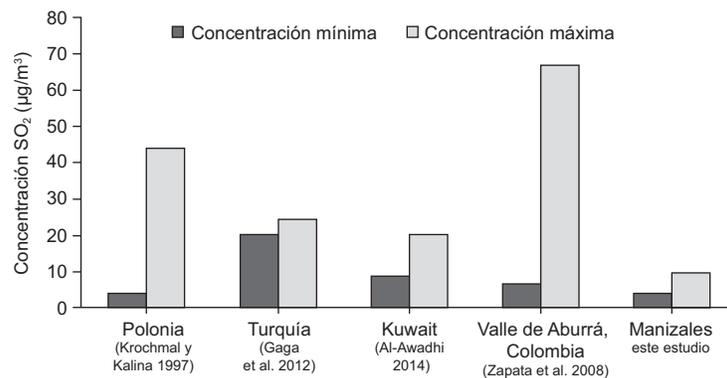
En el área urbana, las concentraciones medidas en el sector industrial ( $9.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fueron superiores a las obtenidas en los sectores comercial ( $5.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $U = 21$ ,  $p\text{-valor} = 0.022$ ) y residencial ( $4.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $U = 31$ ,  $p\text{-valor} = 0.016$ ). Sin embargo, a pesar de presentar concentraciones promedio distintas, no se encontró una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de dichos sectores ( $5.04$  vs.  $4.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $U = 119$ ,  $p\text{-valor} = 0.254$ ).

Las concentraciones promedio medidas en Manizales no sobrepasaron los niveles máximos para  $\text{SO}_2$  establecidos en las Guías de Calidad del Aire de la OMS ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 24 h,  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 10 min). Sin embargo, se debe tener en cuenta que los límites de la OMS no pueden compararse directamente con este estudio, debido a los diferentes tiempos de muestreo y métodos de medición.

Se compararon las concentraciones de  $\text{SO}_2$  de Manizales con mediciones reportadas por otros estudios de monitoreo pasivo. En la **figura 5** se muestran los valores máximos y mínimos de concentraciones promedio del área urbana de Manizales, y mediciones realizadas en áreas urbanas de otras ciudades del mundo. Los estudios de Krochmal y Kalina (1997) y Gaga et al. (2012) realizados en Polonia (mínimo,  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo,  $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y Turquía (mínimo,  $20.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo,  $24.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), respectivamente, asociaron las mayores concentraciones de  $\text{SO}_2$  con emisiones de sectores densamente poblados, donde los habitantes usaban carbón para la calefacción de sus hogares. En el estudio de Al-Awadhi (2014) realizado en la ciudad de Kuwait entre 2011 y 2012, las mayores concentraciones de  $\text{SO}_2$  (mínimo,  $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo,  $20.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se asociaron con la actividad industrial local. Una asociación similar encontraron Zapata et al. (2008) en el valle de Aburrá, Colombia. En dicho estudio, los mayores niveles de  $\text{SO}_2$  (mínimo,

$6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo,  $66.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se detectaron cerca de una zona industrial. En contraste, las concentraciones promedio de  $\text{SO}_2$  encontradas en el área urbana de Manizales (mínimo,  $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo,  $9.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), se encontraron por debajo de los estudios mencionados, lo cual puede relacionarse con el número de habitantes de la ciudad, un menor nivel de industrialización y la inexistencia de estaciones climáticas en Colombia, lo que hace innecesario el uso de sistemas de calefacción residenciales. La concentración promedio registrada en el área urbana de Manizales ( $5.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue inferior a concentraciones promedio anuales registradas en ciudades con influencia de emisiones volcánicas como la Ciudad de México ( $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), influida por el volcán Popocatepetl, y Quetzaltenango en Guatemala ( $78.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), influida por el volcán Santiaguillo (DMA 2016, INSIVUMEH 2015).

El Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire de Manizales mide automáticamente concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_3$ . El punto de monitoreo pasivo P7 se ubicó en el mismo lugar donde opera la estación automática en el centro de la ciudad. Durante la campaña 1 (29 de enero a 27 de febrero de 2015), la concentración promedio de  $\text{SO}_2$  medida por monitoreo automático fue de  $2.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\pm 1.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mientras que el muestreador pasivo en P7 midió  $4.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La diferencia entre ambas técnicas representa un sesgo relativo del 76 % (tomando como concentración de referencia la medida por monitoreo automático). Aunque múltiples estudios registran sesgos aceptables  $< 25$  % al comparar mediciones por métodos pasivos y activos (Ferm y Svanberg 1998, Cruz et al. 2004, He et al. 2014), el sesgo del 76 % calculado en P7 se asocia con la variabilidad de concentraciones de  $\text{SO}_2$  registradas a lo largo del día por el analizador automático como picos de concentración producto de



**Fig. 5.** Comparación de concentraciones de  $\text{SO}_2$  medidas por monitoreo pasivo en áreas urbanas del mundo

la dinámica de fuentes de emisión locales; asimismo, se relaciona con la influencia del transporte y dilución por los patrones de viento y la evolución de la capa de mezcla. Durante la campaña 1, el rango de concentraciones medidas de forma automática en P7 varió de 0.026 a 24.33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con valores máximos  $> 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  registrados del 4 al 6 de febrero de 2015. No se compararon las concentraciones por ambas técnicas para las campañas 2 y 3, ya que el analizador automático estuvo fuera de operación.

### Óxidos de nitrógeno

La concentración promedio de NO<sub>x</sub> en los puntos del área urbana (43.30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue significativamente superior ( $U = 21$ ,  $p\text{-valor} = 1.5 \times 10^{-9}$ ) a la concentración promedio del área rural (7.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La **figura 6a** presenta la variación en las concentraciones promedio de NO<sub>x</sub> en los sectores industrial, comercial y residencial, así como en el área rural (mínimo, 5.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo, 82.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; promedio, 35.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En la **figura 6b** se muestra la distribución espacial de las concentraciones de NO<sub>x</sub> en el área urbana (interpolación IDW).

