

UCH-FC
Doc-Q
T686
C.2



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Escuela de Postgrado

“Formación de material particulado secundario en
períodos críticos de contaminación en la ciudad de
Santiago”

Tesis entregada a la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de
Doctor en Química



Richard Eduardo Toro Araya

Director: Dr. Raúl Morales S.
Co-Director: Dr. Robert Flocchini

Santiago, Julio de 2010

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

Richard Eduardo Toro Araya

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 07 de Junio de 2010.

Director de Tesis:

Dr. Raúl Morales S.

Co-Director de Tesis

Dr. Robert Flocchini

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Pablo Richter (Presidente)

Dra. Inés Ahumada

Dr. Lionel Gil

Dr. Eduardo Lissi





Nací el 11 de Julio de 1981 en el Hospital San Juan de Dios de la ciudad de Santiago. Realicé la enseñanza básica en el colegio Panamerican College y en el Liceo de Aplicación, desde el cual egresé de enseñanza media en el año 1998. Durante los cinco años siguientes realicé mis estudios superiores en la carrera de Química Ambiental de la Universidad de Chile, período en el cual se inicia mi interés por la investigación científica y colaboro progresivamente en actividades docentes. En la etapa final de la carrera realicé trabajos de investigación en espectroscopia de fluorescencia y calidad de aire, los cuales me motivaron a continuar estudiando en el programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile.

En el ámbito profesional y científico he participado en estudios relacionados con calidad de aire y contaminación atmosférica y he asistido como autor principal y co-autor a numerosos congresos y jornadas científicas relacionadas con el área de la Química Ambiental. Actualmente, mis áreas de mayor interés son: Química Atmosférica y Cambio Climático, Caracterización Físicoquímica y Morfológica de Aerosoles y Química Analítica e Instrumental.

*A mi mujer y mis hijos...
...por llenar mi vida de amor y momentos felices.*



Agradecimientos



Quiero agradecer especialmente a Guisela, quien ha sido mi fiel compañera en estos años, entregándome su apoyo y ayuda en cada momento. A mis padres, Richard y Elena, que me han enseñado valores importantes como la humildad y el respeto. A mis hijos, que me llenan de alegría y me motivan a crecer permanentemente.

A mis profesores, en especial al profesor Raúl Morales, quién ha sido parte integral de mi formación profesional y académica, aportando constantemente recomendaciones técnicas y científicas. A la profesora Sylvia Copaja, a Manuel Leiva y a los profesores miembros de la comisión evaluadora de Tesis, sus comentarios han contribuido valiosamente al contenido final de este trabajo.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, CONICYT, que aportó gran parte del financiamiento para hacer posible mi ingreso y permanencia en el programa de doctorado.

Finalmente, quisiera agradecer también a todos quienes de una u otra manera han participado y contribuido al desarrollo de esta tesis. A los estudiantes, Ricardo Cancino, Ricardo Cárdenas y Luciano Montoya, cuya ayuda fue muy importante durante las extensas campañas de muestreo y medición de gases y aerosoles. A los funcionarios de la Facultad de Ciencias, quienes con enorme voluntad y disposición hicieron posible gran parte de la ejecución de este trabajo.

Resumen



En los últimos años, la contaminación de la ciudad de Santiago en el período de otoño e invierno se mantiene en niveles regulares a malos y se hace evidente en los episodios críticos de contaminación atmosférica por material particulado, en los cuales la concentración de partículas aumenta a niveles malos y/o peligrosos para la salud de la población. Los episodios críticos de contaminación en Santiago se han caracterizado por un aumento de la concentración de partículas al doble o más en sólo algunas horas y por estar altamente localizados en la zona de Pudahuel, lugar que concentra alrededor del 70% del total de pre-emergencias y el 100% de las emergencias registradas en el período 1999-2007.

El objetivo de esta tesis es establecer las condiciones fisicoquímicas y meteorológicas que determinan que en el sector de Pudahuel se produzca un mayor incremento de la concentración de material particulado fino respecto de otros sitios, asignando un rol significativo al desarrollo de aerosoles de origen secundario a base de nitrato y sulfato de amonio. Las condiciones meteorológicas de escala local que se presentan en el período de otoño-invierno, son favorables al desarrollo de procesos fisicoquímicos atmosféricos que determinan la formación de micro cristales a base de nitrato y sulfato de amonio, los cuales contribuyen significativamente a la concentración de material particulado fino en diferentes sectores de la ciudad. La alta concentración de gases y partículas que se registra en estos períodos es propicia para el reparto gas/partícula de productos orgánicos condensables, los cuales también contribuyen a los altos niveles de concentración de material particulado.

Los resultados muestran que los niveles de concentración de especies secundarias en el material particulado fino de Santiago alcanzan valores por sobre todos los estándares internacionales de calidad de aire revisados, tanto en sus fracciones orgánica como inorgánica. Durante mayo y junio de cada año en la estación Pudahuel, se alcanzan máximos de concentración de aerosoles secundarios orgánicos e inorgánicos que superan por si solos las normas de calidad de aire para $PM_{2.5}$ de diferentes instituciones y organismos internacionales.

La concentración de amonio, nitrato y sulfato encontrados permiten analizar la acumulación diaria que se produce durante el desarrollo de un episodio crítico de varios días y/o el efecto de las precipitaciones en el contenido de estas sales en el material particulado. El análisis de los resultados indica que los factores meteorológicos tienen influencia en la concentración de productos secundarios en el material particulado, no obstante, hay otros factores como la presencia de los precursores gaseosos, cambios en el patrón de emisiones o transporte de materiales, que también tienen una influencia tal vez más significativa en el proceso de formación de especies secundarias. Así, el mayor contenido de sales inorgánicas secundarias encontrado en el sitio de Pudahuel, se explica fundamentalmente en términos de las diferencias entre las condiciones fisicoquímicas de los sitios, mientras que los factores meteorológicos tienen menor incidencia en el contenido final de sales secundarias registrado en las diferentes estaciones. Variables con mayor correlación con el contenido de sales secundarias como la temperatura o la humedad relativa son fundamentales para que el proceso de formación tenga lugar en ciertas condiciones ambientales, sin embargo, según los resultados analizados no determinan las diferencias en el contenido de sales que pueden existir entre los diferentes sectores de la cuenca.



Abstract

In recent years, pollution in the city of Santiago during autumn and winter occurs at high levels as is demonstrated in the critical episodes of air pollution by particulate matter, in which the concentration of particles increases to levels violating standards is hazardous to the public health. Critical episodes of pollution in Santiago which occurred twice have been characterized by an increase in the concentration of particles. These occurred in just a few hours and were highly localized in the Pudahuel area. In the Pudahuel area about 70% of pre-emergency and 100% of emergencies were registered in the period 1999-2007.

The objective of this thesis is to establish the physicochemical and meteorological conditions that give rise to high levels at Pudahuel and also increase the concentration of fine particulate material at other sites. The development of aerosol-based secondary source nitrate and ammonium sulfate play an significant role in the critical episodes. The local meteorological conditions that occur in the autumn-winter period, are favorable to the development of atmospheric processes that determine the formation of nitrate and ammonium sulfate micro crystals, which contribute significantly to the concentration of fine particles in different parts of the city. The high concentration of gases and particles that is recorded in these periods is conducive to gas / particle condensable organic products, which also contribute to high concentration levels of particulate matter.

The results show that the concentration levels of secondary species in fine particulate matter reach values in Santiago that exceed international standards of revised air quality in both its organic and inorganic fractions. During May and June of



each year the Pudahuel station, reaches maximum concentration of organic and inorganic secondary aerosols which themselves exceed the air quality standards for $PM_{2.5}$.

The analysis of the results indicates that climatic factors influence the concentration of secondary products in particulate material. However, other factors such as the presence of gaseous precursors, changes in the pattern of emissions or transport of materials, which also are perhaps a more significant influence on the formation of secondary species. Thus, higher secondary inorganic salt content found at the site of Pudahuel is explained primarily in terms of the differences between the physicochemical conditions of the sites, while climatic factors have less impact on the final content of secondary sales recorded in the different seasons. Variables with the highest correlation with high salt content such as temperature and relative humidity are essential for the formation process to take place under certain environmental conditions.



Índice de Contenido



| | |
|---|-----|
| Agradecimientos | iv |
| Resumen | v |
| Abstract..... | vii |
| Índice de Contenido | ix |
| Índice de Tablas | xii |
| Índice de Figuras | xv |
| Introducción..... | 1 |
| Episodios Críticos en Santiago | 5 |
| Los aerosoles de origen secundario | 8 |
| Hipótesis | 16 |
| Objetivos | 17 |
| Capítulo 1: Análisis histórico de calidad de aire de la ciudad de Santiago | 19 |
| Diagnóstico de calidad de aire para PM_{10} | 19 |
| Episodios críticos de contaminación | 25 |
| Impacto del $PM_{2,5}$ en la ciudad de Santiago | 30 |
| Aerosoles orgánicos secundarios en el $PM_{2,5}$ de Santiago | 39 |
| Capítulo 2: Determinación de sales solubles de origen secundario en el material particulado | 56 |
| Muestreo de material particulado | 56 |
| Metodología..... | 65 |
| Preparación y tratamiento de extractos..... | 65 |
| Análisis químico de extractos | 66 |
| Curvas de calibración y determinación de LD y LC | 67 |



| | |
|---|-----|
| Resultados..... | 68 |
| Período crítico 1 | 69 |
| Período crítico 2 | 86 |
| Análisis de Varianza..... | 95 |
| Análisis de variables meteorológicas..... | 96 |
| Capítulo 3: Determinación de Amoníaco en la ciudad de Santiago | 109 |
| Metodología..... | 110 |
| Preparación del muestreador..... | 111 |
| Muestreo..... | 112 |
| Análisis | 113 |
| Resultados..... | 115 |
| Validación de la técnica..... | 115 |
| Niveles encontrados en Santiago | 118 |
| Capítulo 4: Análisis morfológico y químico elemental del material particulado | 124 |
| Metodología..... | 125 |
| Resultados..... | 132 |
| Fracción Gruesa..... | 134 |
| Fracción Fina | 145 |
| Conclusiones | 159 |
| Bibliografía | 165 |
| Anexo A: Validación analítica del método..... | 175 |
| Linealidad..... | 175 |
| Precisión..... | 178 |
| Exactitud | 180 |
| Error del Método..... | 180 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| Límite de detección..... | 185 |
| Límite de cuantificación | 187 |
| Sensibilidad del método..... | 188 |
| Síntesis Anexo A..... | 189 |





Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Niveles que determinan episodios críticos de contaminación atmosférica por material particulado MP10 y el impacto de la estación Pudahuel..... | 7 |
| Tabla 2. Ubicación de las estaciones de la red MACAM-2 y parámetros medidos. | 19 |
| Tabla 3. Evaluación de los estándares nacionales de calidad de aire para PM ₁₀ en las estaciones de la red MACAM-2..... | 22 |
| Tabla 4. Niveles que determinan una situación de emergencia ambiental en Chile y EE.UU. | 25 |
| Tabla 5. Eventos de alerta ambiental ocurridos en Santiago entre los años 1999-2007..... | 27 |
| Tabla 6. Eventos de pre-emergencia ambiental ocurridos en Santiago entre los años 1999-2007. | 27 |
| Tabla 7. Participación de la estación Pudahuel en el total de eventos de contaminación ocurridos en el período 1999-2007..... | 29 |
| Tabla 8. Recopilación de estándares de calidad de aire para PM _{2,5} | 30 |
| Tabla 9. Evaluación de la calidad de aire de Santiago respecto a estándares internacionales para PM _{2,5} | 32 |
| Tabla 10. Coeficientes de correlación entre % PM _{2,5} , T° y Hr para datos correspondientes al episodio crítico de la figura 9. | 38 |
| Tabla 11. Aporte de carbono orgánico y elemental en el material particulado fino de la estación Pudahuel durante cuatro meses del año 2007..... | 43 |
| Tabla 12. Parámetros del ajuste lineal para la mínima relación OC/EC en cada uno de los cuatro meses analizados. | 51 |
| Tabla 13. Contenido de carbono orgánico secundario expresado en µg/m ³ (OC _{sec}) y porcentaje de aporte sobre el carbono orgánico total (%) en el material particulado fino de la estación Pudahuel..... | 52 |
| Tabla 14. Material de filtración utilizado en los muestreos de PM ₁₀ y PM _{2,5} | 57 |
| Tabla 15. Equipamiento utilizado durante las campañas de muestreo 2007 y 2008. | 60 |
| Tabla 16. Validación interna de los equipos de muestreo de material particulado. | 61 |
| Tabla 17. Condiciones de la medición cromatográfica..... | 67 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 18. Concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ calculadas durante el período crítico 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).. | 71 |
| Tabla 19. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Pudahuel durante el período crítico 1. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. | 73 |
| Tabla 20. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Ñuñoa durante el período crítico 1. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. | 77 |
| Tabla 21. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio El Monte durante el período crítico 1. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. | 79 |
| Tabla 22. Concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ calculadas durante el período crítico 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). | 87 |
| Tabla 23. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Pudahuel durante el período crítico 2. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. | 89 |
| Tabla 24. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Ñuñoa durante el período crítico 2. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. | 90 |
| Tabla 25. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio El Monte durante el período crítico 2. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. | 92 |
| Tabla 26. ANOVA de los iones secundarios durante el período crítico 1. | 95 |
| Tabla 27. Parámetros meteorológicos registrados durante los muestreos en todos los sitios. | 98 |
| Tabla 28. Análisis de componentes principales de la composición inorgánica soluble del $PM_{2.5}$ y la velocidad promedio del viento, la humedad máxima y la velocidad del viento para el sitio Pudahuel. | 103 |
| Tabla 29. Análisis de componentes principales de la composición inorgánica soluble del $PM_{2.5}$ y la humedad relativa máxima, la temperatura mínima y la radiación solar máxima para el sitio Ñuñoa. | 105 |
| Tabla 30. Análisis de componentes principales de la composición inorgánica soluble del $PM_{2.5}$ y la velocidad promedio de los vientos, humedad relativa promedio, la temperatura mínima y la radiación solar máxima para el sitio el Monte. | 107 |
| Tabla 31. Porcentaje de recuperación en la preparación de extractos. | 116 |
| Tabla 32. Muestreo de validación Campus JGM. | 117 |
| Tabla 33. Períodos de muestreo otoño-invierno 2008. | 118 |
| Tabla 34. Niveles de concentración de amoníaco en la ciudad de Santiago ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). | 119 |
| Tabla 35. Detalle de resultados obtenidos en las campañas de muestreo periodo 2008. | 122 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 36. Análisis de varianza de un factor para todo el período de muestreo. | 122 |
| Tabla 37. ANOVA para los resultados agrupados en sectores poniente y oriente. | 123 |
| Tabla 38. Información de los filtros seleccionados para el análisis. | 128 |
| Tabla 39. Caracterización morfológica y química del material particulado grueso de la ciudad de Santiago. | 137 |
| Tabla 40. Caracterización morfológica y química del material particulado fino de la ciudad de Santiago. | 147 |
| Tabla 41. Datos de curva de Calibración. | 178 |
| Tabla 42. Áreas medidas en ocho replicas para aniones. | 179 |
| Tabla 43. Áreas medidas en ocho replicas para cationes. | 179 |
| Tabla 44. Variación porcentual aniones | 179 |
| Tabla 45. Variación porcentual cationes | 180 |
| Tabla 46. Áreas promedio para cationes. | 181 |
| Tabla 47. Áreas promedio para aniones. | 181 |
| Tabla 48. Concentraciones determinadas por curva calibración para cationes. | 182 |
| Tabla 49. Concentraciones determinadas por curva calibración para aniones. | 182 |
| Tabla 50. Errores Absolutos para cationes. | 183 |
| Tabla 51. Errores Absolutos para aniones. | 183 |
| Tabla 52. Errores relativos para cationes. | 184 |
| Tabla 53. Errores relativos para aniones. | 184 |
| Tabla 54. Ecuación de la recta para baja concentración – cationes. | 185 |
| Tabla 55. Ecuación de la recta para baja concentración – aniones. | 185 |
| Tabla 56. Ecuación de la recta para desviación estándar-cationes. | 186 |
| Tabla 57. Ecuación de la recta para desviación estándar-aniones. | 186 |
| Tabla 58. Límites de detección para cationes y aniones. | 186 |
| Tabla 59. Límites de cuantificación para cationes y aniones. | 187 |
| Tabla 60. Sensibilidad de sistema analítico para cationes y aniones. | 188 |

