

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ANIONES EN MUESTRAS DE PRECIPITACIÓN TOTAL COLECTADAS EN SAN JOSÉ, COSTA RICA. PRIMERA PARTE

Jorge HERRERA-MURILLO y Susana RODRÍGUEZ-ROMÁN

Laboratorio de Análisis Ambiental, Escuela de Ciencias Ambientales, Universidad Nacional. Campus Omar Dengo, Apartado Postal: 863000 Heredia, Costa Rica. Tel. (506)-2277-3292. Correos electrónicos: jherrer@una.ac.cr, susanar@cariari.ucr.ac.cr

(Recibido mayo 2007, aceptado octubre 2008)

Palabras clave: aniones, precipitación total, San José Costa Rica

RESUMEN

Se determinaron las concentraciones de SO_4^{-2} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{-3} , F^- y se midió el pH y conductividad en muestras de precipitación total colectadas en seis sitios de la Ciudad de San José, Costa Rica, de julio a noviembre de 2006. 45 % de las muestras presentaron valores de pH entre 4.0 y 5.6, mientras que sólo 26 % fueron básicas. Se realizó un análisis de componentes principales que agrupó a los iones en dos factores. El factor 1 indicó una contribución de origen antrópico de NO_3^- y NO_2^- . El factor 2 indicó una posible contribución de fuentes antrópicas y marinas para SO_4^{-2} y Cl^- .

Key words: anions, bulk precipitation, San José Costa Rica

ABSTRACT

Measurement of SO_4^{-2} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{-3} , conductivity and pH was performed on bulk precipitation samples collected at six sites in San José City, Costa Rica, from July to November, 2006. 45 % of the samples presented a pH value between 4.0 and 5.6, while only 26 % of them were basic. Two factors were found after a principal component analysis was applied to results. Factor 1 indicated a contribution of anthropogenic sources for NO_3^- and NO_2^- . Factor 2 indicated a possible contribution of anthropogenic and sea sources for SO_4^{-2} and Cl^- .

INTRODUCCIÓN

La precipitación atmosférica es uno de los mecanismos naturales más efectivos de remoción de contaminantes gaseosos y partículas presentes en la atmósfera; se puede presentar como precipitación seca o húmeda. A consecuencia de este fenómeno, tanto la composición química como el pH de la precipitación total varían dependiendo de la localización

geográfica y de las fuentes de emisión propias de las distintas regiones (Tresmondi *et al.* 2003).

La química de la precipitación se debe a interacciones complejas entre la dinámica de las nubes y procesos microfísicos, así como a una serie de reacciones químicas atmosféricas que ocurren en el interior y por debajo de las nubes. La acidez y la concentración de iones en el agua de lluvia dependen de la intensidad de las fuentes de los constituyentes,

su incorporación física en el sistema hidrológico y la transformación química durante el proceso de formación de las nubes y arrastre por debajo de las mismas (Kulshrestha *et al.* 1999).

El agua de lluvia es, por naturaleza, ligeramente ácida debido a la formación de ácido carbónico al alcanzar un estado de equilibrio con el dióxido de carbono presente en la atmósfera. En áreas remotas del mundo el valor promedio de pH del agua de lluvia es de 5.6, con episodios de pH 4.0 a 6.0. Tales mediciones asociadas al ciclo natural del azufre sugieren que, en ausencia de la actividad humana y las emisiones naturales de polvo alcalino, los ácidos orgánicos y el nitrógeno influyen en la acidez natural del agua de lluvia. Por lo anterior, en estudios realizados por varios investigadores (Galloway *et al.* 1984, Loye-Pilot *et al.* 1986, Lacaux *et al.* 1992, Smirnioudi y Siskos 1992, Ayres *et al.* 1995, Tuncel y Ungör 1996, Galpin y Turner 1999, Lee *et al.* 2000, Marquardt *et al.* 2001) se ha considerado un valor de 5.6 como el pH natural del agua de lluvia, denominando ácidas las lluvias con pH inferior a dicho valor.

La incorporación de óxidos de azufre y nitrógeno, generados principalmente por el uso de combustibles fósiles, ha jugado un rol muy importante en la química del agua de lluvia, ya que éstos participan como precursores en procesos de transformación química y generan ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), principalmente.