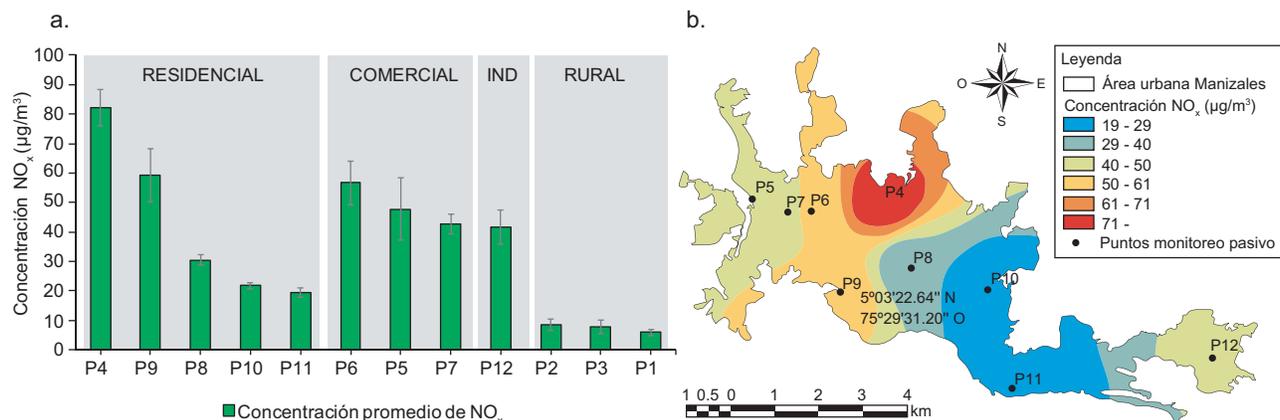
Al evaluar individualmente los niveles de NO<sub>x</sub> medidos en los puntos de monitoreo, se encontraron las mayores concentraciones de estos gases en los puntos cercanos a importantes corredores viales de Manizales con alto flujo vehicular. Particularmente, en P4 y P9, ambos de la zona residencial, se midieron las mayores concentraciones de NO<sub>x</sub> de la red de monitoreo (82.2 y 59.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente). P4 se ubicó en un sector residencial al norte de Manizales, cercano a un importante corredor vial (avenida Kévin Ángel), mientras que P9 se ubicó en la zona residencial sureste donde se ubica la Terminal de Transportes de Manizales. Las mayores concentraciones de NO<sub>x</sub>

registradas en P4 y P9 se explican porque la principal fuente de estos contaminantes son los vehículos en ruta. Los corredores viales cercanos a P4 y P9 son parte de las vías más importantes de la ciudad, con alta circulación de vehículos particulares, de transporte público y de carga. De acuerdo con el inventario de emisiones de fuentes antrópicas para Manizales (año base 2014), los vehículos en ruta representan el 98 % de las emisiones totales de NO<sub>x</sub>, con una contribución de 4890 t/año (González et al. 2017).

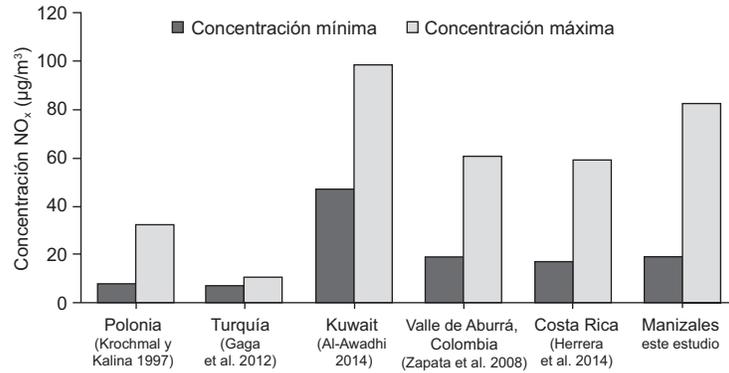
La concentración promedio de NO<sub>x</sub> en sectores residenciales (39.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) superó la concentración promedio del sector comercial (49.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), aunque esta observación no fue estadísticamente significativa ( $U = 111$ ,  $p\text{-valor} = 0.157$ ). Valores similares se midieron entre los sectores industrial (41.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y comercial (49.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), los cuales no presentaron una diferencia significativa ( $U = 96$ ,  $p\text{-valor} = 0.24$ ). En toda la red de monitoreo, las menores concentraciones promedio de NO<sub>x</sub> se registraron en el área rural (7.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Las concentraciones promedio de NO<sub>x</sub> en P4 (residencial, 82.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), P9 (residencial, 59.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), P6 (comercial, 56.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), P5 (comercial, 47.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), P7 (comercial, 42.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y P12 (industrial, 41.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), superaron el valor guía de calidad del aire anual para NO<sub>2</sub> de la OMS (40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Sin embargo, como se indicó antes, se debe tener en cuenta que los límites de la OMS no pueden compararse directamente con este estudio.

Se compararon las concentraciones de NO<sub>x</sub> medidas en el área urbana de Manizales con las concentraciones reportadas de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en estudios de otras ciudades donde se usaron muestreadores pasivos. En la **figura 7** se observa que el rango de concentraciones promedio de NO<sub>x</sub> en el área urbana de Manizales (mínimo, 41.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; máximo, 82.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )



**Fig. 6.** Concentraciones promedio de NO<sub>x</sub>. (a) Distribución entre sectores, (b) distribución espacial. P: punto de monitoreo pasivo



**Fig. 7.** Comparación de concentraciones de NO<sub>x</sub> medidas por monitoreo pasivo en áreas urbanas del mundo

es elevado, en contraste con ciudades de Polonia (mínimo, 8 µg/m<sup>3</sup>; máximo, 32 µg/m<sup>3</sup>) (Krochmal y Kalina 1997), Turquía (mínimo, 7.6 µg/m<sup>3</sup>; máximo, 11.4 µg/m<sup>3</sup>) (Gaga et al. 2012), Costa Rica (mínimo, 17 µg/m<sup>3</sup>; máximo, 59 µg/m<sup>3</sup>) (Herrera et al. 2014), y Colombia (mínimo, 19 µg/m<sup>3</sup>; máximo, 60.7 µg/m<sup>3</sup>) (Zapata et al. 2008). Este contraste podría deberse a que en las ciudades mencionadas sólo se consideró el NO<sub>2</sub>. En sus mediciones en la ciudad de Kuwait, Al-Awadhi et al. (2014) encontraron niveles de NO<sub>x</sub> de 46.8 a 98.4 µg/m<sup>3</sup>, semejantes a los encontrados en Manizales.