Índice de Figuras



| | |
|---|----|
| Figura 1. Concentración de PM_{10} medido en la estación Pudahuel en Mayo del año 2007, durante el desarrollo de episodios críticos de contaminación. | 6 |
| Figura 2. Ubicación de las estaciones de la red MACAM-2..... | 20 |
| Figura 3. Cumplimiento de los estándares nacionales de calidad de aire para PM_{10} en la estación Pudahuel. | 21 |
| Figura 4. Percentil 98 de las concentraciones diarias de PM_{10} entre 1999-2007..... | 24 |
| Figura 5. Promedios anuales de la concentración de PM_{10} entre 1999-2007..... | 24 |
| Figura 6. Episodios de alerta y pre-emergencia ocurridos en la ciudad de Santiago en el período 1999-2007..... | 28 |
| Figura 7. Estado de incumplimiento de los estándares internacionales de calidad de aire para $PM_{2,5}$ en la estación Pudahuel. | 33 |
| Figura 8. Aporte de la fracción fina sobre la fracción total respirable según los índices percentil 98 y promedio anual registrados en cada estación. | 35 |
| Figura 9. Aporte de la fracción fina sobre la fracción total respirable durante un episodio crítico característico ocurrido en mayo del año 2007. | 37 |
| Figura 10. Carbono total (C_{total}) y orgánico (OC) medido en el material particulado fino de la estación Pudahuel durante enero, febrero, mayo y junio del año 2007. | 42 |
| Figura 11. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para mayo del año 2007 en la estación Pudahuel. | 46 |
| Figura 12. Relación mínima entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para mayo del año 2007 en la estación Pudahuel..... | 48 |
| Figura 13. Distribución de frecuencias para la razón OC/EC durante el mes de mayo de 2007. . | 49 |
| Figura 14. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para junio del año 2007 en la estación Pudahuel. | 50 |
| Figura 15. Relación mínima entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para junio del año 2007 en la estación Pudahuel..... | 50 |
| Figura 16. Concentración de carbono orgánico de origen secundario durante un episodio crítico de pre-emergencia ocurrido en la estación Pudahuel..... | 54 |

| | |
|---|-----|
| Figura 17. Cámara de acondicionamiento de filtros ubicada en el Centro Nacional del Medio Ambiente-CENMA. | 58 |
| Figura 18. Imagen satelital de la ciudad de Santiago y ubicación de los sitios de muestreo. | 63 |
| Figura 19. Diagrama de preparación de extractos desde filtros impactados. | 66 |
| Figura 20. Períodos críticos seleccionados para el análisis de iones solubles. | 68 |
| Figura 21. Primer período crítico seleccionado para el análisis de iones solubles. | 69 |
| Figura 22. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Pudahuel durante el período crítico 1. | 75 |
| Figura 23. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Ñuñoa durante el período crítico 1. | 78 |
| Figura 24. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de El Monte durante el período crítico 1. | 80 |
| Figura 25. Rosa de vientos obtenida durante el mes de mayo en el sitio de El Monte. | 82 |
| Figura 26. Rosa de vientos obtenida durante el período crítico 1 en el sitio de El Monte. | 82 |
| Figura 27. Rosa de vientos obtenida durante el período crítico 1 en el sitio de El Monte. | 84 |
| Figura 28. Velocidad del viento registrada en Pudahuel durante el período crítico 1. | 84 |
| Figura 29. Segundo período crítico seleccionado para el análisis de iones solubles. | 86 |
| Figura 30. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Pudahuel durante el período crítico 2. | 89 |
| Figura 31. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Ñuñoa durante el período crítico 2. | 91 |
| Figura 32. Iones solubles de origen secundario en el material particulado del sitio de El Monte durante el período crítico 2. | 92 |
| Figura 33. Rosas de vientos registradas durante el período crítico 2. | 94 |
| Figura 34. Velocidad del viento registrada en Pudahuel durante el período crítico 2. | 94 |
| Figura 35. Impregnación del filtro con reactivo previo a cada campaña de muestreo. | 112 |
| Figura 36. Ubicación de los sitios de muestreo. | 113 |
| Figura 37. Análisis de los filtros impregnados posterior a cada muestreo. | 114 |
| Figura 38. Curva de calibración de ión amonio. | 115 |
| Figura 39. Niveles de amoníaco en Santiago, período otoño-invierno del año 2008. | 120 |
| Figura 40. Preparación de las muestras para ser vistas al microscopio. | 126 |





| | |
|---|-----|
| Figura 41. Muestreo seleccionado desde el Período crítico 1 para el análisis por MEB. | 130 |
| Figura 42. Muestras seleccionados desde el Período crítico 2 para el análisis por MEB. | 130 |
| Figura 43. Criterios de selección de partículas en una de las muestras. | 132 |
| Figura 44. Partículas de aspecto rocoso. | 134 |
| Figura 45. Partículas agrupadas en cúmulos de aspecto irregular. | 135 |
| Figura 46. Aglomerados porosos correspondientes a los grupos 3 y 4. | 140 |
| Figura 47. Partículas esféricas del grupo 5. | 140 |
| Figura 48. Partículas de superficie lisa correspondientes al grupo 6. | 142 |
| Figura 49. Partículas de origen biológico perteneciente al grupo 7. | 143 |
| Figura 50. Partículas de Hierro perteneciente al grupo 8. | 143 |
| Figura 51. Ejemplos de partículas pertenecientes al grupo 9. | 144 |
| Figura 52. Partículas rocosas pertenecientes al grupo 1 de la fracción fina. | 148 |
| Figura 53. Cúmulos de partículas correspondientes a los grupos 2, 3 y 4 de la fracción fina. | 150 |
| Figura 54. Aglomerados de partículas porosas correspondientes al grupo 5. | 151 |
| Figura 55. Partículas esféricas correspondientes a los grupos 6 y 7. | 152 |
| Figura 56. Cristales pertenecientes al grupo 8. | 154 |
| Figura 57. Partículas de superficie lisa de los grupos 9 y 10. | 155 |
| Figura 58. Partícula con alto contenido de Azufre (16%) y Zinc (6%). | 156 |
| Figura 59. Partículas con alto contenido de Aluminio y Calcio. | 156 |
| Figura 60. Partículas de origen biológico encontradas en la fracción fina. | 157 |
| Figura 61. Curvas de calibración cationes. | 176 |
| Figura 62. Curvas de calibración aniones. | 177 |

Introducción

Las grandes ciudades tienen un fuerte impacto en las superficies que ocupan, tanto por sus grandes demandas de energía, agua, alimentos y otros recursos, como por el efecto regional y global de sus desechos y emisiones sobre el suelo, el agua y el aire. El impacto de las emisiones a la atmósfera, se manifiesta en un fuerte deterioro de la calidad de aire, que incluye altas concentraciones de gases y material particulado, en especial en sus fracciones más finas (Molina and Molina, 2004; Seinfeld, 1989).

El material particulado es una mezcla de partículas sólidas y pequeñas gotas de agua suspendidas en el aire. Posiblemente el MP es la forma más compleja de contaminación atmosférica (EPA, 2003), puesto que sus características fisicoquímicas están determinadas por los materiales iniciales, las fuentes emisoras y las condiciones atmosféricas en las cuales se encuentran. Por otra parte, también son muy significativos los procesos de formación de material particulado, los cuales conforman la fracción de origen secundario de éste.

Las partículas de tamaño respirable, resultan ser las más perjudiciales para la salud de las personas. Las partículas se clasifican de acuerdo a su diámetro aerodinámico, el cual puede ser igual o menor a 10 micrómetros (PM_{10}) o igual o menor a $2,5 \mu m$ ($PM_{2,5}$). Actualmente, ambas fracciones reciben gran atención de parte de autoridades y científicos, dado que las partículas ocasionan diversos problemas agudos y crónicos en el sistema respiratorio, que se manifiestan en infecciones respiratorias agudas, bronquitis, ataques de asma, enfermedades cardiovasculares y cáncer del pulmón (Pope 2002; Chang et ál. 2004; Goss et ál. 2004; Riediker et ál.

2004). La fracción más fina ($<2,5\mu\text{m}$) del material particulado ha tomado gran importancia en los últimos años, debido a que estas partículas son 100% respirables, pudiendo llegar a los alvéolos pulmonares y consecuentemente al sistema circulatorio mediante su absorción en el sistema linfático, transfiriendo compuestos altamente tóxicos al torrente sanguíneo (Neuberger y Moshammer 2004; Urch et ál. 2004).

Debido a estos antecedentes, resulta de gran importancia desarrollar estudios que permitan aminorar el impacto de las partículas sobre la salud de la población, especialmente en niños y adultos mayores, quienes por su condición biológica manifiestan los efectos que causan estos contaminantes atmosféricos en forma temprana y con mayor intensidad. Por otra parte, desde el punto de vista socioeconómico, los sectores más afectados corresponden a los segmentos sociales pobres, dado que disponen de menores recursos para enfrentar las crisis agudas y crónicas del sistema respiratorio.

La ciudad de Santiago es el principal centro urbano del país, concentra el 40% de la población con casi seis millones de habitantes y el 48% de PIB (OCDE/CEPAL, 2005), por lo que la cuenca recibe y acumula gran cantidad de contaminantes provenientes de fuentes emisoras de variada naturaleza. Las características climáticas de la cuenca de Santiago presentan condiciones desfavorables para la dispersión de contaminantes, dadas por la ocurrencia de una inversión térmica de subsidencia, condición que impide el ascenso del aire y, por tanto, la dispersión vertical de los contaminantes.

Los rasgos climáticos y geomorfológicos existentes en la cuenca hacen que se presente un escenario muy adverso para los procesos de dispersión de contaminantes, que, junto al aumento de la población, la expansión urbana, la alta concentración de vehículos y actividades industriales, han hecho que Santiago desde el punto de vista

de la calidad de aire, presente altos niveles de contaminación a nivel de partículas suspendidas en el período otoño-invierno, en el cual se supera sistemáticamente la norma diaria de calidad de aire para material particulado respirable. Dada esta situación, en el año 1996, la Región Metropolitana fue declarada zona saturada para material particulado respirable (MP_{10}), ozono (O_3) y monóxido de carbono (CO).

La contaminación por material particulado que ocurre en la región metropolitana en los meses de otoño-invierno ha sido considerado el principal problema de contaminación ambiental de la región (Informe país, 2002), producto de los altos costos sociales y económicos que trae consigo la contaminación atmosférica –aumento de la demanda de atención médica para personas enfermas, pérdida de productividad asociada al ausentismo laboral.

La cuenca atmosférica de la ciudad de Santiago presenta mala ventilación y baja velocidad de los vientos locales, debido fundamentalmente a la geografía montañosa de todo su perímetro y a su ubicación en los $32,5^\circ$ de latitud sur, lugar por donde permanentemente está circulando el anticiclón subtropical del pacífico sur oriental, el cual produce masas de aire cálido en altura que determinan una mala dispersión de gases y partículas. Lo anterior, sumado a la inversión térmica de baja altura que se produce en el período de otoño-invierno, terminan saturando el aire de la cuenca por las propias emisiones locales que se dispersan en un reducido volumen de mezcla.

No obstante, a pesar del amplio conocimiento de cómo opera la adversidad meteorológica de escala sinóptica de la cuenca (Rutland y Garreaud 1995), aún existen vacíos de conocimiento con respecto al funcionamiento de la meteorología local, que impiden desarrollar un entendimiento claro y preciso de los procesos físicos y químicos que determinan los transportes de contaminantes primarios y la generación de contaminantes secundarios en la atmósfera de la ciudad.

Estudios desarrollados por CONAMA, muestran que en Santiago la fracción fina o $PM_{2,5}$ representa aproximadamente la mitad de la masa de PM_{10} , a diferencia de lo que ocurre en otras ciudades del mundo, en donde la fracción gruesa del PM_{10} es predominante. Esto sugiere que los procesos de combustión y formación de aerosoles secundarios, que en general aumentan la proporción de la fracción fina del material particulado, son muy significativos en Santiago. Con respecto a la composición química del material particulado, la fracción fina contiene principalmente carbono resultante de procesos de combustión y sales inorgánicas provenientes de la formación de aerosoles secundarios, mientras que otros componentes como material de origen geológico tienen una contribución menor.