Las emisiones de sustancias alcalinas (partículas de polvo y amoníaco, entre otras) afectan significativamente la acidez de las precipitaciones, ya que neutralizan una porción de las especies ácidas presentes en la lluvia.

La ciudad de San José, capital de Costa Rica, se encuentra ubicada en la Gran Área Metropolitana (GAM) del país, la cual con sólo 4 % del territorio (2084 km²) alberga 75 % de la flota vehicular, 65 % de la industria nacional y 60 % de la población del país (INEC 2000). Esta gran concentración de actividades comerciales e industriales en una porción de territorio tan pequeña, promueve la generación de emisiones importantes de gases de combustión, que afectan la calidad del aire de dicha ciudad: los promedios mensuales de bióxido de nitrógeno oscilan entre 60 y 80 $\mu g/m^3$, medidos por el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional y el Ministerio de Salud de Costa Rica (Herrera y Rodríguez 2006).

El incremento en las emisiones de gases asociados a los procesos de combustión reportado por ambas instituciones costarricenses hace suponer que

la contaminación del agua de lluvia debido a estas sustancias está creciendo a escala regional de forma muy similar al patrón de crecimiento global.

Debido a lo anterior, la determinación de la composición química del agua de lluvia provee un mayor entendimiento de los tipos de fuentes que contribuyen a la química de ésta y permiten comprender los patrones de dispersión de los contaminantes atmosféricos a nivel local y global y los impactos potenciales de los procesos de depositación sobre los ecosistemas.

MÉTODOS

Localización de los sitios de muestreo

Se seleccionaron los siguientes seis sitios de muestreo ubicados en el cantón central de la provincia de San José (**Fig. 1**): sección de parques (HSJ-01) y edificio central de la Municipalidad de San José (HSJ-02) en el distrito Hospital, instalaciones de la Biblioteca Nacional (CSJ-01) en el distrito El Carmen, Ministerio de Seguridad Pública (CATSJ-01) en el distrito Catedral, Museo de los Niños (MSJ-01) en el distrito Merced y el edificio del Instituto Costarricense de Electricidad (MRSJ-01) situado en el distrito Mata Redonda.

Muestreo

En los sitios seleccionados, el muestreo de la precipitación total se efectuó a través de un embudo acoplado a una botella de polietileno de alta densidad mediante un orificio en la tapa, rellenando el espacio libre, entre el embudo y la tapa, con silicona caliente para evitar la contaminación de la muestra (**Fig. 2**). A esta técnica se le denomina precipitación total y ha sido descrita por Migliavacca *et al.* (2005) como el procedimiento de muestreo que permite captar la precipitación húmeda, más algunos componentes introducidos al colector en forma seca.

La recolección de las muestras se efectuó en periodos de 1 a 2 días, durante los meses de julio a diciembre del 2006, debido a que en esta época las lluvias son más homogéneas y continuas. El volumen de precipitación colectada y analizado corresponde a 520.5 mm del total de 1685.5 mm de lluvia registrados por el Instituto Meteorológico Nacional en la estación ubicada en el distrito El Carmen de la ciudad de San José.

Después de la recolección, las muestras de precipitación fueron trasladadas al laboratorio, donde se determinó el volumen colectado. De cada muestra se tomaron dos alícuotas. La primera, sin filtrar, fue