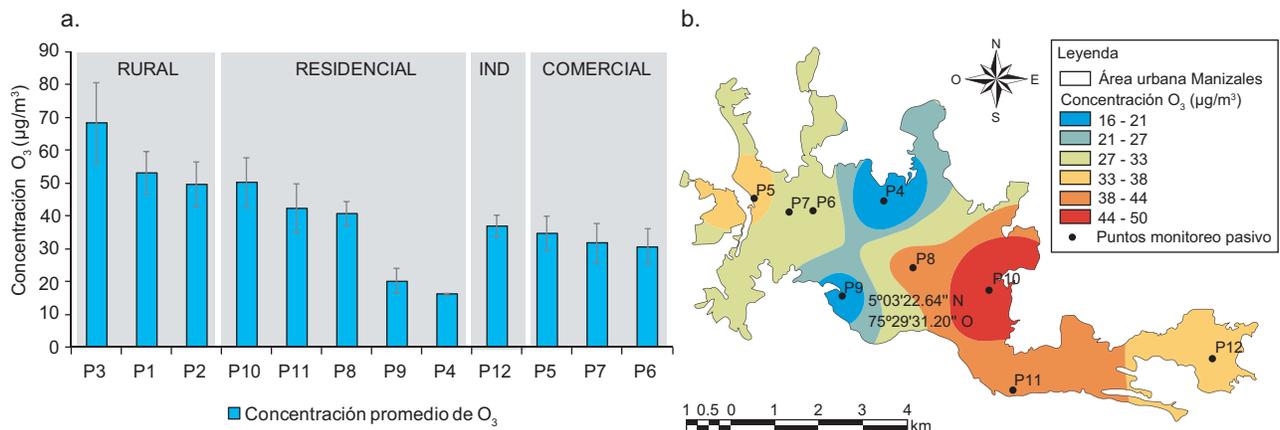
El Sistema de Calidad del Aire de Manizales no cuenta con analizadores automáticos de NO<sub>x</sub>, por lo que no se compararon las concentraciones de monitoreo pasivo con mediciones automáticas.

**Ozono**

La concentración promedio de O<sub>3</sub> en el área rural (56.9 µg/m<sup>3</sup>) fue significativamente superior (U = 37,

p-valor = 7.4 × 10<sup>-5</sup>) a la concentración promedio del área urbana (34.2 µg/m<sup>3</sup>). La **figura 8a** presenta las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> para los sectores industrial, comercial y residencial, así como el área rural (mínimo, 16.1 µg/m<sup>3</sup>; máximo, 68.1 µg/m<sup>3</sup>; promedio, 39.5 µg/m<sup>3</sup>). La **figura 8b** presenta la distribución espacial de las concentraciones de O<sub>3</sub> en el área urbana de Manizales (interpolación IDW).

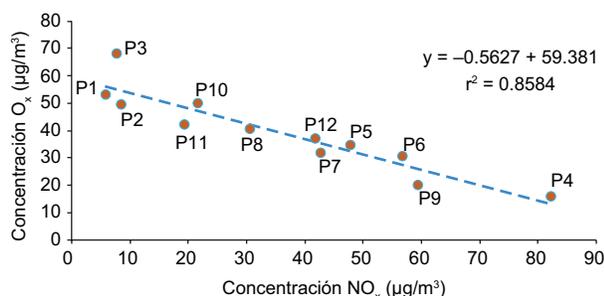
Una concentración promedio de O<sub>3</sub> similar a las concentraciones encontradas en el área rural se midió en P10 (50.1 µg/m<sup>3</sup>), localizado en una zona residencial de bajo flujo vehicular, importante vegetación y menor urbanización, en relación con los puntos residenciales P4, P8, P9 y P11, cercanos a importantes corredores viales, donde se encontraron elevadas concentraciones de NO<sub>x</sub>. La concentración promedio de O<sub>3</sub> en los puntos residenciales (35.1 µg/m<sup>3</sup>) no fue significativamente superior (U = 9, p-valor = 0.31) a la concentración promedio del sector comercial (32.3 µg/m<sup>3</sup>). De forma similar se comportaron



**Fig. 8.** Concentraciones promedio de O<sub>3</sub>. (a) Distribución entre sectores, (b) distribución espacial. P: punto de monitoreo pasivo

las concentraciones promedio del sector residencial (35.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e industrial (36.89  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), que no fueron significativamente diferentes entre sí ( $U = 11$ ,  $p$ -valor = 0.44). La menor concentración de O<sub>3</sub> se registró en P4 (16.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), un punto altamente influido por emisiones vehiculares, donde se midió la mayor concentración promedio de NO<sub>x</sub> (82.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Las concentraciones de O<sub>3</sub> medidas en la red de monitoreo presentaron una tendencia inversa en relación con las concentraciones medidas de NO<sub>x</sub>: mayores niveles de O<sub>3</sub> en el área rural (56.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que en el área urbana (34.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), vs. mayores niveles de NO<sub>x</sub> en el área urbana (43.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que en el área rural (7.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En la **figura 9** se muestra la correlación lineal inversa obtenida a partir de las concentraciones promedio de ambos gases en la red de monitoreo, con un valor de  $r^2 = 0.858$ . Esta tendencia se ha identificado en varios estudios en que las zonas mayormente pobladas tienen niveles inferiores de O<sub>3</sub> en comparación con sectores periféricos (Salem et al. 2009, Gaga et al. 2012, Yoo et al. 2015). La relación inversa ocurre por dos factores principales: *i*) la fotoquímica del ozono, y *ii*) la facilidad de transporte del ozono desde el sitio en que se origina hacia ubicaciones remotas (Seinfeld y Pandis 2006).