Como consecuencia de la declaración de la Región Metropolitana como zona saturada por material particulado, en el año 1998 entró en vigencia el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA) de la región, el cual ha sido ampliado y reformulado en los años 2002 y 2006. Estos planes han reunido una serie de medidas de gestión ambiental tendientes a mejorar los niveles de contaminación atmosférica de la ciudad, como por ejemplo, mejores estándares para los combustibles y el transporte, aplicación de nuevas tecnologías de producción, regulaciones diversas en el control del tránsito vehicular público y privado, pavimentación y captura de polvo en calles, etc. Estas medidas han permitido una disminución gradual de los niveles de contaminación de línea base de toda la ciudad. Sin embargo, los niveles de concentración de partículas en el período otoño-invierno aún se mantienen regulares a malos, sin desconocer que se ha mejorado en los niveles de contaminación malos a peligrosos.

Episodios Críticos en Santiago

La contaminación del aire en Santiago, se hace evidente en los episodios críticos de contaminación atmosférica por material particulado, los cuales se producen cuando la concentración de partículas medida en cualquiera de las estaciones de la red oficial de monitoreo de la ciudad de Santiago, aumenta a niveles peligrosos para la salud de la población por un período de algunas horas. Estos se producen entre los meses de abril y julio, con un período particularmente crítico en los meses de mayo y junio. Están determinados por una mezcla de factores desfavorables para la dispersión de las partículas, vale decir, mala ventilación, condición atmosférica estable, inversión térmica de baja altura, etcétera. La Figura 1 muestra la concentración horaria y el promedio móvil diario de material particulado medido en la estación Pudahuel durante el mes de mayo del año 2007, período en el que se registraron 4 alertas y 2 pre-emergencias en esta estación.

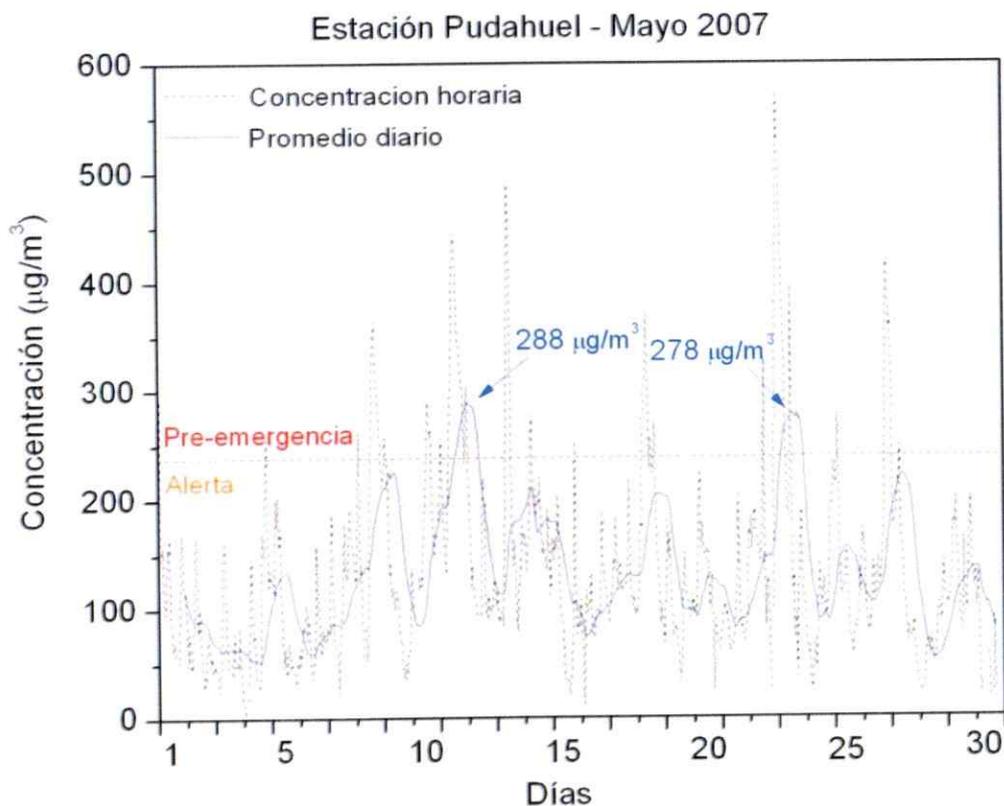


Figura 1. Concentración de PM₁₀ medido en la estación Pudahuel en Mayo del año 2007, durante el desarrollo de episodios críticos de contaminación.

Los episodios críticos de contaminación por material particulado se caracterizan por un rápido aumento de la concentración, que alcanza un máximo generalmente en la noche, para luego descender gradualmente hasta niveles de concentración aceptables, en un ciclo que tiene una duración de entre ocho y doce horas. Por otra parte, los episodios críticos de contaminación en la ciudad de Santiago tienen un patrón espacial altamente localizado, dado que alrededor del 70% de los eventos de pre-emergencia son decretados a raíz de la mediciones que entrega únicamente la estación de monitoreo ubicada en la comuna de Pudahuel, aún cuando este sector de

la ciudad está lejos de ser la zona con mayores emisiones de material de origen primario.

La Tabla 1 muestra los niveles que determinan las situaciones de emergencia ambiental o episodios críticos de contaminación, según la norma chilena de calidad ambiental para material particulado respirable MP_{10} (D.S N°59/98) y el porcentaje de ocurrencia de estos episodios críticos en la estación Pudahuel en el período comprendido entre los años 1999-2007.

Tabla 1. Niveles que determinan episodios críticos de contaminación atmosférica por material particulado MP_{10} y el impacto de la estación Pudahuel.

| Categoría de episodio crítico | Rango de concentración promedio de 24h ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | % de participación de Estación Pudahuel | % de ocurrencia sólo en Estación Pudahuel |
|-------------------------------|---|---|---|
| Malo | 195-239 | 65 | 43 |
| Crítico | 240-284 | 73 | 70 |
| Peligroso | 285-329 | | |
| Muy Peligroso | >330 | 100 | 100 |

Considerando estos antecedentes, resulta de gran interés establecer la naturaleza de los procesos fisicoquímicos que producen un incremento abrupto de la concentración de partículas en sólo algunas horas y que concentran la mayor parte de los episodios críticos en el sector de Pudahuel, antecedentes que establecen la base del presente proyecto, a través de asignar un rol significativo a los procesos de formación de aerosoles secundarios, preferentemente en ésta y otras zonas de la ciudad, en donde se producen condiciones atmosféricas favorables para el desarrollo de partículas sólidas, a partir de precursores gaseosos.

Los aerosoles de origen secundario

Los aerosoles secundarios corresponden a la fracción del total de partículas que se forma en la atmósfera como producto de reacciones en fase gaseosa o heterogénea. Las partículas formadas, por lo general, son de tamaño inferior a 2,5 μm , y por lo tanto contribuyen sustancialmente a la masa total de material particulado fino de la atmósfera (~60%). En la formación de material particulado secundario intervienen tanto especies orgánicas como inorgánicas, que producen gran cantidad de productos.

Los términos aerosol y material particulado suelen utilizarse como sinónimos. Sin embargo, es conveniente distinguir que el aerosol incluye tanto la fase sólida como la fase acuosa suspendida en el aire, mientras que el material particulado comprende solamente el sólido resultante de los procesos que ocurren en el aerosol.

Fracción inorgánica del aerosol

Las principales especies inorgánicas de origen secundario encontradas en el material particulado fino son sulfato, nitrato y amonio, que constituyen sustancialmente la masa de $\text{PM}_{2.5}$. La formación de aerosoles de sulfato se inicia con la oxidación en fase gaseosa de SO_2 por el radical hidroxilo, para producir ácido sulfúrico (Calvert and Stockwell, 1984):



El ácido sulfúrico producido en fase gaseosa, puede ser rápidamente incorporado a la fase partícula por condensación, debido a su baja volatilidad, y de este modo producir sulfatos en fase sólida (Berresheim et ál. 2002).



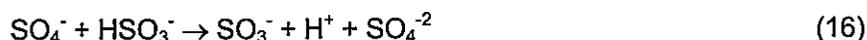
Existen también otros mecanismos de generación de sulfato en la atmósfera, que se inician con la solubilización de dióxido de azufre en el interior de pequeñas gotas de agua, que conducen a su hidratación formando ácido sulfuroso (H_2SO_3), el cual posteriormente produce ión bisulfito (HSO_3^-) y ión sulfito (SO_3^{2-}) (Vacha et ál. 2004, Aaltonen et ál. 2003).



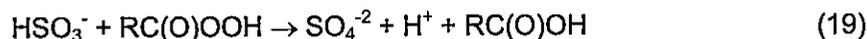
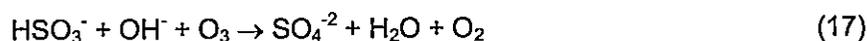
El proceso continúa con la oxidación de estos iones en fase acuosa por radical hidroxilo para producir el radical anión persulfito ($\text{SO}_3^{\cdot-}$), el cual reacciona rápidamente con oxígeno disuelto en presencia de Fe^{+3} y Mg^{+2} , para producir el radical anión peroximonosulfato ($\text{SO}_5^{\cdot-}$).



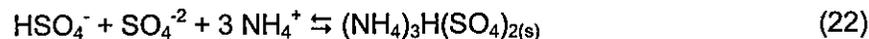
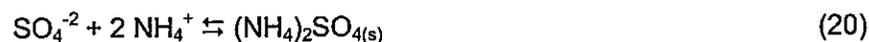
La desproporción de SO_5^- produce radical anión sulfato (SO_4^-), el cual finalmente puede reaccionar rápidamente con ión bisulfito para formar sulfato.



El ión bisulfito puede reaccionar también con ozono y peróxidos que pueden encontrarse en la fase líquida de los aerosoles según la ley de Henry. A continuación se presentan algunas de estas reacciones, que constituyen otras vías de producción de sulfato:



La formación de material particulado en la forma de microcristales se produce cuando el ión sulfato o bisulfato reaccionan con ión amonio, el cual se incorpora a la fase acuosa como amoníaco, produciendo finalmente sales inorgánicas (Christensen et ál. 1994, Flechard and Fowler 1998, Kane et ál. 2001).



Estas reacciones son altamente dependientes de la concentración de ión amonio, y por lo tanto de amoníaco, el cual es prácticamente la única base gaseosa de la atmósfera. Cuando la razón $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ está cerca de 0,5 la especie dominante en la

fase acuosa es el ácido sulfúrico, mientras que cuando se aproxima a 2, el ión amonio neutraliza gran parte del ácido, produciéndose un predominio de las especies insolubles (Christensen et ál. 1994).

Por otro lado, la formación de aerosoles de nitrato se inicia con la reacción de dióxido de nitrógeno con radical hidroxilo, que produce ácido nítrico, el cual debido a su alta volatilidad, reacciona posteriormente en fase gaseosa con amoníaco para producir nitrato de amonio.



La reacción (23) es 10 veces más rápida que la oxidación de SO_2 por $\text{OH}\cdot$ (ec. 1) (DeMore et ál. 1997), por lo que esta vía constituye la principal fuente de ácido nítrico, siempre que la concentración de radical hidroxilo sea significativa, como ocurre durante el día.

Otro mecanismo de formación de ácido nítrico comienza con la reacción en fase gaseosa de ozono con dióxido de nitrógeno para producir radical nitrato.



Esta reacción no tiene relevancia durante el día, dado que la fotólisis de NO_3 a NO_2 es muy rápida. No obstante, durante la noche mientras procede la reacción (25) se produce una acumulación de NO_3 , el cual reacciona con NO_2 formando pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5). La posterior hidrólisis de N_2O_5 en fase líquida produce ácido nítrico,

el cual puede permanecer en fase líquida o pasar a la fase gaseosa, dependiendo de la humedad relativa (Mozurkewich y Calvert 1988, Stockwell et ál. 2003).



La hidrólisis de N_2O_5 es rápida y hace irreversible la disolución de este en la fase líquida.

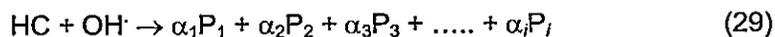
Estos antecedentes explican la presencia de sales inorgánicas de origen secundario preferentemente en la fracción fina del material particulado. Estos compuestos son solubles, por lo que pueden analizarse lavando los filtros impactados con material particulado y posteriormente midiendo el contenido de iones presente en los extractos por cromatografía líquida de alta resolución con columnas de intercambio iónico.

La inversión térmica de baja altura que se origina durante los episodios críticos de contaminación atmosférica en Santiago, produce un incremento de la concentración de precursores de aerosoles secundarios, lo cual sumado a que en el sector de Pudahuel, se dan condiciones físicas y químicas particulares, en cuanto a la humedad relativa y a las emisiones de amoníaco del sector, podrían explicar las características propias de los episodios críticos por material particulado de la ciudad.

Fracción orgánica del aerosol

Los compuestos orgánicos constituyen entre un 10% y un 70% de la masa de material particulado fino atmosférico (Lim et al, 2002). La fracción orgánica de los aerosoles atmosféricos es muy compleja, ya que consiste en cientos de compuestos individuales, muchos de los cuales aún no han sido identificados (Takekawa et ál., 2003). Esta fracción contiene compuestos orgánicos de origen primario, vale decir, compuestos directamente emitidos desde su fuente y aerosoles orgánicos secundarios (AOS), los cuales se originan en la atmósfera a partir de la oxidación y nitración de gases orgánicos reactivos (GORs), seguida por una condensación o una partición gas/aerosol de los productos (Seinfeld y Pandis, 1998).

Los compuestos orgánicos volátiles emitidos desde fuentes antropogénicas (ej. aromáticos, alquenos, carbonilos) y biogénicas (ej. terpenos) pueden reaccionar en la atmósfera con el radical hidroxilo (OH^\cdot), radical nitrato (NO_3^\cdot) y ozono (O_3), generando como productos compuestos orgánicos oxigenados y/o nitrogenados (Song et ál., 2005). Los productos de estas reacciones que tengan una presión de vapor lo suficientemente baja sufrirán un reparto entre la fase gaseosa y la fase partícula, aun cuando la concentración de los productos en la atmósfera esté por debajo de su valor de saturación (Pankow, 1994). Se cree que los compuestos aromáticos pueden formar AOS a través de una secuencia de reacciones con O_3 , NO_3^\cdot y OH^\cdot :



Aún no está clara la química que acompaña estos mecanismos de formación AOS, dado principalmente por el conocimiento deficiente de los productos de reacción de estos compuestos en condiciones atmosféricas (Atkinson, 2000).