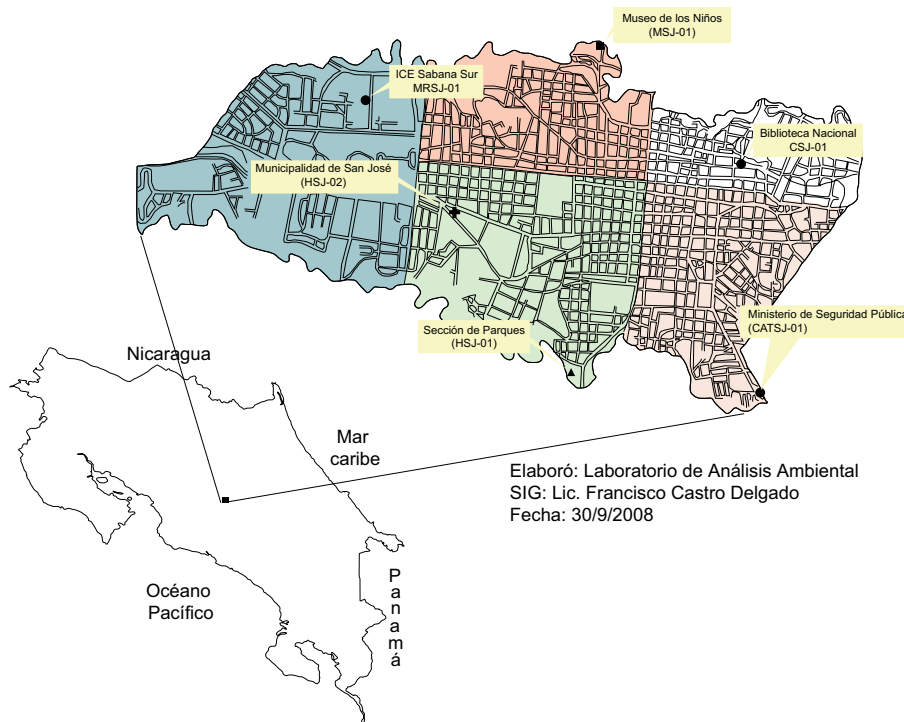


Fig. 1. Localización de los sitios de muestreo

utilizada para la determinación del pH y la conductividad y la segunda fue filtrada a través de una membrana Millipore de 0.22 µm y refrigerada a 4 ± 2 °C,

hasta que el análisis químico de SO_4^{-2} , NO_3^{-} , Cl^{-} , NO_2^{-} , Br^{-} , PO_4^{-3} y F^{-} fue desarrollado. Se colectó un total de 133 muestras de precipitación total.

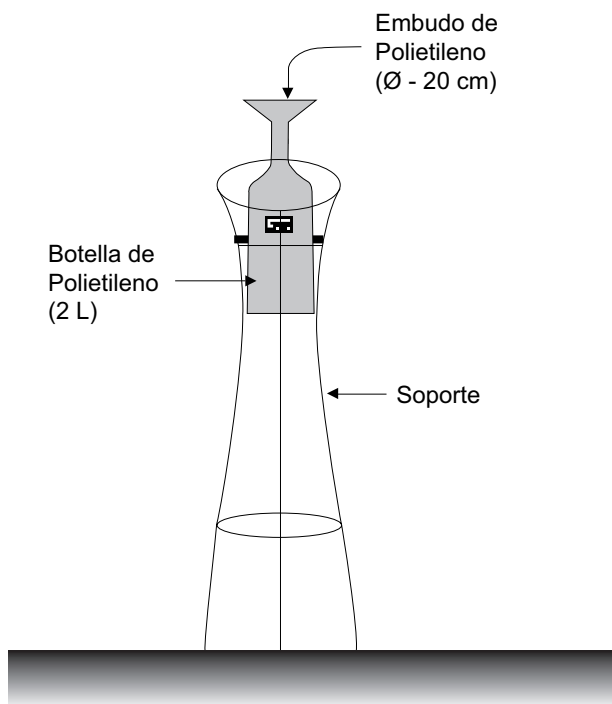


Fig. 2. Diagrama del colector de precipitación total

Análisis químico

El pH y la conductividad se determinaron dentro de las tres horas siguientes a la recolección utilizando el equipo marca OAKTON modelo pH/CON 510, el cual permite la medición simultánea de ambos parámetros. La determinación de los aniones fue hecha dentro de las 48 horas siguientes a la toma de las muestras mediante cromatografía de intercambio iónico con supresión, empleando un equipo marca DIONEX ICS-3000, con detector de conductividad eléctrica y una columna AS4A-SC. Los límites de detección fueron 0.1, 0.2, 0.4, 0.12, 0.47, 0.65 y 0.05 mg/L para SO_4^{-2} , NO_3^{-} , Cl^{-} , NO_2^{-} , Br^{-} , PO_4^{-3} y F^{-} , respectivamente.