**Fig. 9.** Relación entre concentraciones promedio de NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub>

Al analizar la distribución espacial de las concentraciones de O<sub>3</sub> en función de su mecanismo de formación, es posible inferir que en la zona rural prevalece una relación COV/NO<sub>x</sub> alta, es decir, las concentraciones de COV son mayores que las concentraciones de NO<sub>x</sub>. Lo anterior es coherente con las bajas concentraciones de NO<sub>x</sub> que se midieron en los puntos del área rural. Además, es importante considerar que las fuentes biogénicas son grandes contribuyentes de emisiones de COV, precursores de ozono (EPA 2016). Este tipo de fuentes se encontraron de manera abundante en el área rural estudiada. Una relación COV/NO<sub>x</sub> alta favorece la formación de O<sub>3</sub> por la interacción OH-COV.

Las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> medidas en cada punto de la red de monitoreo no superaron los valores guía de la OMS (100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para 8 h). Sin embargo, una vez más debe tenerse en cuenta que los límites de la OMS para O<sub>3</sub> no pueden compararse de forma directa.

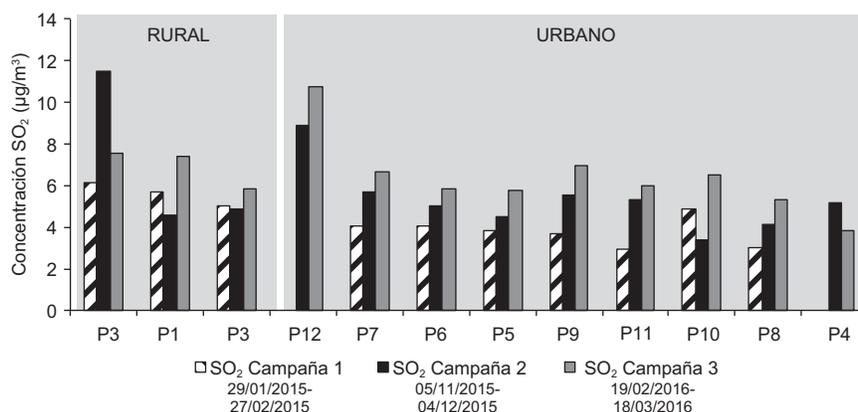
La concentración de O<sub>3</sub> medida en P7 también se comparó con la concentración promedio medida por monitoreo automático. De acuerdo con la disponibilidad de datos, fue posible realizar la comparación con mediciones de la campaña 1 (29 de enero al 27 de febrero de 2015). La concentración promedio de O<sub>3</sub> medida de forma automática fue de 28.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\pm 11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), en tanto que la concentración medida por monitoreo pasivo fue de 21.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La diferencia entre ambas técnicas representa un sesgo relativo del 24 %, aceptable según varios estudios donde se comparan técnicas automáticas y pasivas (Ferm y Svanberg 1998, Cruz et al. 2004, He et al. 2014). Las concentraciones de O<sub>3</sub> medidas por monitoreo automático durante la campaña 1 variaron a lo largo del día entre 0.006 y 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### Variación temporal de concentraciones

#### *Dióxido de azufre*

En el área rural, la concentración promedio de SO<sub>2</sub> de la campaña 2 (7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue superior a la concentración promedio de la campaña 1 (5.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Sin embargo, la diferencia entre ambas no fue estadísticamente significativa ( $U = 12$ ,  $p$ -valor = 0.61). De igual forma, en el área rural la concentración promedio de la campaña 2 (7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), no fue significativamente superior ( $U = 11$ ,  $p$ -valor = 0.98) a la concentración promedio de la campaña 3 (6.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Según el Servicio Geológico Colombiano (SGC 2015), las emisiones promedio de SO<sub>2</sub> del volcán Nevado del Ruiz pasaron de 1252 t/día en la campaña 1, a 1293 t/día en la campaña 2, y 1433 t/día en la campaña 3 (**Cuadro III**). La variación de emisiones volcánicas promedio entre campañas representa un comportamiento muy estable, considerando que en los últimos años el Nevado del Ruiz ha alcanzado emisiones de hasta 32 000 t/día de SO<sub>2</sub> (SGC 2015). Lo anterior explicaría la poca variabilidad entre concentraciones de SO<sub>2</sub> medidas entre campañas.

La variación de concentraciones entre los puntos del área rural P1, P2 y P3 (**Fig. 10**), muestra que durante las campañas 1 y 2 mayores concentraciones de SO<sub>2</sub> se midieron en P3. La variabilidad entre las concentraciones del área rural se asocia con la dirección predominante del viento, que determina la orientación de la pluma volcánica. Como se muestra en la **figura 4**, durante las campañas 1 y 2 el viento



**Fig. 10.** Variación temporal de concentraciones de SO<sub>2</sub>. Campaña 1: enero-febrero de 2015; campaña 2: (noviembre-diciembre de 2015; campaña 3: febrero-marzo de 2016. P: punto de monitoreo pasivo

se desplazó predominantemente desde el sur hacia el norte del cráter, lo que pudo favorecer las mayores concentraciones de SO<sub>2</sub> en P3. Durante la campaña 3, el viento se desplazó predominantemente hacia el norte y noroeste, promoviendo la dispersión de la emisión volcánica en dirección a los puntos P3 y P2, favoreciendo los niveles de SO<sub>2</sub> encontrados. La dirección de la dispersión de la pluma volcánica durante la campaña 3 pudo favorecer también las concentraciones medidas en Manizales, localizada al noroeste del volcán (**Fig. 1**).