La identidad de las especies orgánicas de origen secundario no está aún determinada totalmente. Sin embargo, algunos autores (Kourtidis y Ziomas, 1999; Strader et ál., 1999) han propuesto que AOS está compuesto mayoritariamente de productos de oxidación y nitración de compuestos aromáticos con retención del anillo (fenoles, nitrobenzenos y derivados alquilados), compuestos carbonílicos, nitratos orgánicos y varios ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, de los cuales el grupo de los productos aromáticos representa aproximadamente el 75% de la concentración de AOS en determinadas condiciones. Sin embargo, resulta difícil determinar con certeza que una especie en particular tiene origen secundario dado que algunos de los compuestos también pueden ser emitidos directamente desde una fuente.

Por otra parte, la composición química de la fracción orgánica de origen secundario no depende sólo de la presencia de determinados precursores de AOS en la atmósfera, sino que también de las condiciones fisicoquímicas de formación de las especies. Por lo tanto, es factible que la composición química de esta fracción sea altamente variable, haciendo necesaria la utilización de índices de carácter empírico, que demuestren la formación de AOS en la atmósfera a partir de la información obtenida desde las mediciones de campo. Una forma es la evaluación de las concentraciones relativas de algunos compuestos o grupos de ellos presentes en las muestras de aerosoles, a partir de las cuales se pueden generar índices con respecto al origen de las especies, ya sea antropogénico o biogénico, o bien, primario o secundario.

En la ciudad de Santiago se han realizado diversos estudios de caracterización fisicoquímica del material particulado, con el fin de asociar la composición química de las partículas con su posible fuente de origen. P. Artaxo y col. han encontrado a través de análisis químico elemental con PIXE (particle-induced X-ray emission) que en el centro de la ciudad la fracción gruesa de las partículas contiene principalmente material proveniente del suelo y del transporte, mientras que en la fracción fina predominan los sulfatos, el polvo resuspendido y también emisiones del transporte.

En esta tesis, los esfuerzos están centrados en realizar una especiación química de las fracciones fina y gruesa de las partículas, dirigida a establecer el aporte de las especies de origen secundario durante los episodios críticos de contaminación. Por otra parte, esta caracterización estará respaldada por la medición de amoníaco y la incorporación de las variables meteorológicas en el análisis de los resultados, el cual estará orientado a determinar la naturaleza de los procesos de formación de partículas en la atmósfera de la ciudad y a demostrar que estos procesos pueden determinar la distribución espacial de los episodios críticos en Santiago. Estos aspectos no han sido abordados en específico por los estudios realizados en Santiago, por lo que es de gran interés incorporarlos en el análisis del problema de contaminación de la ciudad.

Los episodios críticos de contaminación atmosférica por material particulado en Santiago ocurren preferentemente en algunos sectores de la ciudad, como la comuna de Pudahuel y El Bosque, y se caracterizan por un aumento de la concentración de partículas hasta el doble o más en sólo dos o tres horas. El transporte aéreo de partículas desde otros sectores de la ciudad no explica la distribución espacial de los episodios. Por lo tanto, las hipótesis de trabajo se han establecido asignando un rol significativo a la formación de aerosoles secundarios en episodios críticos de contaminación atmosférica de Santiago, específicamente en la comuna de Pudahuel,

que concentra el 75% de los episodios de pre-emergencia ambiental en el período 1999-2007.

Hipótesis

Las condiciones meteorológicas de escala local (T° , H_R y vientos) que se presentan en el período de otoño-invierno, son condiciones fisicoquímicas favorables al desarrollo de procesos atmosféricos que determinan la formación de micro cristales a base de nitrato y sulfato de amonio, los cuales contribuyen a la concentración de material particulado fino en diferentes sectores de la ciudad.

La formación de aerosoles secundarios inorgánicos en la cuenca está determinada por la concentración de los precursores gaseosos presente en diferentes sectores de la ciudad. La humedad relativa propia de las condiciones de otoño e invierno, sumada a la existencia de altas concentraciones de NO_x y SO_2 provenientes de emisiones antropogénicas locales, determinarían la existencia de aerosoles líquidos ácidos, los cuales son precursores adecuados para la formación de partículas secundarias de nitrato y sulfato de amonio. Por otra parte, las concentraciones de amoníaco en el sector poniente de la ciudad son más altas producto de las emisiones provenientes de plantas de tratamiento de aguas servidas y cuerpos de agua como el río Mapocho y humedales. Estas fuentes locales generan una mayor concentración de ión amonio en la fase líquida del aerosol, terminando en la formación de las sales antes mencionadas.

Objetivos

Objetivo general

Establecer las condiciones fisicoquímicas y meteorológicas que determinan que en el sector poniente de Santiago, a diferencia de otros sectores de la ciudad, aumente la concentración de material particulado fino en el período de otoño-invierno.

Objetivos Específicos

- Examinar el comportamiento de las concentraciones de material particulado (MP_{10} y $MP_{2,5}$) y condiciones meteorológicas durante episodios críticos de contaminación atmosférica, a partir de datos históricos de calidad de aire Red MACAM-2. Estimar la fracción orgánica de origen secundario en el $PM_{2,5}$ mediante información histórica de la estación Pudahuel de la red.
- Analizar la fracción inorgánica del material particulado colectado durante episodios críticos de contaminación atmosférica en el año 2007-2008, con el fin de establecer patrones fisicoquímicos de la evolución de la concentración y composición química del material particulado.
- Determinar la concentración atmosférica de amoníaco en el sector de Pudahuel y comparar con las concentraciones atmosféricas de amoníaco en otros sectores de la ciudad durante el periodo 2007 y 2008.
- Establecer las características del material particulado, con respecto a su morfología, origen y composición química, mediante estudios de microscopía electrónica de Barrido y espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

Cada uno de estos objetivos específicos será desarrollado en cuatro capítulos, cada uno organizado de acuerdo a objetivos, metodología, resultados y discusión. Posteriormente se presentan las conclusiones de la tesis que integran los principales resultados de cada capítulo.

Capítulo 1: Análisis histórico de calidad de aire de la ciudad de Santiago

Este análisis histórico está dividido en dos partes, la primera orientada a evaluar el cumplimiento de los estándares nacionales de calidad de aire durante la última década y a determinar la distribución espacio-temporal de los episodios de contaminación ocurridos en el mismo período. La segunda parte consiste en encontrar relaciones entre las variables medidas por la red MACAM-2 que permitan estimar el aporte de la fracción orgánica de origen secundario presente en el $PM_{2,5}$ de Santiago durante los episodios críticos.

Diagnóstico de calidad de aire para PM_{10}

El diagnóstico está basado en la información de calidad de aire registrada por la red MACAM-2 durante el periodo comprendido entre los años 1999 y 2007. La Tabla 2 resume las estaciones de la red y los parámetros medidos en cada una.

Tabla 2. Ubicación de las estaciones de la red MACAM-2 y parámetros medidos.

| Código Estación | Comuna | Parámetros medidos |
|-----------------|---------------|---|
| 1-Pud | Pudahuel | PM_{10} - $PM_{2,5}$ -CO-SO ₂ -NO ₂ -NO-O ₃ -C _{tot} y C _{org} en $PM_{2,5}$ |
| 2-Bos | El Bosque | PM_{10} -CO-SO ₂ -NO ₂ -O ₃ |
| 3-Flo | La Florida | PM_{10} - $PM_{2,5}$ -CO-SO ₂ -NO ₂ -O ₃ |
| 4-Par | Santiago | PM_{10} - $PM_{2,5}$ -CO-SO ₂ -NO ₂ -NO-O ₃ -C _{tot} y C _{org} en $PM_{2,5}$ |
| 5-Cerr | Cerrillos | PM_{10} -CO-SO ₂ -NO ₂ -NO-O ₃ |
| 6-Ind | Independencia | PM_{10} -CO-SO ₂ -NO ₂ -O ₃ |
| 7-Con | Las Condes | PM_{10} - $PM_{2,5}$ -CO-SO ₂ -NO ₂ -NO-O ₃ -C _{tot} y C _{org} en $PM_{2,5}$ |

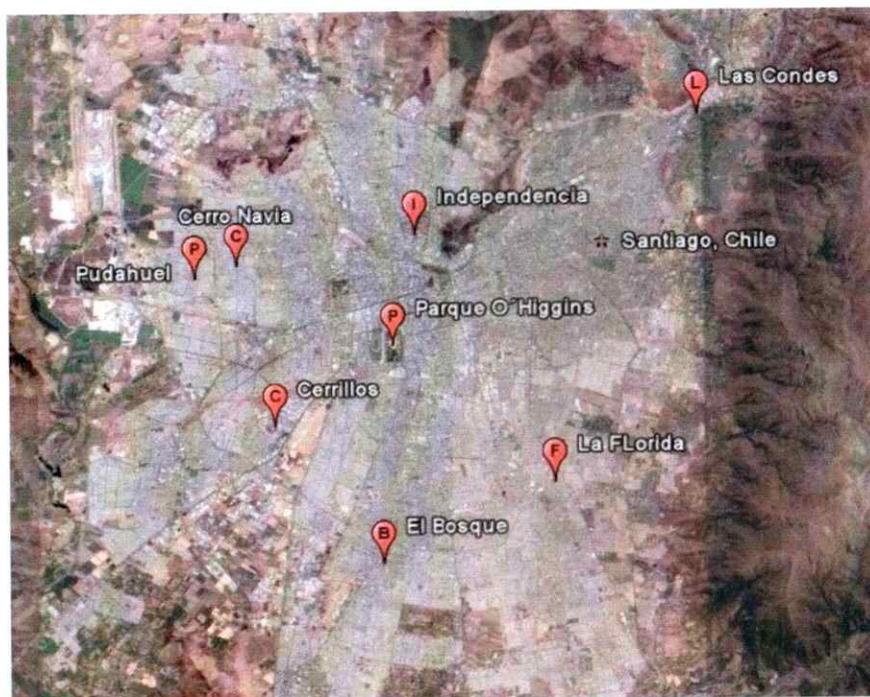


Figura 2. Ubicación de las estaciones de la red MACAM-2.

La evaluación del cumplimiento del estándar diario de calidad de aire para PM_{10} se realizó considerando el percentil 98 de los máximos diarios del promedio móvil de 24 horas en todas las estaciones de la red durante el período comprendido entre los años 1999-2007. El cumplimiento del estándar anual para PM_{10} se evalúa calculando el promedio de los valores medidos para cada estación en un año calendario, es decir, promedio aritmético entre el 1 de enero hasta el 31 de diciembre de cada año.

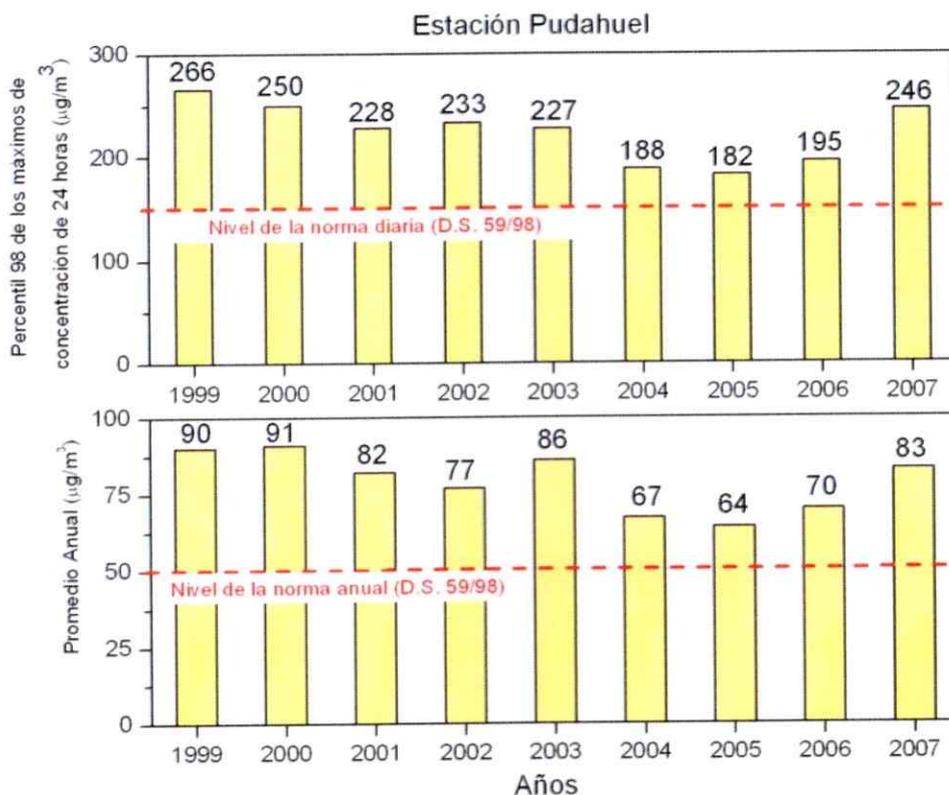


Figura 3. Cumplimiento de los estándares nacionales de calidad de aire para PM_{10} en la estación Pudahuel.

La Figura 3 muestra la evolución de la concentración de PM_{10} registrada en la estación Pudahuel durante los últimos años. Se puede constatar la superación de ambos estándares en todo el período, confirmando el estado de saturación por material particulado PM_{10} en Santiago. Un análisis más específico indica una mejora gradual de la calidad de aire hasta el año 2005, a partir del cual la concentración de Pudahuel comienza nuevamente a aumentar, llegando el año 2007 a niveles similares a los observados en el año 2000. La concentración diaria y anual registrada en el año 2007 se encuentra un 65% por sobre los respectivos estándares, indicando que en la estación Pudahuel la calidad de aire sigue en niveles nocivos para la salud, sin

prejuicio de los esfuerzos realizados por autoridades, ciudadanía y entes públicos y privados.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos para estos parámetros en todas las estaciones analizadas.