Control de calidad de los datos

A fin de evaluar la exactitud del método de análisis empleado para determinar la concentración de los aniones presentes en las muestras de precipitación total, se realizó un estudio de recuperación: a cinco réplicas de una misma muestra de precipitación total se adicionó una concentración conocida de cada anión dentro del intervalo lineal de trabajo correspondiente. Los resultados se muestran en el **cuadro I**. A partir

CUADRO I. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE RECUPERACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN MUESTRAS DE PRECIPITACIÓN TOTAL

Réplica	Masa obtenida (mg/L)						
	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	PO ₄ ⁻³	NO ₂ ⁻	Br ⁻
1	2.03	1.92	0.89	0.205	1.87	0.145	0.90
2	1.96	2.05	1.02	0.280	1.82	0.140	0.92
3	1.93	1.87	0.95	0.234	1.95	0.143	0.95
4	2.01	1.95	0.97	0.245	1.84	0.145	0.94
5	1.95	1.84	0.99	0.261	1.97	0.138	0.90
Promedio	1.98	1.93	0.96	0.25	1.89	0.142	0.92
Desviación estándar	0.04	0.08	0.05	0.03	0.07	0.003	0.023
Valor aceptado como verdadero	2.00	2.00	1.00	0.250	2.00	0.150	1.00
Porcentaje de recuperación	98.8	96.3	96.4	98	94.5	94.7	92.2

de los datos obtenidos se puede concluir que el nivel de sesgo en estos métodos es adecuado, considerando que se trata de la recuperación de concentraciones en el intervalo de trabajo de cada ión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación del pH de las muestras

La **figura 3** muestra un histograma de frecuencias de pH para las muestras de precipitación total colectadas, las cuales presentan valores comprendidos entre 4.78 y 7.37, con un valor promedio ponderado por volumen de 5.08 y una desviación estándar de la media ponderada por volumen de 0.85.

Alrededor de 45 % de las muestras analizadas presentaron valores de pH en el rango de 4.0 a 5.6; 26 % de las mismas tuvieron un pH básico, entre 6.0 y 7.0.

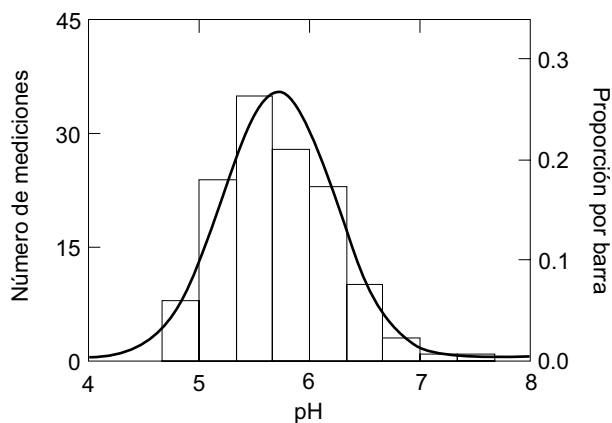


Fig. 3. Histograma de frecuencias del pH en las muestras de precipitación total colectadas en la ciudad de San José, Costa Rica

Los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas con respecto a los promedios de pH durante la campaña de muestreo al aplicar una prueba de Kruskal-Wallis a 5 % de significancia. El valor más alto de pH se presentó en el sitio ubicado en el edificio del Instituto Costarricense de Electricidad (MRSJ-01) en el distrito de Mata Redonda, el cual se ve afectado por el alto flujo vehicular de la zona y por estar ubicado en dirección a la salida del corredor de vientos de la ciudad de San José.

Concentraciones de aniones presentes en la precipitación total

El **cuadro II** muestra las concentraciones promedio ponderadas por volumen, mínimas y máximas para pH, conductividad, SO₄⁻², NO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻ y F⁻ de las 133 muestras de precipitación total colectadas.

CUADRO II. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN DE ANIONES (mg/L), pH Y CONDUCTIVIDAD (μS/cm) OBTENIDOS PARA LAS MUESTRAS DE PRECIPITACIÓN TOTAL COLECTADAS EN LA CIUDAD DE SAN JOSÉ, AÑO 2006

Variable (n=133)	Valor mínimo	Valor máximo	Media ponderada por volumen	Desviación estándar de la media ponderada por volumen
SO ₄ ⁻²	0.99	12.30	3.89	1.08
NO ₃ ⁻	0.31	4.26	0.84	0.20
Cl ⁻	0.36	12.13	2.22	0.80
NO ₂ ⁻	0.38	1.56	0.74	0.14
F ⁻	0.11	0.63	0.17	0.01
pH	4.78	7.37	5.08	0.85
Conductividad	4.30	31.20	13.90	2.80