En el área urbana (P4 a P12), la concentración promedio de SO<sub>2</sub> en la campaña 2 (5.3 µg/m<sup>3</sup>), fue significativamente superior ( $U = 35$ ,  $p$ -valor = 0.005) a la concentración promedio de la campaña 1 (3.8 µg/m<sup>3</sup>). La concentración promedio de la campaña 3 (6.4 µg/m<sup>3</sup>) fue significativamente superior ( $U = 63$ ,  $p$ -valor = 0.026) a la concentración promedio de la campaña 2 (5.3 µg/m<sup>3</sup>). Las principales fuentes de SO<sub>2</sub> en la ciudad son los vehículos en ruta e instalaciones industriales, cuyo comportamiento no exhibe una variabilidad significativa a lo largo del año, por lo que la variación temporal de SO<sub>2</sub> se asoció con las condiciones meteorológicas y la actividad del volcán Nevado del Ruiz.

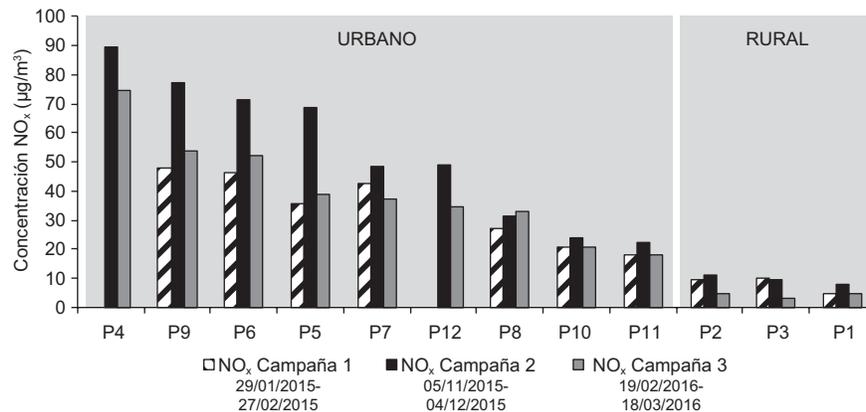
Entre las campañas de monitoreo, la precipitación varió de acuerdo con la bimodalidad climática regional (**Cuadro III**). En el caso del área urbana, menores niveles de precipitación y humedad relativa, y mayores temperaturas, se registraron durante la campaña 1 (92 mm, 91 %, 18 °C) y la campaña 3 (107 mm, 89 %, 18 °C). En contraste, durante la campaña 2 se registraron mayores niveles de precipitación y humedad relativa, y menores temperaturas (169 mm, 97 %, 16 °C). Se esperaba que durante la campaña 2

la precipitación y la humedad relativa hubieran promovido una disminución en las concentraciones de SO<sub>2</sub>, por la tendencia del contaminante a reaccionar con el agua y el lavado atmosférico; sin embargo, dicho comportamiento no se observó en este estudio. Algunos estudios donde se analiza la relación entre variables meteorológicas y concentraciones de SO<sub>2</sub> reportaron bajas correlaciones entre la precipitación y las concentraciones del contaminante, como el de Turalioglu et al. (2005) ( $r^2 = -0.137$ ) y el de Özbay (2012) ( $r^2 = -0.264$ ). Por contar con un número de mediciones limitado, no se calcularon coeficientes de correlación en este estudio. Los resultados sugieren que las concentraciones de SO<sub>2</sub> medidas en el área urbana pudieron no estar controladas por la meteorología, pero sí influenciadas por la emisión del Nevado del Ruiz. De acuerdo con las rosas de vientos del área urbana (**Fig. 4**), es notable que durante las campañas 2 y 3, el viento se desplazara predominantemente desde el este y el sureste, donde se ubican el volcán y la zona industrial de Manizales.

### Óxidos de nitrógeno

En el área urbana, la concentración promedio de NO<sub>x</sub> de la campaña 2 (53.5 µg/m<sup>3</sup>) fue significativamente superior ( $U = 78$ ;  $p$ -valor = 0.037) a la concentración promedio de la campaña 1 (33.9 µg/m<sup>3</sup>) (**Fig. 11**). La concentración promedio en la campaña 3 (40.3 µg/m<sup>3</sup>) fue inferior a la concentración de la campaña 2 (53.5 µg/m<sup>3</sup>), aunque la diferencia entre ambas no fue significativa ( $U = 24$ ,  $p$ -valor = 0.104).

La variación temporal de NO<sub>x</sub> se analizó en función de las condiciones meteorológicas, ya que se desconoce un patrón significativo de variación temporal en los flujos vehiculares. Algunos estudios



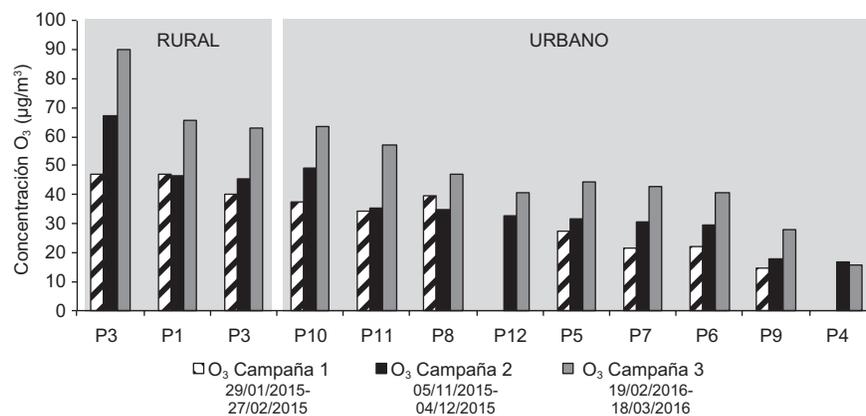
**Fig. 11.** Variación temporal de concentraciones de NO<sub>x</sub>. Campaña 1: enero-febrero de 2015; campaña 2: noviembre-diciembre de 2015; campaña 3: febrero-marzo de 2016. P: punto de monitoreo pasivo