Tabla 3. Evaluación de los estándares nacionales de calidad de aire para PM₁₀ en las estaciones de la red MACAM-2.

| Percentil 98 de los máximos diarios de concentración de 24 horas para PM ₁₀ (µg/m ³) | | | | | | | |
|---|----------|-----------|------------|------------------|-----------|---------------|------------|
| Año | Pudahuel | El Bosque | La Florida | Parque O'Higgins | Cerrillos | Independencia | Las Condes |
| 1999 | 266 | 194 | 190 | 198 | 193 | 170 | 146 |
| 2000 | 250 | 191 | 188 | 200 | 177 | 180 | 131 |
| 2001 | 228 | 166 | 166 | 176 | 178 | 157 | 101 |
| 2002 | 233 | 193 | 163 | 192 | 182 | 172 | 106 |
| 2003 | 227 | 222 | 199 | 205 | 203 | 173 | 127 |
| 2004 | 188 | 189 | 179 | 174 | 172 | 146 | 106 |
| 2005 | 182 | 183 | 160 | 169 | ~172 | 153 | 100 |
| 2006 | 195 | 202 | 193 | 194 | 186 | 202 | 112 |
| 2007 | 246 | 211 | 202 | 202 | 210 | 190 | 94 |
| Promedio Anual PM ₁₀ (µg/m ³) | | | | | | | |
| Año | Pudahuel | El Bosque | La Florida | Parque O'Higgins | Cerrillos | Independencia | Las Condes |
| 1999 | 90 | 83 | 89 | 71 | 78 | 77 | 65 |
| 2000 | 91 | 79 | 88 | 75 | 79 | 74 | 60 |
| 2001 | 82 | 75 | 76 | 68 | 76 | 70 | 52 |
| 2002 | 77 | 75 | 75 | 71 | 76 | 68 | 52 |
| 2003 | 86 | 92 | 83 | 85 | 84 | 78 | 57 |
| 2004 | 67 | 77 | 81 | 68 | 68 | 63 | 53 |
| 2005 | 64 | 78 | 72 | 62 | 69 | 66 | 50 |
| 2006 | 70 | 79 | 76 | 74 | 72 | 78 | 54 |
| 2007 | 83 | 88 | 85 | 78 | 78 | 79 | 42 |

Los resultados indican que el percentil 98 es superado por todas las estaciones de la red, a excepción de Las Condes, en donde si se cumple el estándar diario

establecido en la norma para todos los años estudiados. Los valores anuales muestran una tendencia similar, sin embargo en este caso la estación Las Condes cumple la norma sólo para el último año de estudio.

Con respecto a los efectos agudos en la salud, la estación Pudahuel presenta el escenario menos favorable, con un valor promedio del percentil 98 para todos los años de $224 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Entre los años 2003 y 2006 las estaciones Pudahuel y El Bosque muestran valores muy similares que sobrepasan los registrados por el resto de las estaciones por entre un 5 y un 10 %. El resto de los años muestran una tendencia distinta, en donde la estación Pudahuel supera a las demás estaciones por más del 20%. Los efectos crónicos representados por el valor anual, son más significativos en las estaciones El Bosque y La Florida, con un valor promedio de $81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para todo el período de estudio. Las estaciones Pudahuel y el Bosque superan en promedio el estándar diario en un 50%, mientras el estándar anual es superado en un 60% por las mismas estaciones.

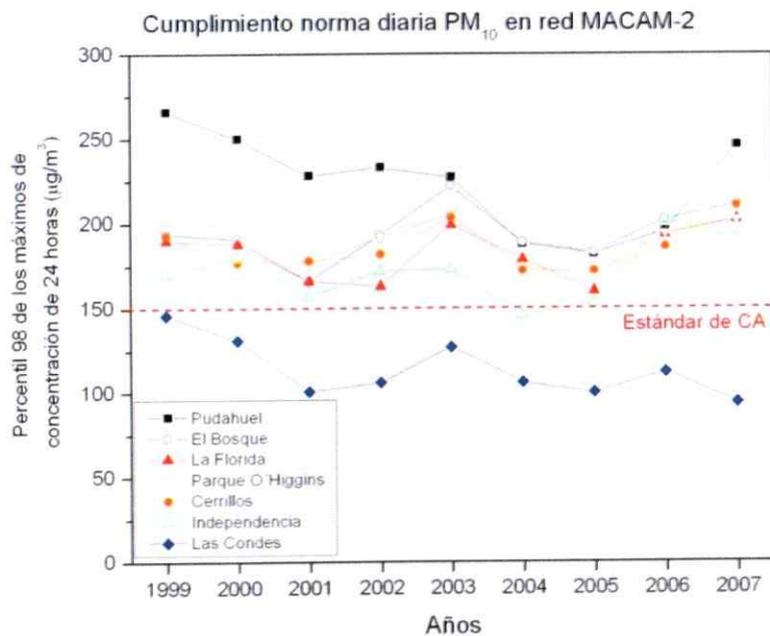


Figura 4. Percentil 98 de las concentraciones diarias de PM_{10} entre 1999-2007.

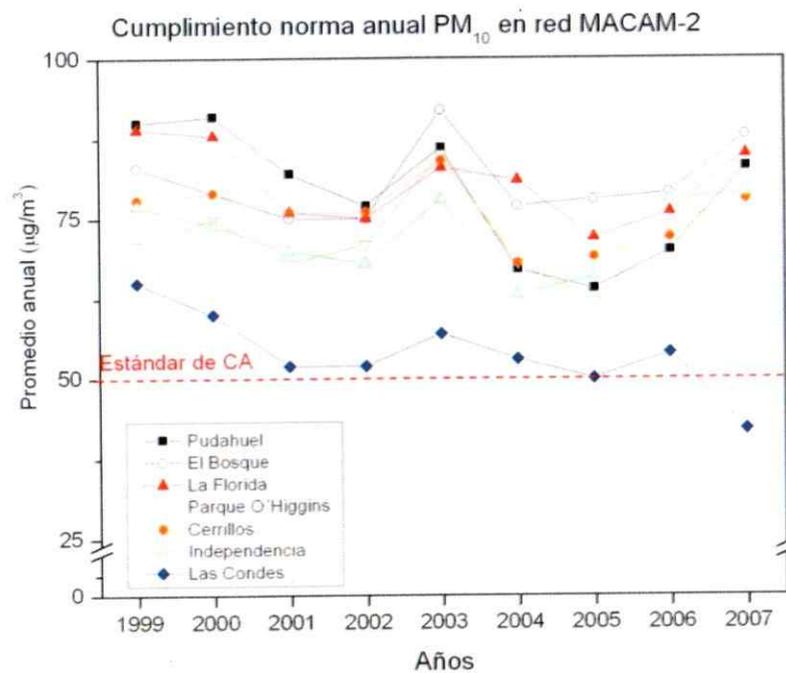


Figura 5. Promedios anuales de la concentración de PM_{10} entre 1999-2007.

La Figura 4 y la Figura 5 muestran la tendencia temporal de la calidad de aire en la ciudad de Santiago. Se observa una disminución de los parámetros diario y anual en todas las estaciones hasta el año 2005, en donde se produce un mínimo que aún supera ambos estándares en casi todos los casos. A partir del 2006 se produce un aumento de las concentraciones, probablemente debido al cambio de uso de combustibles, que deja al año 2007 con niveles de calidad de aire con respecto a las partículas respirables similares a los observados en el año 2000.

Episodios críticos de contaminación

Los índices de calidad de aire son herramientas cuyo objetivo es proteger la salud de la población, por lo tanto, además de establecer parámetros de calidad de aire aceptable, deben proporcionar valores para indicar cuando la población se encuentra expuesta a niveles de contaminación críticos o peligrosos. La normativa ambiental chilena establece tres niveles de concentración de PM_{10} , para indicar la presencia de una situación de emergencia ambiental o episodio crítico, éstos niveles y los utilizados por la normativa de Estados Unidos se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Niveles que determinan una situación de emergencia ambiental en Chile y EE.UU.

| Normativa Chile | | | Normativa Estados Unidos | | |
|-----------------|---|----------------|--------------------------|--|------------------------------|
| ICAP* | PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Condición | AQI** | PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Condición |
| 0-100 | 0-150 | Buena | 0-50 | 0-54 | Buena |
| 101-200 | 151-194 | Regular | 51-100 | 55-154 | Moderada |
| 201-300 | 195-239 | Alerta | 101-150 | 155-254 | Dañino para grupos sensibles |
| 301-500 | 240-329 | Pre-emergencia | 151-200 | 255-354 | Dañino |
| > 501 | > 330 | Emergencia | 201-300 | 355-424 | Muy Dañino |

* Índice de Calidad de Aire para Partículas

**Air Quality Index

Al comparar los valores de la normativa chilena con la de Estados Unidos, se puede observar cierta similitud en los rangos utilizados para definir las condiciones críticas. Sin embargo, para las condiciones buenas y regulares la normativa chilena presenta valores más altos, indicando condiciones aceptables en niveles donde la normativa de Estados Unidos presenta condiciones dañinas para grupos sensibles (rango 151-194 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A pesar de las diferencias que puedan existir entre las normas chilenas y las extranjeras, se utilizarán las primeras para evaluar la situación de la ciudad de Santiago, ya que es preciso que un diagnóstico de calidad de aire incluya un catastro de las situaciones de emergencia ambiental o episodios críticos de contaminación por PM_{10} .

Este análisis está basado en el conteo de los episodios críticos ocurridos en el período 1999-2007, centrando la atención en el sitio más contaminado, es decir, distinguiendo si los eventos ocurren: 1.- sólo en la estación Pudahuel (**sólo Pud**), 2.- en la estación Pudahuel mas otra(s) estación(es) (**Pud+ otra**), 3.- en uno o más sitios distintos de la estación Pudahuel (**sin Pud**). Este análisis permite conocer en detalle la distribución espacial de los episodios críticos y determinar parámetros de interés como por ejemplo, el porcentaje de participación de la estación Pudahuel en el total de eventos de alerta.

Tabla 5. Eventos de alerta ambiental ocurridos en Santiago entre los años 1999-2007.

| Año | Pud | Bos | Flo | Par | Cerr | Ind | Con | Sólo Pud | Pud+ otra | Sin Pud | Total |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|----------|-----------|---------|-------|
| 1999 | 22 | 7 | 6 | 9 | 5 | 1 | 2 | 14 | 8 | 9 | 31 |
| 2000 | 18 | 8 | 6 | 10 | 3 | 3 | 0 | 16 | 2 | 13 | 31 |
| 2001 | 12 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0 | 9 | 3 | 2 | 14 |
| 2002 | 15 | 4 | 2 | 6 | 5 | 2 | 0 | 8 | 7 | 4 | 19 |
| 2003 | 19 | 5 | 7 | 9 | 5 | 2 | 0 | 12 | 7 | 7 | 26 |
| 2004 | 6 | 4 | 4 | 3 | 3 | 1 | 0 | 4 | 2 | 5 | 11 |
| 2005 | 2 | 3 | 1 | 2 | 2 | 1 | 0 | 2 | 0 | 4 | 6 |
| 2006 | 8 | 6 | 7 | 7 | 4 | 9 | 0 | 5 | 3 | 9 | 17 |
| 2007 | 14 | 10 | 7 | 5 | 6 | 4 | 0 | 7 | 7 | 9 | 23 |
| Total | 116 | 49 | 42 | 53 | 35 | 25 | 2 | 77 | 39 | 62 | 178 |

J

Tabla 6. Eventos de pre-emergencia ambiental ocurridos en Santiago entre los años 1999-2007.

| Año | Pud | Bos | Flo | Par | Cerr | Ind | Con | Sólo Pud | Pud+ otra | Sin Pud | Total |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|----------|-----------|---------|-------|
| 1999 | 10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 10 | 0 | 2 | 12 |
| 2000 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 10 |
| 2001 | 5 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 2 | 7 |
| 2002 | 7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 | 1 | 8 |
| 2003 | 1 | 3 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 4 |
| 2004 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 |
| 2005 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 |
| 2006 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 |
| 2007 | 7 | 2 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 6 | 1 | 1 | 8 |
| Total | 41 | 11 | 2 | 8 | 7 | 1 | 0 | 39 | 2 | 15 | 56 |

Los resultados muestran que la evolución temporal del número de episodios críticos sigue un comportamiento similar al encontrado en la evaluación de los índices diario y anual de calidad de aire, ya que se observa una disminución en el número de episodios críticos de ambas categorías hasta el año 2005, para luego alcanzar similares a los observados al comienzo de la década.

Sin embargo, la distribución espacial de los episodios críticos presenta un comportamiento diferente, ya que a pesar de obtener nuevamente los mayores índices en la comuna de Pudahuel, en este análisis las diferencias con respecto a los demás sitios son mucho más significativas entre los años 1999-2002 y en el año 2007. Entre los años 2004 y 2006 el número de alertas es similar en la mayoría de las estaciones y en el caso de las pre-emergencias esta tendencia se produce entre los años 2003 y 2006. Las razones de este comportamiento pueden estar relacionadas a cambios en el patrón de emisiones por el uso de combustibles durante esos años o bien a un aumento de los eventos de tipo BPF que tiende a subir los niveles de concentración en la mayoría de las estaciones de la red.