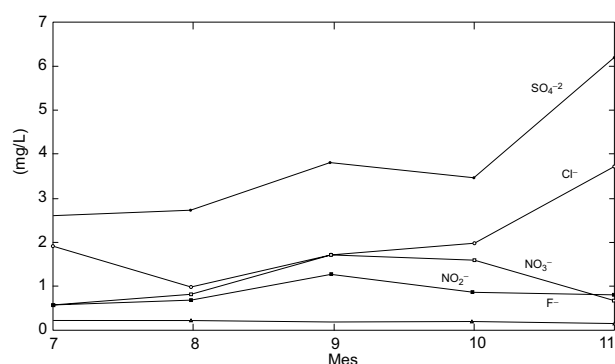


Fig. 4. Variación mensual de la concentración media ponderada por volumen de aniones en muestras de precipitación total colectadas en la ciudad de San José, Costa Rica, de julio a noviembre de 2006

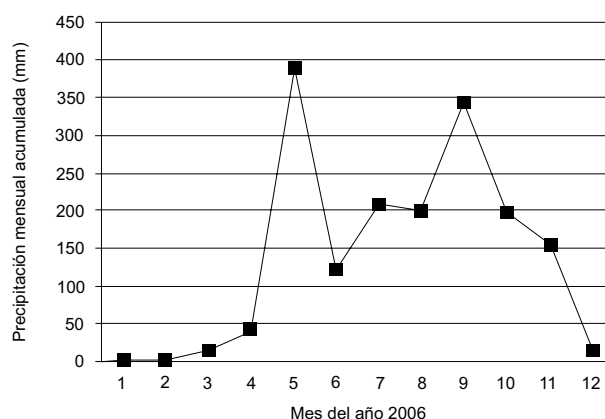


Fig. 5. Registro mensual de precipitaciones en la ciudad de San José durante 2006 (Instituto Meteorológico Nacional 2006)

Las concentraciones promedio ponderadas por volumen se calcularon utilizando la ecuación 1:

$$X_{\text{ponderada}} = \frac{\sum (V_i \times X_i)}{V_t} \quad (1)$$

Donde:

- V_i = volumen de precipitación total colectada para la muestra i .
- X_i = concentración del analito obtenida para la muestra i .
- V_t = volumen total de precipitación colectada para las 133 muestras.

Los valores promedio y máximos de la conductividad, 13.9 y 31.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, son relativamente bajos si se considera que los sitios de muestreo se encuentran ubicados en una zona urbana.

El SO_4^{2-} y el Cl^- fueron los aniones predominantes; un comportamiento similar se ha observado en otros estudios realizados en Europa y Brasil (Sanusi *et al.* 1996, Hontoria *et al.* 2003, Migliavacca *et al.* 2005).

La concentración de Cl^- sugiere que se encuentra asociado directamente a una influencia marina. Con respecto al F^- , proviene de emisiones antrópicas generadas principalmente por las industrias que llevan a cabo procesos de combustión con carbón de acuerdo a lo reportado por Zunckel *et al.* (2003).

La **figura 4** muestra la variación mensual del promedio ponderado por volumen de la concentración de aniones determinados en las muestras de precipitación total en los sitios de muestreo. En esta figura se observa que las concentraciones de SO_4^{2-} y Cl^- tienen una tendencia a aumentar conforme avanza la época lluviosa, que en Costa Rica se extiende de mayo a noviembre (**Fig. 5**). Este comportamiento coincide con el incremento en las concentraciones de dióxido de azufre y partículas PM_{10} registradas en la ciudad, debidas a la disminución en 40 % de la velocidad promedio de los vientos responsables de la remoción de contaminantes en la Gran Área Metropolitana (Herrera y Rodríguez 2006).

Las medias ponderadas por volumen para las concentraciones de los aniones presentes en las muestras

CUADRO III. MEDIA PONDERADA POR VOLUMEN Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA MEDIA PONDERADA POR VOLUMEN DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ANIONES, pH Y CONDUCTIVIDAD EN MUESTRAS DE AGUA DE LLUVIA COLECTADA EN SEIS SITIOS DE LA CIUDAD DE SAN JOSÉ DE JULIO A NOVIEMBRE DE 2006