han sugerido que mayores concentraciones de NO<sub>x</sub> tienen lugar en días húmedos y con bajos niveles de temperatura y radiación solar, ya que esto desfavorece las reacciones fotoquímicas (Kalbarczyk y Kalbarczyk 2007, Ocak y Turalioglu 2008). Durante la campaña 2 (mayores concentraciones de NO<sub>x</sub>), las condiciones meteorológicas promedio (humedad 96 %, precipitación total acumulada 169 mm, temperatura 16 °C y radiación solar 347 W/m<sup>2</sup>), típicas de un periodo lluvioso en la región, habrían favorecido los mayores niveles de NO<sub>x</sub> encontrados (53.5 µg/m<sup>3</sup>). Las condiciones cálidas de la campaña 1 (humedad 91 %, precipitación total acumulada 92 mm, temperatura 18 °C y radiación solar 375 W/m<sup>2</sup>), y la campaña 3 (humedad 89 %, precipitación total acumulada 107 mm, temperatura 18 °C y radiación solar 364 W/m<sup>2</sup>),

sugieren la transformación fotoquímica de los NO<sub>x</sub>, como se evidencia en las mediciones de O<sub>3</sub>, cuyas mayores concentraciones se registraron en la campaña 3.

### Ozono

Tanto en el área rural como en la urbana, se midieron mayores concentraciones de O<sub>3</sub> durante la campaña 3 (**Fig. 12**). En el área rural, la concentración promedio de la campaña 3 (73 µg/m<sup>3</sup>) fue significativamente superior a la concentración promedio de la campaña 1 (44.8 µg/m<sup>3</sup>, U = 70, p-valor = 0.017). Ambas campañas se desarrollaron en periodos secos. Sin embargo, la concentración promedio de la campaña 3 no fue significativamente superior a la concentración promedio de la campaña 2 (52.9 µg/m<sup>3</sup>, U = 12, p-valor = 0.073) (periodo lluvioso).



**Fig. 12.** Variación temporal de concentraciones de O<sub>3</sub>. Campaña 1: enero-febrero de 2015; campaña 2: noviembre-diciembre de 2015; campaña 3: febrero-marzo de 2016. P: punto de monitoreo pasivo

La variación de las concentraciones entre campañas de monitoreo podría asociarse con la influencia ejercida por la radiación solar y la disponibilidad de  $\text{NO}_x$ . En el caso de la campaña 3, la radiación solar registrada en el área rural ( $116 \text{ W/m}^2$ ) fue más alta que la radiación de las campañas 1 y 2 ( $100$  y  $90 \text{ W/m}^2$ , respectivamente). Además, en la campaña 3 se midió la menor concentración promedio de  $\text{NO}_x$  en el área rural ( $4.4 \mu\text{g/m}^3$ ), lo que podría indicar el consumo de estos precursores para formar ozono.

En el área urbana, la concentración promedio de  $\text{O}_3$  de la campaña 3 ( $49.9 \mu\text{g/m}^3$ ) fue significativamente superior que las concentraciones promedio de la campaña 1 ( $33.2 \mu\text{g/m}^3$ ,  $U = 57$ ,  $p\text{-valor} = 0.020$ ), y la campaña 2 ( $36.4 \mu\text{g/m}^3$ ,  $U = 66$ ,  $p\text{-valor} = 0.032$ ). Se esperaría que en el área urbana las condiciones meteorológicas y los niveles de  $\text{NO}_x$  también explicasen la variación temporal de ozono. Sin embargo, la radiación solar promedio de la campaña 3 en el área urbana ( $364 \text{ W/m}^2$ ) fue ligeramente inferior a la radiación promedio de la campaña 1 ( $375 \text{ W/m}^2$ ) (**Cuadro III**). Asimismo, en el área urbana se registró una menor concentración promedio de  $\text{NO}_x$  en la campaña 1 ( $33.9 \mu\text{g/m}^3$ ), en contraste con las campañas 2 y 3 ( $53.5$  y  $40.3 \mu\text{g/m}^3$ , respectivamente), lo cual no explica desde la óptica de la fotoquímica los niveles más altos de  $\text{O}_3$  registrados durante la última campaña de monitoreo. Los mayores valores de  $\text{O}_3$  encontrados en el área urbana durante la campaña 3 se asocian con la dirección predominante del viento (**Fig. 4**), que pudo favorecer el desplazamiento de  $\text{O}_3$  desde el área rural hacia el área urbana.

## CONCLUSIONES

Se emplearon muestreadores pasivos para medir concentraciones de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_3$  troposférico sobre un amplio dominio geográfico, cubriendo lugares en que podría resultar imposible realizar otro tipo de monitoreo por dificultades de acceso y ausencia de energía eléctrica, entre otros factores. El diseño de la red de monitoreo permitió inferir la posible influencia de fuentes de emisiones antrópicas y naturales, y la variación de concentraciones entre sectores residenciales, comerciales, industriales y rurales.