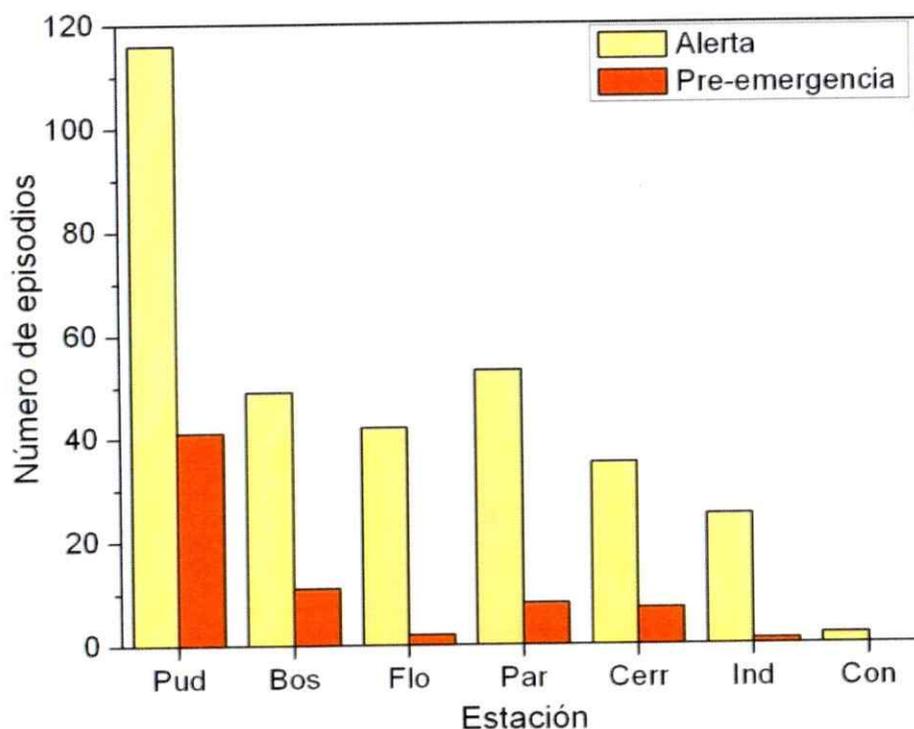


Figura 6. Episodios de alerta y pre-emergencia ocurridos en la ciudad de Santiago en el período 1999-2007.

Una forma de demostrar las grandes diferencias que hay entre el número de eventos acontecidos en Pudahuel y los demás sitios, es calcular el porcentaje de ocurrencia de los episodios críticos que se verifican solamente en este sitio. Estas diferencias también se observan al calcular el porcentaje de participación de este sitio respecto al total eventos. Estos parámetros se resumen en la Tabla 7 para ambas categorías de episodio crítico.

Tabla 7. Participación de la estación Pudahuel en el total de eventos de contaminación ocurridos en el período 1999-2007.

| Categoría de episodio crítico | % de participación de Estación Pudahuel | % de ocurrencia sólo en Estación Pudahuel |
|--------------------------------------|--|--|
| Alerta | 65 | 43 |
| Pre-emergencia | 73 | 70 |
| Emergencia | 100 | 100 |

Los resultados son concluyentes al demostrar que la estación ubicada en la comuna de Pudahuel concentra la mayor cantidad de episodios críticos, haciéndose más significativas las diferencias cuando los niveles promedio anuales aumentan y cuando se incrementa la peligrosidad de los episodios. Esta disposición característica de los episodios en Santiago hace necesaria la elaboración de estudios conducentes a comprender este escenario, tanto desde el punto de vista de los procesos de transporte de material, como de las condiciones meteorológicas y fisicoquímicas que acompañan estos eventos.

Impacto del PM_{2,5} en la ciudad de Santiago

Como se indica en la tabla 2, la red MACAM-2 tiene 4 estaciones que miden la concentración de PM_{2,5}, estas son: Pudahuel, La Florida, Parque O'Higgins y Las Condes. Dado que en Chile no se dispone de una norma para material particulado fino, se debe evaluar la calidad de aire de la ciudad comparando los datos registrados por la red con estándares internacionales de calidad de aire para PM_{2,5}.

En el caso del PM_{2,5}, también se han establecido estándares anuales y diarios. Sin embargo, los países que los han incorporado en su legislación son muy pocos y los valores que proponen presentan mayor dispersión que los correspondientes para PM₁₀. La Tabla 8 presenta los estándares para PM_{2,5} propuestos por algunos países y organizaciones internacionales.

Tabla 8. Recopilación de estándares de calidad de aire para PM_{2,5}.

| País u Organización | Valor estándar | |
|---------------------|----------------|--|
| | Anual | PM _{2,5} (µg/m ³) 24 h |
| Australia | 8 | 25 |
| Canadá | | 30 |
| Unión Europea | 25 | |
| USEPA | 15 | 35 |
| WHO | 10 | 25 |

Como se puede ver en la tabla, no existe correspondencia entre los valores propuestos por los diferentes organismos y países. Esto se debe en gran medida a la carencia de una metodología para evaluar el efecto de los contaminantes que sea aceptada globalmente, o dicho de otro modo, a la falta de evidencia científica que respalde un valor único.

Con respecto a la magnitud de los valores, se puede apreciar la creciente preocupación de las naciones desarrolladas por abordar el problema de la contaminación por material particulado a través del control del $PM_{2.5}$, ya que se establecen estándares que están muy por debajo de los indicados para PM_{10} y además se observa una tendencia a la disminución de los valores en los últimos años. Es así, como en el año 2006 la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (USEPA), redujo significativamente el estándar diario para partículas finas, desde $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, confirmando que los efectos adversos en la salud del material particulado se deben principalmente a la inhalación de $PM_{2.5}$. Esta modificación en los NAAQS (Nacional Ambienta Air Quality Standards) de la USEPA tiene un gran efecto sobre la noción de calidad de aire aceptable que se tiene de Santiago, puesto que antes de esta disminución, el estándar era superado en reiteradas ocasiones durante los meses de otoño-invierno, y aplicando el nuevo estándar el número de excedencias aumenta considerablemente.

Por analogía con el diagnóstico realizado para PM_{10} , se puede evaluar el cumplimiento de los estándares internacionales, comparando éstos con el promedio anual y el percentil 98 de los máximos diarios del promedio móvil de 24 horas de las mediciones entregadas por cada estación.

La Tabla 9 resume los resultados obtenidos de esta evaluación para el periodo comprendido entre los años 2000 y 2007. No se muestran valores para el año 1999, ya que el registro de $PM_{2.5}$ en Santiago comenzó de manera oficial el año 2000.

Tabla 9. Evaluación de la calidad de aire de Santiago respecto a estándares internacionales para PM_{2,5}.

| Año | Percentil 98 de los máximos diarios promedio móvil de 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | Promedio Anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | |
|-----------------|---|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|
| | Pud | Flo | Par | Con | Pud | Flo | Par | Con |
| 2000 | 110 | 89 | 106 | 73 | 33 | 34 | 33 | 26 |
| 2001 | 114 | 85 | 103 | 63 | 33 | 34 | 31 | 18 |
| 2002 | 130 | 86 | 108 | 63 | 36 | 33 | 36 | 25 |
| 2003 | 118 | 100 | 121 | 67 | 37 | 34 | 39 | 27 |
| 2004 | 121 | 87 | 96 | 62 | 34 | 35 | 32 | 25 |
| 2005 | 89 | 81 | 87 | 58 | 31 | 34 | 33 | 27 |
| 2006 | 96 | 89 | 96 | 63 | 32 | 34 | 34 | 25 |
| 2007 | 132 | 95 | 105 | 71 | 36 | 36 | 37 | 27 |
| Promedio | 114 | 89 | 103 | 65 | 34 | 34 | 34 | 25 |

Los índices calculados muestran que el impacto del PM_{2,5} en la ciudad de Santiago es muy significativo, ya que los estándares de calidad de aire mencionados en la Tabla 8 son superados por todas las estaciones durante todo el período de análisis. En promedio para todos los años, la estación Pudahuel supera en un 225% el estándar diario propuesto por la EPA, mientras que el estándar anual es superado en más de un 125% por las estaciones Pudahuel, La Florida y Parque O'Higgins. En la estación Las Condes la situación no mejora considerablemente, superando el estándar diario y anual en un 86 y 67%, respectivamente.

La Figura 7 muestra en detalle la tendencia registrada para la estación Pudahuel, que nuevamente muestra los valores más altos.

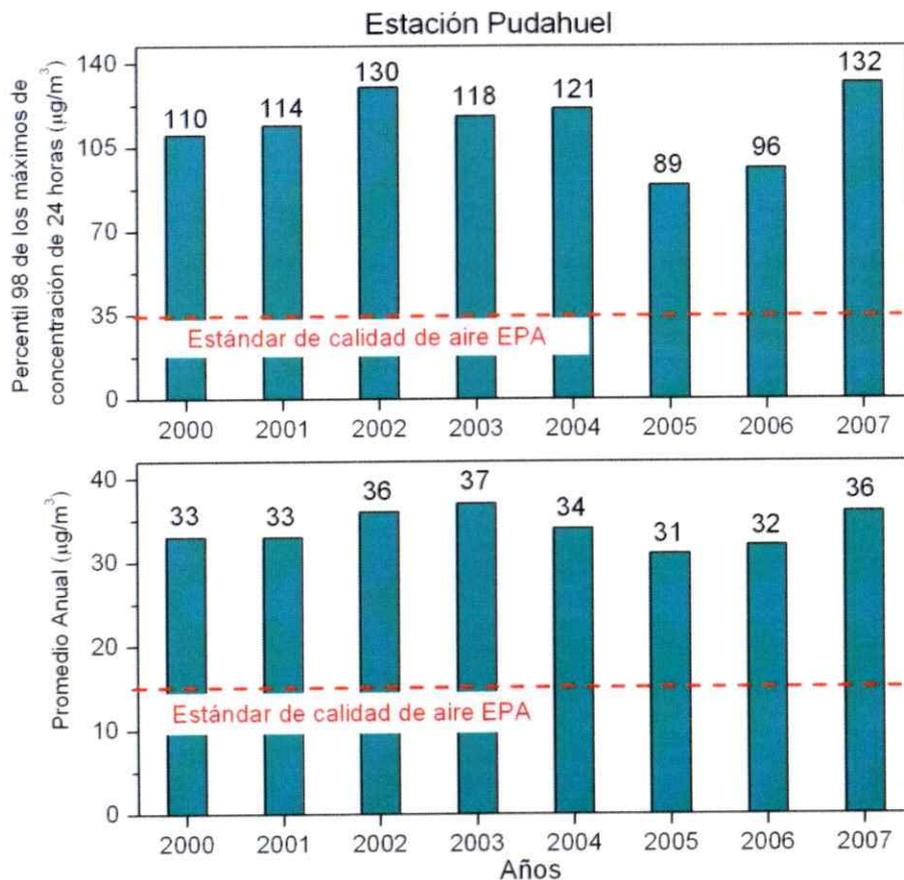


Figura 7. Estado de incumplimiento de los estándares internacionales de calidad de aire para $\text{PM}_{2.5}$ en la estación Pudahuel.

La evolución de la calidad de aire en Pudahuel muestra un comportamiento similar al encontrado para PM_{10} , ya que se observa un mínimo en el año 2005 y una tendencia al aumento hasta el año 2007. Sin embargo, en el caso de $\text{PM}_{2.5}$ el último año de estudio presenta los índices más altos con respecto al valor diario y además, no es tan clara la tendencia a la disminución de los valores desde el año 2000 hasta el 2005. Esta tendencia indica que las medidas de reducción de emisiones incluidas en los PPDA han tenido mayores efectos en los niveles de concentración de PM_{10} que en $\text{PM}_{2.5}$, poniendo de manifiesto la necesidad de incorporar en estos planes y programas,

otras fuentes de $PM_{2,5}$, como por ejemplo los procesos de formación de aerosoles orgánicos e inorgánicos.

Debido a que el $PM_{2,5}$ presenta altos índices en la ciudad de Santiago es de gran interés establecer la contribución que tiene la fracción fina con respecto al material particulado total respirable. Para este objetivo, se puede calcular el porcentaje de aporte de partículas finas en la masa total de partículas respirables.

$$\% PM_{2,5} = \left(\frac{PM_{2,5}}{PM_{10}} \right) \times 100 \quad (33)$$

Ambas concentraciones expresadas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este porcentaje se puede calcular utilizando los índices de calidad de aire estimados para cada fracción de partículas en la evaluación del cumplimiento de los estándares (promedio anual y percentil 98), o bien utilizando las concentraciones horarias de cada fracción, dado que estos valores representan de mejor forma la calidad de aire registrada en tiempo real en las estaciones de medición. La Figura 8 muestra los resultados obtenidos utilizando el percentil 98 y el promedio anual para cada estación que cuenta con mediciones para ambas fracciones de material particulado.

El aporte de $PM_{2,5}$ calculado utilizando el percentil 98 entrega un valor promedio para todos los sitios y todo el período de 54%, lo cual reafirma el significativo impacto de la fracción fina en la ciudad de Santiago. Ya que este valor se obtiene a partir de las mayores concentraciones encontradas para cada período y estación, es representativo de los máximos de contaminación ocurridos en los meses más críticos de cada año.

Los resultados obtenidos a través del promedio anual muestran una contribución promedio de 46%, casi un 10% menos que el obtenido para el percentil 98. Esto se puede entender considerando que el promedio anual es representativo de todas las condiciones que se dan a lo largo del año, es decir, tanto la condición de

otoño-invierno como también la condición de primavera-verano, meses en los cuales el levantamiento de polvo por acción de viento puede incrementar la fracción gruesa de las partículas, contrarrestando los porcentajes de aporte hacia valores menores al 50%.

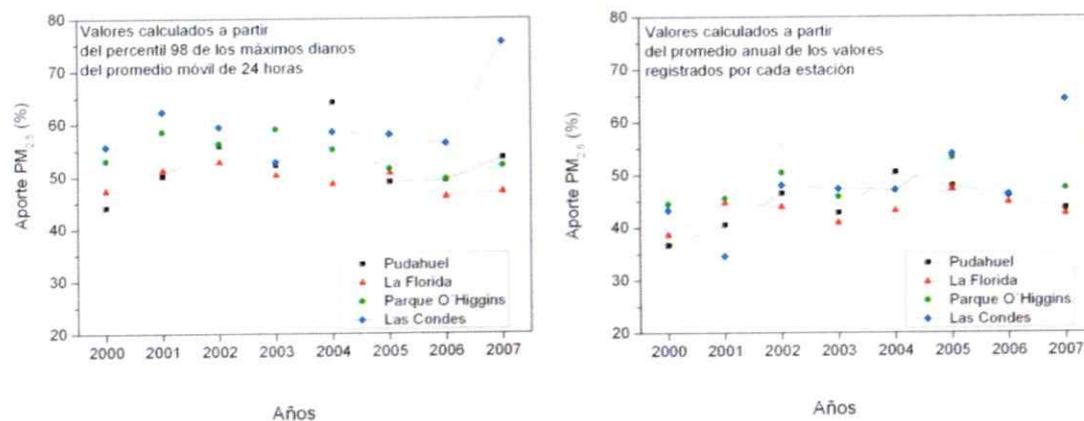


Figura 8. Aporte de la fracción fina sobre la fracción total respirable según los índices percentil 98 y promedio anual registrados en cada estación.