Sitio de muestreo	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Número de muestras
HSJ-02	4.0 ± 0.8	0.9 ± 0.2	2.5 ± 1.0	0.80 ± 0.16	0.18 ± 0.03	4.73 ± 0.74	14.5 ± 2.5	21
HSJ-01	4.6 ± 1.4	0.9 ± 0.2	1.8 ± 0.6	0.80 ± 0.16	0.17 ± 0.03	5.98 ± 0.88	14.5 ± 3.2	24
CSAJ-01	3.9 ± 1.3	0.7 ± 0.1	2.1 ± 0.8	0.67 ± 0.11	0.15 ± 0.02	5.21 ± 0.82	15.0 ± 3.2	24
CATSJ-01	3.8 ± 1.2	0.9 ± 0.2	2.6 ± 1.0	0.77 ± 0.16	0.20 ± 0.04	5.03 ± 0.96	13.6 ± 2.8	22
MRSJ-01	3.2 ± 0.8	0.8 ± 0.2	2.1 ± 0.7	0.64 ± 0.11	0.17 ± 0.03	4.47 ± 0.85	11.8 ± 2.3	21
MSJ-01	4.1 ± 0.8	0.9 ± 0.2	2.3 ± 0.7	0.70 ± 0.11	0.17 ± 0.03	4.95 ± 0.85	13.7 ± 2.3	21

de precipitación total de los distintos sitios de monitoreo (**Cuadro III**) no resultaron significativamente diferentes al aplicar la prueba de Kruskal-Wallis a 5 % de significancia.

Ninguna de las muestras presentó concentraciones no detectables de Br^- y PO_4^{3-} .

Relación sulfato / nitrato

El cálculo de la relación entre la concentración de SO_4^{2-} y NO_3^- en la precipitación total puede usarse como indicador de la influencia antrópica sobre su composición química. Para el presente estudio se obtuvieron valores mensuales comprendidos entre 2.14 y 9.1, con una media de 4.32 para dicha relación. Si se compara este valor con el obtenido por Lucca *et al.* (1991) de 17.2 para la ciudad de Porto Alegre en Brasil, se puede observar que es mucho menor debido a que San José es una ciudad con menor grado de industrialización. Sin embargo, llama la atención que el valor obtenido para esta relación, en el presente estudio, sea mayor que los reportados para ciudades como Sao Paulo o Bello Horizonte, de 1.3 y 2.1, respectivamente (Paiva *et al.* 1997). Lo anterior podría explicarse por el alto contenido de azufre (4000 a 5000 ppm en el caso del diesel) de los combustibles que se expenden en Costa Rica.

Estimación de la contribución marina a la concentración de SO_4^{2-} presente en las muestras

La concentración en exceso de un componente en particular en muestras de precipitación total se define como la concentración que no viene directamente del aerosol marino y se estima de acuerdo con la ecuación (Keene *et al.* 1986):

$$C_{xs} = C_T - C_{ss} \quad (2)$$

donde C_T es la concentración total del componente químico en la muestra de agua de lluvia y C_{ss} es su fracción en sal de mar. La fracción en la sal de mar representa la contribución del agua de mar a la concentración del componente medido en agua de lluvia, la cual se calcula de acuerdo con la ecuación 3:

$$C_{SS} = (C_{BK}/\text{Ref}_{BK}) \times \text{Ref}_{\text{sampl}} \quad (3)$$

donde C_{BK} es la concentración del componente de interés en agua de mar, Ref_{BK} es la concentración de la especie de referencia en agua de mar y $\text{Ref}_{\text{sampl}}$ es la concentración de la especie de referencia en la muestra de agua de lluvia.

Aplicando las ecuaciones anteriores y usando como referencia la relación existente entre la con-

centración de SO_4^{2-} y Cl^- presente en el agua de mar, 0.14 de acuerdo con lo reportado por Lazrus *et al.* (1970), se obtiene que la contribución marina al SO_4^{2-} presente en la precipitación total corresponde solamente a 8 %, reafirmando la importancia de la contribución antrópica para este anión.

Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales se aplicó al conjunto de variables químicas, a fin de determinar la influencia de fuentes antrópicas o naturales en la química de las muestras de precipitación total colectadas en el área de estudio. El software utilizado fue SYSTAT para Windows versión 11.

Para realizar este análisis estadístico se utilizaron los valores individuales de las variables en estudio. En la primera etapa se utilizó la matriz de correlaciones de Spearman (**Cuadro IV**), a partir de la cual se seleccionaron las siguientes variables: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- y conductividad, debido a que presentan correlaciones importantes.