Las concentraciones de  $\text{SO}_2$  fueron significativamente superiores en el sector industrial y el área rural (influida por emisiones volcánicas), en comparación con los sectores residencial y comercial. Las concentraciones más bajas de  $\text{SO}_2$  se obtuvieron en sectores residenciales. Los niveles medidos de  $\text{SO}_2$  no superaron los límites establecidos por la OMS y

fueron inferiores a las mediciones realizadas en otras ciudades donde se emplearon muestreadores pasivos y donde existe influencia de emisiones volcánicas. Las mayores concentraciones de  $\text{NO}_x$  se midieron en sectores residenciales cercanos a concurridos corredores viales. En varios puntos de monitoreo, las concentraciones de  $\text{NO}_x$  superaron los niveles recomendados por la OMS y resultaron elevadas al compararse con otros estudios de monitoreo pasivo. Estos hallazgos sugieren la necesidad de implementar acciones respecto al monitoreo continuo de  $\text{NO}_x$  y la reducción en niveles de exposición, principalmente en los sectores residenciales de Manizales, considerando además que en esta ciudad la población aumenta anualmente a una tasa del 0.4 %, en contraste con la motorización, que aumenta a una tasa del 8 % anual (Agencia de Noticias UN 2017). Las menores concentraciones de  $\text{NO}_x$  se registraron en el área rural debido a la poca intervención antrópica. En el caso del  $\text{O}_3$ , las concentraciones del área rural fueron significativamente superiores a las del área urbana. Este hecho se asocia con la mayor disponibilidad de precursores como los COV, que favorecen la fotoquímica para la formación de  $\text{O}_3$ . Menores concentraciones de  $\text{O}_3$  se midieron en puntos residenciales y comerciales cercanos a corredores viales de alta afluencia vehicular, donde se obtuvieron los mayores niveles de  $\text{NO}_x$ . Se evidenció una correlación inversa ( $r^2 = 0.858$ ) entre las concentraciones medidas de  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_x$  en los puntos de la red de monitoreo.

La variación temporal de concentraciones de  $\text{SO}_2$  demostró mayor influencia de las emisiones volcánicas y los patrones de viento, que determinaron mayores concentraciones del contaminante durante la campaña 3 (febrero a marzo de 2016). Este hecho también podría explicar que no se registrasen menores concentraciones de  $\text{SO}_2$  en la campaña 2, durante la cual se obtuvieron mayores niveles de precipitación, por lo que se esperaría una reducción en los niveles del contaminante. La variación temporal de  $\text{NO}_x$  se asoció con las condiciones meteorológicas. Durante la campaña 2 (lluviosa), las concentraciones de  $\text{NO}_x$  fueron significativamente superiores a las mediciones de las campañas 1 y 3 (secas). Durante la campaña 2 se registraron menores niveles de radiación solar y mayor humedad relativa, condiciones que desfavorecen la transformación fotoquímica de  $\text{NO}_x$ . Las concentraciones de  $\text{O}_3$  fueron significativamente superiores durante la campaña 3 (cálida); sin embargo, en esta campaña no se registraron los mayores niveles de radiación solar. Esto sugiere que la variación temporal de  $\text{O}_3$  estuvo influida por los patrones de viento, que

habrían promovido el desplazamiento de O<sub>3</sub> desde áreas remotas como la rural, con mayores concentraciones del contaminante.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales y a la autoridad ambiental regional CORPOCALDAS, por su apoyo a través del proyecto “Convenio interadministrativo de asociación 130-2014”. Los autores también agradecen al Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores Convocatoria 617 de 2013 y Convocatoria 706 de 2015 del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS). La profesora Beatriz Aristizábal coordinó parte de este trabajo durante la realización de su año sabático concedido por la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. También se agradece especialmente a las entidades que contribuyeron a la ejecución de las campañas de monitoreo pasivo: Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Manizales, Gobernación de Caldas, Aguas de Manizales S.A., Sociedad Colombiana de Arquitectos, Hostal La Laguna, Policía Nacional de Colombia, así como a los ciudadanos que contribuyeron con este estudio.

### REFERENCIAS

- Agencia de Noticias UN (2017). Movilidad, transporte público y calidad de vida. Agencia de Noticias Universidad Nacional [en línea]. <http://agenciadenoticias.unal.edu.co/en/detalle/article/en-manizales-aumentamas-la-cifra-de-vehiculos-que-la-de-habitantes.html> 09/03/2017.
- Al-Awadhi J.M. (2014). Measurement of air pollution in Kuwait city using passive samplers. *Atmospheric and Climate Sciences* 4 (2), 253-271.  
DOI: 10.4236/acs.2014.42028
- Brown R., Charlton J. y Saunders K. (1981). The development of an improved diffusive sampler. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 42 (12), 865-869.  
DOI: 10.1080/15298668191420828
- Cortés A.C. (2010). Análisis de la variabilidad espacial de la precipitación en una ciudad de media montaña andina. Caso de estudio: Manizales. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Manizales, Colombia, 108 pp.
- Cruz L., Campos V., Silva A. y Tavares T. (2004). A field evaluation of a SO<sub>2</sub> passive sampler in tropical industrial and urban air. *Atmos. Environ.* 38 (37), 6425-6429.  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.022
- DMA (2016). Calidad del aire en la Ciudad de México. Informe. Dirección de Monitoreo Atmosférico, Ciudad de México, México, 179 pp.
- EPA (2016). Volatile organic compounds. Environmental Protection Agency [en línea]. [http://www3.epa.gov/cgi-bin/broker?\\_service=data&\\_debug=0&\\_program=dataprog.national\\_1.sas&polchoice=VOC](http://www3.epa.gov/cgi-bin/broker?_service=data&_debug=0&_program=dataprog.national_1.sas&polchoice=VOC) 08/02/2016.
- Ěrseková A., Hilscherová K., Klánová J., Giesy J. y Novák J. (2014). Effect-based assessment of passive air samples from four countries in Eastern Europe. *Environ. Monit. Assess.* 186 (6), 3905-3916.  
DOI: 10.1007/s10661-014-3667-z
- Ferm M. y Svanberg P. (1998). Cost-efficient techniques for urban- and background measurements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. *Atmos. Environ.* 32 (8), 1377-1381.  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.022
- Finlayson-Pitts B. J. y Pitts J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press, San Diego, EUA, 942 pp.
- Gaga E., Döğeroğlu T., Özden O., Ari A., Yay O., Altuğ H., Akyol N., Örnektekin S. y Van Doorn W. (2012). Evaluation of air quality by passive and active sampling in an urban city in Turkey: Current status and spatial analysis of air pollution exposure. *Environ. Sci. Pollut. R.* 19 (8), 3579-3596.  
DOI: 10.1007/s11356-012-0924-y
- Galán D., Fernández R., Díaz E. y Herce M. (2001). Estudio de las concentraciones de ozono superficial en la atmósfera de la comunidad de Madrid usando muestreadores pasivos. *Rev. Salud Ambient.* 1 (1), 20-29.
- González C.M., Gómez C.D., Rojas N.Y., Acevedo H. y Aristizábal B.H. (2017). Relative impact of on-road vehicular and point-source industrial emissions of air pollutants in a medium-sized Andean city. *Atmos. Environ.* 152, 279-289.  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.12.048
- Halmer M., Schmincke H. y Graf H. (2012). The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular to the stratosphere: A global data set for the past 100 years. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 115 (1-3), 511-528.  
DOI: 10.1016/S0377-0273(01)00318-3
- He J., Xu H., Balasubramanian R., Chan C. y Wang C. (2014). Comparison of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> measurements using different passive samplers in tropical environment. *Aerosol Air. Qual. Res.* 14, 355-363.  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.022