Los resultados no muestran una tendencia temporal marcada. La distribución espacial indica que la estación Las Condes registra los mayores aportes de partículas finas, mientras que la estación La Florida, en general presenta los índices más bajos. Los valores calculados para Las Condes en el año 2001 y 2007 representan las situaciones más alejadas de la tendencia general, sin embargo, estos resultados pueden darse producto de los bajos niveles medidos para PM_{10} en este sitio, valores que pueden acercarse a los límites de detección de los aparatos de medición en los períodos "limpios", produciendo posibles errores en la medición.

La ecuación (33) se puede aplicar también sobre los valores horarios registrados para cada fracción de partículas en las estaciones de medición. La Figura 9 muestra el cálculo del aporte de $PM_{2.5}$ durante la segunda semana del mes de mayo

del año 2007. Esta semana de información reviste gran interés, ya que se produjo una alerta, seguida de una pre-emergencia y una segunda alerta según los niveles de PM_{10} , por lo tanto representa una serie de datos característico de los episodios críticos de contaminación que ocurren regularmente en Santiago entre mayo y junio.

En este análisis más detallado se muestra la evolución diaria que se produce en el índice de aporte de partículas finas. Se puede apreciar un ciclo regular, con valores mínimos entre el mediodía y las 06:00 p.m., que luego comienzan a aumentar gradualmente hasta alcanzar un máximo entre las 06:00 y las 08:00 a.m. Durante esta semana se obtiene un valor promedio de 49% para el aporte de la fracción fina, con una desviación estándar de 11%. El valor mínimo es de 25% y se produce a las 06:00 p.m., mientras que el máximo alcanza un 75% y se produce a las 05:00 a.m.

Resulta difícil explicar la naturaleza de este comportamiento con la información disponible en tiempo real, sin embargo, se puede constatar a través de un análisis de correlación que los máximos aporte de partículas finas ocurren en condiciones de mínima temperatura y máxima humedad relativa.

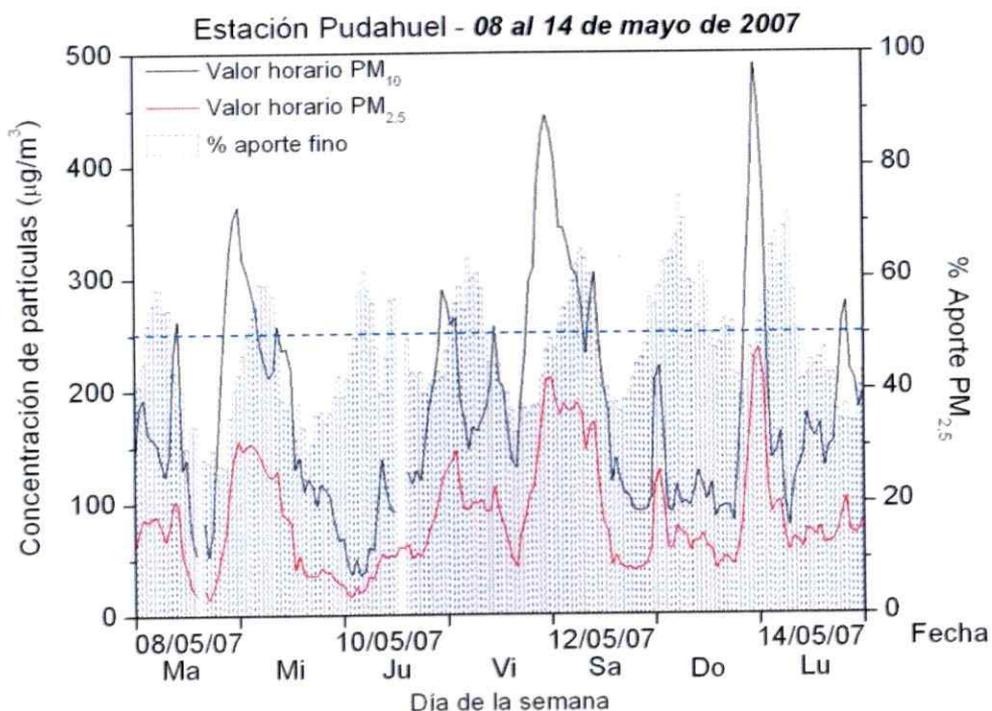


Figura 9. Aporte de la fracción fina sobre la fracción total respirable durante un episodio crítico característico ocurrido en mayo del año 2007.

El coeficiente de correlación (r) expresa el grado de asociación o interdependencia de cada par de variables analizadas. El valor del coeficiente de correlación puede tomar valores desde menos uno hasta uno, indicando que mientras más cercano a uno sea el valor del coeficiente de correlación, mayor será el grado de dependencia entre las dos variables, la cual puede ser directa o inversa. Si es igual a cero se concluirá que no existe relación lineal alguna entre ambas variables. Los coeficientes de correlación para el aporte de $\text{PM}_{2.5}$, la temperatura y la humedad relativa en esta semana de episodios críticos se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Coeficientes de correlación entre % PM_{2,5}, T° y Hr para datos correspondientes al episodio crítico de la figura 9.

| | <i>% PM_{2,5}</i> | <i>Temperatura</i> | <i>Humedad</i> |
|---------------------------|---------------------------|--------------------|----------------|
| <i>% PM_{2,5}</i> | 1 | | |
| <i>Temperatura</i> | -0.779 | 1 | |
| <i>Humedad</i> | 0.775 | -0.887 | 1 |

Como es de esperar los resultados muestran una buena correlación inversa entre la temperatura y la humedad relativa. Los coeficientes para el aporte de PM_{2,5} respecto a la temperatura y la humedad también alcanzan valores cercanos a uno, indicando que las bajas temperaturas y la humedad de la atmósfera favorecen la presencia de la fracción fina en el PM₁₀ durante los episodios críticos.

La revocación del estándar anual para PM₁₀ y la reducción del estándar diario para PM_{2,5} dejan de manifiesto la necesidad de redirigir los esfuerzos que se han realizado en Chile en los últimos años. La tendencia mundial ha sido otorgar cada vez más responsabilidad en el problema al material particulado fino, por lo que parece razonable enfocar las energías y los recursos para reducir esta fracción del material particulado en Santiago, y más aun considerando que la mitad del PM₁₀ en la ciudad corresponde a PM_{2,5}, haciendo que los nuevos estándares sean superados ampliamente (máximos de PM_{2,5} de 130 µg/m³ como promedio de 24 horas). La pregunta que surge es inevitable, ¿se necesita una norma para PM_{2,5} en Chile? Y la respuesta tiene posiciones encontradas, pues hay quienes sostienen que no tiene sentido imponer estándares que no podrán cumplirse, mientras otros señalan que establecer una norma es la única forma de dirigir los esfuerzos de las autoridades, los privados y las personas hacia obtener un mayor beneficio para la sociedad.

Aerosoles orgánicos secundarios en el PM_{2,5} de Santiago

En la ciudad de Santiago se han realizado mediciones periódicas del contenido de carbono orgánico y total presente en el material particulado fino desde el año 2000. Los equipos de medición están ubicados en 3 de las 11 estaciones de la red oficial de monitoreo de calidad de aire de la ciudad de Santiago. Los datos de concentración horaria de carbono se reciben y almacenan en la base de datos del Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA), desde donde se puede consultar y desplegar la información en gráficos y tablas mediante el programa AIRVIRO.

Determinar el origen de la fracción orgánica es complejo, ya que se trata de un agregado de cientos de compuestos individuales, los cuales poseen un amplio rango de propiedades químicas y termodinámicas (Saxena e Hildemann, 1996). Además, la presencia de productos condensables o semi-volátiles complica la colección del material particulado orgánico en filtros, dado que el proceso de colección por si mismo puede alterar el equilibrio gas/partícula de estas especies resultando en importantes errores de muestreo (Turpin et ál., 2000).

La mayoría de los estudios de campo, buscan establecer el posible origen de los compuestos orgánicos encontrados en los aerosoles a través de diferentes vías. Una de ellas es la evaluación de las concentraciones relativas de algunos compuestos o grupos de ellos presentes en las muestras de aerosoles, a partir de las cuales se pueden generar índices con respecto al origen de las especies, ya sea antropogénico o biogénico, o bien, primario o secundario. Uno de estos métodos es el del trazador de carbono elemental, el cual busca establecer una relación lineal entre las mediciones de carbono orgánico y carbono elemental. Considerando que el carbono elemental es de

origen primario, se puede asumir que el contenido de carbono orgánico ajustado en esta regresión también es de origen primario.

$$OC_{\text{primario}} = m \text{ EC} + n \quad (34)$$

Donde n y m son el intercepto y la pendiente del ajuste, respectivamente. El producto ($m \text{ EC}$) representan el carbono orgánico primario producto de fuentes de combustión, como calderas y motores; mientras que el intercepto (n), indica la línea base de carbono orgánico primario presente en la atmósfera de fuentes biogénicas, polvo resuspendido y transporte de largo alcance. Entonces, el aerosol orgánico secundario se calcula como la diferencia entre el carbono orgánico medido y el carbono orgánico primario calculado según la ecuación (34):

$$OC_{\text{secundario}} = OC - OC_{\text{primario}} \quad (35)$$

El fundamento de este método es suponer que existe una relación fija entre el carbono orgánico primario y el carbono elemental en un espacio y tiempo determinados. Sin embargo, puede haber variaciones estacionales, meteorológicas y diferentes escenarios de emisiones, que resultan en valores diferentes para ambos parámetros del ajuste lineal, por lo tanto, se deben seleccionar cuidadosamente las series de tiempo que correspondan a un escenario determinado antes de efectuar regresiones numéricas (Turpin y Huntzicker, 1991).

Strader et ál., han utilizado este índice para proponer la existencia de una temperatura óptima para la formación de AOS, en el entendido de que un incremento en la temperatura ambiente produce un aumento en las velocidades de oxidación de

los GOR's (Seinfeld y Pandis, 1998), produciendo más productos condensables, no obstante, este incremento en la temperatura produce también un aumento en la presión de vapor de las especies secundarias, resultando en una menor proporción de éstas en la fase aerosol.

La formación de AOS en la cuenca de Santiago se ve favorecida en presencia de alta radiación y de una inversión térmica de baja altura, que produce un incremento de la concentración de los GORs y de los oxidantes fotoquímicos generados a lo largo del día. Estas condiciones se originan durante algunas semanas del período de otoño e invierno y producen una aceleración de las reacciones de oxidación de los GORs, los cuales se incorporan a la fase aerosol luego de la disminución acentuada de la temperatura que se produce durante la noche.

El objetivo en esta parte del trabajo es determinar el aporte de carbono orgánico y elemental en el material particulado fino de la ciudad de Santiago, para luego estimar la fracción de origen secundario del carbono orgánico medido en los meses de enero, febrero, mayo y junio del año 2007 mediante el método del trazador de carbono elemental.

La información incluida en este análisis corresponde a cuatro meses del año 2007 y se presenta en la Figura 10. Los meses de mayo y junio concentran casi la totalidad de los episodios críticos que ocurrieron en Santiago durante el año 2007, mientras que enero y febrero son meses de verano característicos de condición de alta radiación. Con estas concentraciones horarias más la concentración de PM_{10} se pueden calcular el aporte de partículas finas sobre las totales y la contribución de cada fracción de carbono (total y orgánico) sobre $PM_{2,5}$.

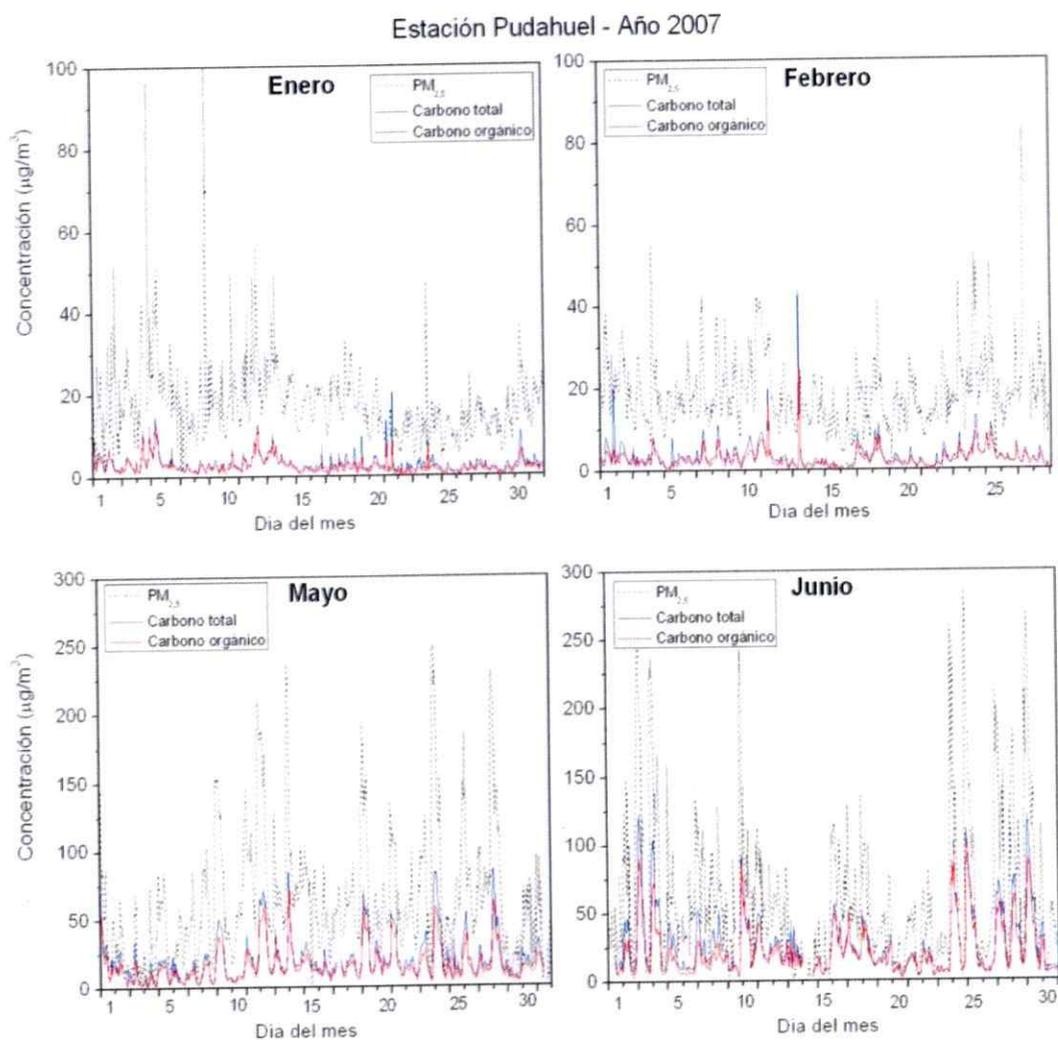


Figura 10. Carbono total (C_{total}) y orgánico (OC) medido en el material particulado fino de la estación Pudahuel durante enero, febrero, mayo y junio del año 2007.