En el análisis de componentes principales se observó que 73 % de la varianza de los datos crudos se debe a dos factores, sulfato y nitrato, cuyos valores Eigen son mayores a 1.

En forma adicional, se aplicó la rotación varimax a la serie de datos a fin de facilitar la interpretación de los componentes extraídos. El primer factor F1 (**Cuadro V**) explica aproximadamente 40 % de la varianza total de los datos, indicando la posibilidad de que Cl^- y SO_4^{2-} tengan una fuente de origen en común.

El segundo factor F2, con una variación de 34 %, sugiere que NO_3^- y NO_2^- pueden poseer una misma fuente. Este resultado evidencia una contribución netamente antrópica debido a que ambos aniones tienen al

CUADRO IV. CORRELACIÓN POR RANGOS DE SPEARMAN ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE ANIONES, pH Y CONDUCTIVIDAD EN MUESTRAS DE PRECIPITACIÓN TOTAL COLECTADAS EN LA CIUDAD DE SAN JOSÉ, COSTA RICA

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NO_2^-	F^-	pH
NO_3^-	0.348	1.000				
Cl^-	0.757	0.232	1.000			
NO_2^-	0.429	0.664	0.212	1.000		
F^-	-0.171	0.133	-0.041	-0.152	1.000	
pH	-0.096	-0.010	-0.094	-0.118	-0.071	1.000
Conductividad	0.288	-0.270	0.268	-0.212	-0.128	-0.005

Los valores en negrita son significativos a $p < 0.01$, $n = 133$

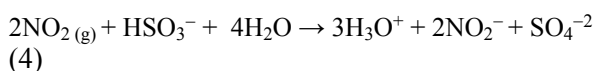
CUADRO V. ANÁLISIS DE FACTOR DE CARGA DE TODAS LAS VARIABLES EVALUADAS EN LAS MUESTRAS DE PRECIPITACIÓN TOTAL

Variables	F1	F2
SO ₄ ²⁻	0.891	0.229
NO ₃ ⁻	-0.021	0.842
Cl ⁻	0.851	0.067
NO ₂ ⁻	0.118	0.857
Conductividad	0.667	-0.435
Varianza Total (%)	39.7	33.6

Factor de carga con extracción varimax normalizada. Valores en negrita significativos a $p > 0.5$

dióxido de nitrógeno, generado principalmente en los procesos de combustión, como precursor común.

Como es bien conocido, el dióxido de nitrógeno que se disuelve en el agua contribuye significativamente a la oxidación de S(IV) en fase acuosa. A pesar de que este gas es relativamente insoluble en agua, con una concentración en fase acuosa, en el equilibrio menor a 10^{-10} mol/L, la reacción entre NO₂ con los iones HSO₃⁻ y SO₃⁻² posee constantes de velocidad suficientemente grandes como para que la ocurrencia de la misma sea importante. Esta reacción genera como producto el ión nitrito, el cual permanece en disolución (Schwartz 1984):



Evolución de las concentraciones de SO₄⁻² y NO₃⁻ presentes en la precipitación total

Al comparar los promedios obtenidos en 2006 con los reportados por Herrera y Rodríguez (2005), se observa un incremento de 25 y 16 % para la concentración de SO₄⁻² y NO₃⁻ en muestras de precipitación total, respectivamente. Esta tendencia es concordante con el incremento en los niveles de emisiones de dióxido de nitrógeno (cerca de 20 %) de 2005 a 2006 según Herrera y Rodríguez (2006).

CONCLUSIONES

La composición química de las muestras de precipitación total colectadas en la ciudad de San José durante 2006 es afectada tanto por contribuciones de emisiones antrópicas como por fuentes naturales, entre las que figura el aerosol marino, el cual aporta aproximadamente 8 % de la concentración total del SO₄⁻² presente.

Un porcentaje importante de las muestras anali-

zadas presenta un carácter ácido, donde la principal especie iónica presente es SO₄⁻², seguida de Cl⁻.

El incremento de las emisiones de contaminantes asociados a los procesos de combustión en la ciudad de San José de 2005 a 2006 pudiera ser una de las principales causas del aumento en las concentraciones de SO₄⁻² y NO₃⁻ registradas para ese período.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los funcionarios de la Sección de Parques de la Municipalidad de San José su colaboración en el traslado de las muestras al Laboratorio de Análisis Ambiental de la Universidad Nacional. Asimismo, se agradece al Laboratorio de Geoquímica del Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica, OVSICORI, Universidad Nacional, por las facilidades brindadas para la realización de los análisis de las muestras.