- Herrera J., Rodríguez S., Herrera E., Rojas J., Beita V. y Solórzano D. (2014). Uso de muestreadores pasivos para la determinación de dióxido de nitrógeno en dos municipios del área metropolitana de Costa Rica en 2004-2013. *Trop. J. Environ. Sci.* 48 (2), 20-29.  
DOI: 10.15359/rca.48-2.2
- INSIVUMEH (2015). Índice de calidad del aire. Informe. Instituto Nacional de Sismología, Vulcanología, Meteorología e Hidrología, ciudad de Guatemala, Guatemala, 9 pp.
- Janssen S., Dumont G., Fierens F. y Mensink C. (2008). Spatial interpolation of air pollution measurements using CORINE land cover data. *Atmos. Environ.* 42 (20), 4884-4903. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.043
- Kalbarczyk R. y Kalbarczyk E. (2007). Influence of meteorological conditions on the concentration of NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in northwest Poland in relation to wind direction. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Land Reclamation* 38, 81-94.  
DOI: 10.2478/v10060-008-0025-2
- Klimont Z., Smith S. J. y Cofala J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000-2011 emissions. *Environ. Res. Lett.* 8, 1-6.  
DOI: 10.1088/1748-9326/8/1/014003
- Krochmal D. y Kalina A. (1997). Measurements of nitrogen and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. *Environ. Pollut.* 96 (3), 401-407.  
DOI: 10.1016/S0269-7491(97)00038-9
- Manizales cómo Vamos (2016). Cómo vamos en movilidad [en línea]. <http://manizalescomovamos.org/wp-content/uploads/2016/08/Movilidad.pdf> 06/07/2016.
- Meng Z., Xu X., Wang T., Zhang X., Yu X., Wang S., Lin W., Chen Y., Jiang Y. y An X. (2010). Ambient sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ammonia at ten background and rural sites in China during 2007-2008. *Atmos. Environ.* 44 (21-22), 2625-2631.  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.008
- MADS (2012). Diagnóstico nacional de salud ambiental. Informe. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bogotá, Colombia, 368 pp.
- Ocak S. y Turalioglu F. (2008). Effect of meteorology on the atmospheric concentrations of traffic related pollutants in Erzurum, Turkey. *J. Int. Environ. Appl. Sci.* 3 (5), 325-335.
- OMS (2014). Calidad del aire (exterior) y salud. Organización Mundial de la Salud [en línea]. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/> 06/07/2015.
- OPS (2005). Evaluación de los efectos de la contaminación del aire en la salud de América Latina y el Caribe. Informe. Organización Panamericana de la Salud, Washington DC, EUA, 72 pp.
- Palmes E.D. y Gunnison A.F. (1973). Personal monitoring device for gaseous contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 34 (2), 78-81. DOI: 10.1080/0002889738506810
- Salem A.A., Soliman A. A. y El-Haty I.A. (2009). Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone and ammonia in ambient air using passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. *Air Qual. Atmos. Health* 2 (3), 133-145. DOI: 10.1007/s11869-009-0040-4
- Seinfeld J. y Pandis S. (2006). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. 2a ed. John Wiley and Sons, Hoboken, EUA, 1225 pp.
- SGC (2015). Informe técnico anual de la actividad volcánica del segmento volcánico norte de Colombia. Servicio Geológico Colombiano, Manizales, Colombia, 126 pp.
- Tiwary A. y Colls J. (2010). Air pollution: measurement, modelling, and mitigation. 3a ed. Routledge, Nueva York, EUA, 522 pp.
- Turalioglu F., Nuhoglu A. y Bayraktar H. (2005). Impacts of some meteorological parameters on SO<sub>2</sub> and TSP concentrations Erzurum, Turkey. *Chemosphere* 59 (11), 1633-1642. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.003
- Vallero D. (2014). Fundamentals of air pollution. 5a ed. Elsevier, Waltham, EUA, 599 pp.
- Vélez J., Orozco M., Duque N. y Aristizábal B. (2015). Entendimiento de fenómenos ambientales mediante análisis de datos. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Manizales, Colombia, 132 pp.
- Yoo J.M., Jeong M.J., Kim D., Stockwell W.R., Yang J.H., Shin H.W., Lee M.I., Song C.K. y Lee S.D. (2015). Spatiotemporal variations of air pollutants (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, and VOCs) with land-use types. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (18), 10857-10885.  
DOI: 10.5194/acp-15-10857-2015
- Zapata C.E., Quijano R., Molina E., Rubiano C.M. y Londoño G. (2008). Fortalecimiento de la red de monitoreo de calidad de aire en el Valle de Aburrá con medidores pasivos. *Gestión y Ambiente* 8, 67-84.