REFERENCIAS

- Ayres G.P., Gillet R.W., Selleck P.W. y Bentley S.T. (1995). Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired plants in southern Australia. *Water Air Soil Poll.* 85, 2313-2318.
- Galloway J.N., Likens G.E. y Hawley M.E. (1984). Acid precipitation: natural versus anthropogenic components. *Science* 226, 829-831.
- Galpin J.S. y Turner C.R. (1999). Trends in composition of rain quality data from the South African interior. *S. Afr. J. Sci.* 95, 225-228.
- Herrera J. y Rodríguez S. (2005). Informe Anual de Precipitaciones Ácidas en la ciudad de San José. Informe Técnico, 31 pp. Universidad Nacional, Costa Rica.
- Herrera J. y Rodríguez S. (2006). Tercer Informe de Calidad del Aire de la Ciudad de San José. Informe Técnico, 42 pp. Universidad Nacional, Costa Rica
- Hontoria C., Saa A., Almorox J., Cuadra L., Sánchez A. y Gasco J.M. (2003). The chemical composition of precipitation in Madrid. *Water Air Soil Poll.* 146, 35-54.
- INEC (2000). Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de Costa Rica. Censo de Población de la República de Costa Rica. Informe Técnico, 234 pp.
- Keene W.C., Pszeny A.H., Galloway J.N. y Hawley M.E. (1986). Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res.* 91, 6647-6658.
- Kulshrestha U.C., Jain M., Mandal T.K., Gupta P.K., Sarkar A.K. y Parashar D.C. (1999). Measurements of

- acid rain over Indian Ocean and surface measurements of atmospheric aerosols at New Delhi during INDOEX Pre-Campaigns. *Current Science* 76, 968-972.
- Lacaux J.P., Delmas R., Kouadio G., Cros B. y Andreae M.O. (1992). Precipitation chemistry in the Mayombé forest of Equatorial Africa. *J. Geophys. Res.* 97, 6195-6206.
- Lazrus A.L., Baynton H.W. y Lodge J.P. (1970). Trace constituents in oceanic cloud water and their origin. *Tellus* 22, 106-114.
- Lee B.K., Hong S.H. y Lee D.S. (2000). Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmos. Environ.* 34, 563-575.
- Loÿe-Pilot M.D., Martin J.M. y Morelli J. (1986). Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input on the Mediterranean. *Nature* 321, 427-428.
- Marquardt W., Brüggemann E., Auel R., Herrmann H. y Möller D. (2001). Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions. *Tellus B* 53, 529-545.
- Migliavacca D., Teixeira E.C., Wiegand F., Machado A.C.M. y Sanchez J. (2005). Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmos. Environ.* 39, 1829-1844.
- Paiva R.P., Pires M.A.F., Munita C.S., Andrade M.F., Gonçalves F.L.T. y Massambani O. (1997). A preliminary study of the anthropogenic contribution to São Paulo rainfall. *Fresen. Environ. Bull.* 6, 508-513.
- Sanusi A., Wortham H., Millet M. y Mirabel P. (1996). Chemical composition of rainwater in Eastern France. *Atmos. Environ.* 30, 59-71.
- Schwartz S.E. (1984). Gas-aqueous reactions of sulfur and nitrogen oxides in liquid-water clouds. En *SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*. (J.G. Calvert, Ed.), Acid Precipitation Series, Vol. 3. Butterworth-Heinemann, Boston, 254 p.
- Smirnioudi V.N. y Siskos P.A. (1992). Chemical composition of wet and dust deposition in Athens, Greece, in relation to meteorological conditions. *Atmos. Environ.* 26B, 483-490.
- Tresmondi A.C.C.L., Tomaz, E. y Krusche A.V. (2003). Deposição úmida em Paulínia-SP e região em Anais do III Congresso Interamericano da Qualidade do Ar, Canoas, RS, Brasil.
- Tuncel, S.G. y Ungör S. (1996). Rain water chemistry in Ankara, Turkey. *Atmos. Environ.* 30, 2721-2728.
- Zunckel M., Saizar C. y Zarauz J. (2003). Rainwater composition in Northeast Uruguay. *Atmos. Environ.* 37, 1601-1611.