$$\% PM_{2,5} = \left(\frac{PM_{2,5}}{PM_{10}} \right) \times 100 \quad (33)$$

$$\% OC = \left(\frac{OC}{C_{total}} \right) \times 100 \quad (37)$$

$$\% C_{total} = \left(\frac{C_{total}}{PM_{2,5}} \right) \times 100 \quad (36)$$

$$EC = C_{total} - OC \quad (38)$$

Estos parámetros se calcularon para cada hora de los cuatros meses de análisis y luego para cada mes se obtiene el promedio, la desviación estándar y el percentil 99 y 1 de los valores. Se usó el criterio de percentil dado que es más representativo de una serie mensual de alrededor de 700 datos horarios para cada parámetro, en donde el máximo y el mínimo alcanzan valores muy alejados de la tendencia mostrada por el total de la información. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11. Aporte de carbono orgánico y elemental en el material particulado fino de la estación Pudahuel durante cuatro meses del año 2007.

| | | PM ₁₀ | PM _{2,5} | % PM _{2,5} | C _{tot} | % C _{tot} | OC | % OC | EC | OC/EC |
|---------|-----------------|------------------|-------------------|---------------------|------------------|--------------------|-------------|-------------|------------|------------|
| | Promedio | 46,7 | 18,0 | 38,2 | 3,3 | 18,8 | 2,6 | 73,8 | 0,8 | 6,5 |
| Enero | Desviación est. | 19,8 | 9,5 | 10,0 | 2,3 | 10,0 | 1,9 | 16,2 | 0,9 | 12,6 |
| | Percentil 99 | 103,3 | 49,8 | 70,9 | 12,8 | 56,5 | 9,8 | 98,2 | 4,9 | 53,6 |
| | Percentil 1 | 9,5 | 3,9 | 13,1 | 0,7 | 5,7 | 0,2 | 31,9 | 0,0 | 0,5 |
| | Promedio | 49,7 | 18,8 | 38,1 | 3,6 | 18,3 | 2,7 | 71,5 | 1,0 | 5,5 |
| Febrero | Desviación est. | 22,2 | 9,4 | 11,1 | 3,3 | 8,9 | 2,3 | 15,4 | 1,4 | 32,8 |
| | Percentil 99 | 115,5 | 51,5 | 71,7 | 13,1 | 48,9 | 9,8 | 96,8 | 4,0 | 30,2 |
| | Percentil 1 | 2,1 | 3,5 | 17,5 | 0,6 | 4,5 | 0,1 | 19,0 | 0,1 | 0,2 |
| | Promedio | 133,0 | 63,6 | 47,5 | 20,8 | 34,0 | 16,0 | 77,6 | 4,8 | 3,9 |
| Mayo | Desviación est. | 86,2 | 45,3 | 14,4 | 16,0 | 14,5 | 12,1 | 6,6 | 4,2 | 1,7 |
| | Percentil 99 | 439,4 | 225,3 | 80,4 | 82,5 | 85,8 | 58,5 | 90,8 | 23,2 | 9,9 |
| | Percentil 1 | 19,5 | 4,7 | 15,2 | 3,2 | 14,2 | 2,6 | 59,5 | 0,5 | 1,5 |
| | Promedio | 127,3 | 62,6 | 50,0 | 27,0 | 44,2 | 21,4 | 79,9 | 5,7 | 6,4 |
| Junio | Desviación est. | 104,6 | 54,5 | 18,4 | 22,4 | 15,7 | 18,3 | 11,3 | 6,0 | 6,6 |
| | Percentil 99 | 481,2 | 243,9 | 95,9 | 105,0 | 93,1 | 87,0 | 96,6 | 27,1 | 28,7 |
| | Percentil 1 | 4,0 | 3,0 | 12,0 | 4,1 | 17,8 | 3,8 | 53,1 | 0,3 | 1,1 |

Como es de esperar, se obtienen concentraciones más altas en los meses fríos. Con más del doble de los valores para PM₁₀ y más del triple de los correspondientes

para $PM_{2.5}$. Consecuentemente el porcentaje de aporte de partículas finas pasa de un 38% en los meses de verano a alrededor del 49% en invierno. Este cambio en la proporción de partículas finas sólo puede explicarse por un cambio en el origen de las partículas, ya que las diferencias dadas por efecto de la inversión térmica u otras variables que afectan de igual forma a las diferentes fracciones quedan suprimidas en cocientes como las ecuaciones (33), (36) y (37). El régimen de vientos puede explicar la disminución en la proporción de $PM_{2.5}$ durante el verano, ya que el material levantado desde el suelo por los vientos contribuye preferentemente a la fracción gruesa del PM_{10} , produciendo una disminución del porcentaje de partículas finas en este período, donde los vientos son considerablemente mayores que en invierno.

El carbono presente en el $PM_{2.5}$ también aumenta considerablemente en los meses fríos, tanto es las concentraciones registradas como en las proporciones calculadas, ya que representa un 18% durante enero y febrero, mientras que durante mayo y junio la contribución aumenta a un 34 y 44%, respectivamente. Este aumento tan significativo en el contenido de carbono de las partículas finas durante los meses más críticos puede producirse por diversos factores. Uno de ellos es el cambio en el régimen de vientos que se produce en los meses fríos, en donde las condiciones anticiclónicas predominantes producen una de inversión térmica de altura con su base muy cerca de la superficie, provocando estabilidad atmosférica y reduciendo significativamente los vientos locales. Al existir mas viento durante los meses de verano se produce un aumento en la proporción de material de origen geológico en el material particulado, con lo cual la proporción de carbono total presente en las partículas se reduce significativamente. Las diferencias encontradas entre mayo y junio son más difíciles de explicar, ya que el régimen de vientos y otras condiciones meteorológicas son similares. Junio es el mes más lluvioso de los analizados, lo cual

implica que las partículas medidas en este período pueden tener un tiempo de vida en la atmósfera menor con respecto a lo que ocurre en los períodos secos y por lo tanto puedan contener proporciones distintas de carbono y otros componentes. Por otra parte, junio es también el mes más frío del análisis, por lo que las emisiones de procesos de combustión destinados a calefacción aumentan considerablemente y como consecuencia el contenido de carbono en las partículas se incrementa.

Según los valores obtenidos en la Tabla 11 el porcentaje de carbono orgánico con respecto al carbono total se mantiene entre 70 y 80%, siendo los valores medidos en los períodos fríos levemente mayores. En general, los resultados muestran un aumento marcado de las concentraciones durante los períodos críticos, produciéndose también un aumento en la proporción de $PM_{2,5}$ sobre PM_{10} y de C_{total} sobre $PM_{2,5}$ en este período. La concentración de carbono elemental también aumenta considerablemente durante el invierno, sin embargo, la razón OC/EC presenta mucha dispersión y no muestra una tendencia clara entre los meses analizados.

Los valores presentados en la Tabla 11 muestran que existen diversas condiciones ambientales que producen cambios en el contenido de carbono total y orgánico medido en el $PM_{2,5}$ de la estación Pudahuel, por lo tanto, para estimar convenientemente la fracción orgánica de origen secundario presente en el material particulado, es necesario separar estos diferentes escenarios de manera que un grupo de información represente sólo dichas condiciones y emisiones.

Según el método del trazador de carbono elemental existe una relación fija entre el carbono elemental y el carbono orgánico primario emitido desde las fuentes de combustión, dado que EC se produce solo por emisiones primarias. La Figura 11 muestra la correlación entre el carbono orgánico y elemental obtenida para el mes de mayo.

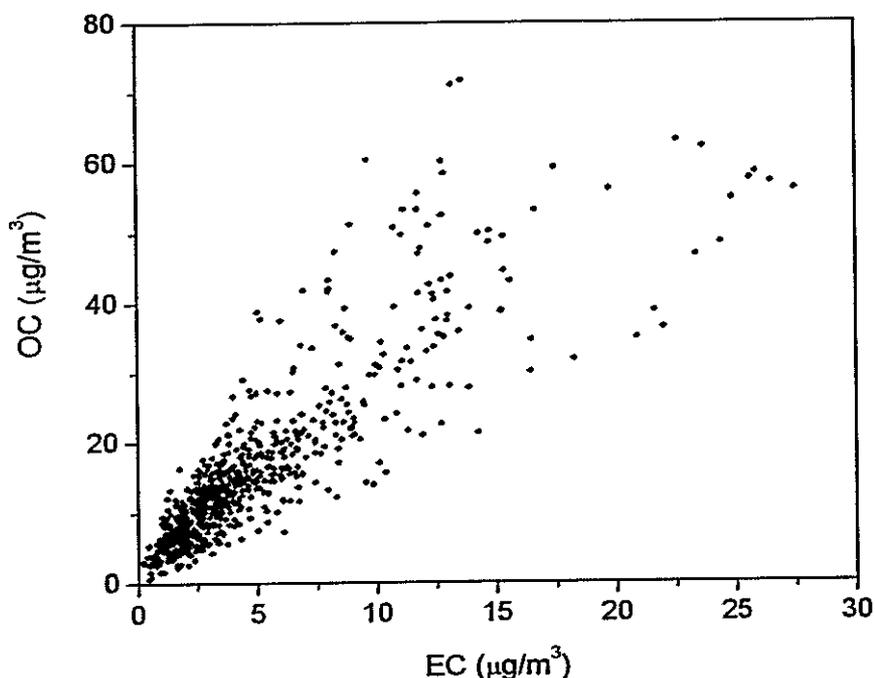


Figura 11. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para mayo del año 2007 en la estación Pudahuel.

Los valores registrados muestran un mayor contenido de carbono orgánico, cabe destacar que la escala de OC casi triplica la de EC. Al recorrer la serie de valores se pueden observar las diferentes relaciones que se dan entre ambas fracciones de carbono. Así, para diferentes condiciones meteorológicas y patrones de emisión se obtienen diferentes relaciones entre carbono orgánico y elemental. El método del trazador de carbono elemental consiste en encontrar la relación mínima entre OC y EC, ya que ésta representa el escenario de emisiones y condiciones atmosféricas en donde la formación de carbono orgánico secundario no ocurre o es mínima, asumiendo que todo el carbono orgánico medido en estas condiciones es de origen primario. Dependiendo de la resolución temporal de información disponible se puede obtener la mínima relación por diferentes vías. Algunos autores (Russell y Allen, 2004; Cao et ál.,

2004; Li et ál., 2006) han utilizado la razón mínima entre carbono orgánico y elemental (OC/EC_{\min}) cuando disponen de valores diarios para ambos parámetros y a partir de ese cociente se calcula el carbono orgánico primario. Cuando se dispone de valores horarios la razón mínima medida no resulta ser un buen estimador, ya que puede alcanzar valores cercanos a cero y por otra parte, una hora de información no representa una condición atmosférica determinada. La mínima relación OC/EC se obtiene entonces seleccionando de la información mensual, los datos correspondientes a el o los días en que se producen valores bajos para razón OC/EC. Esta tendencia se produce entre el 3 y el 4 de mayo. Calculando un ajuste lineal para esta serie más reducida de valores horarios se obtienen los parámetros mostrados en la Figura 12.

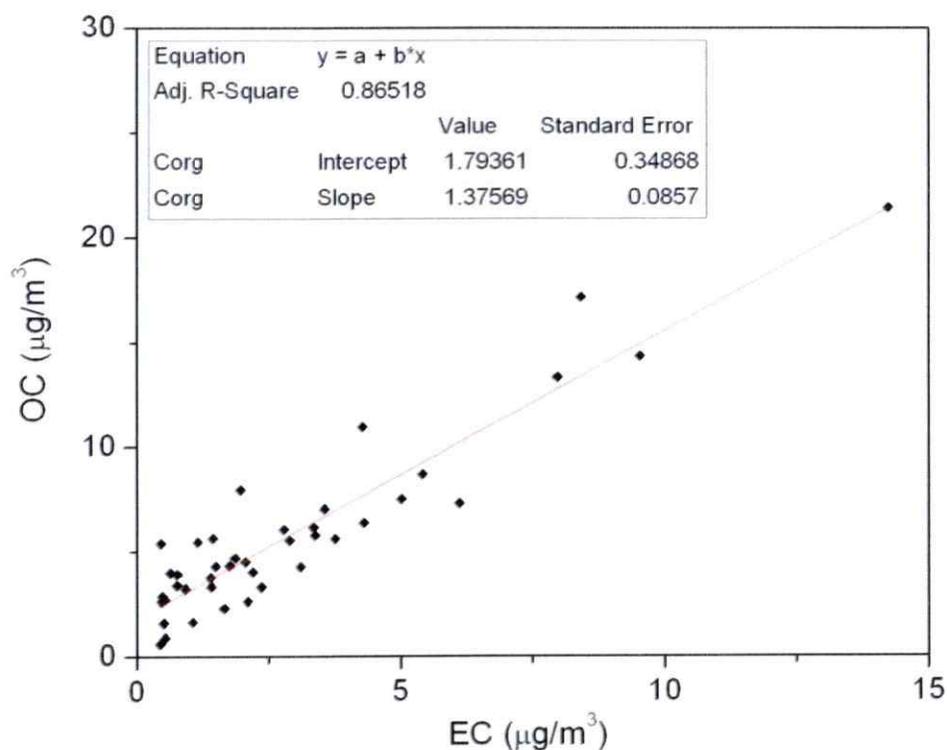


Figura 12. Relación mínima entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para mayo del año 2007 en la estación Pudahuel.

Se obtiene una buena correlación entre las variables con un $r^2 = 0,87$. El valor encontrado para la pendiente en esta regresión indica la mínima relación OC/EC, el cual se acerca al valor encontrado para el percentil 1 en la razón OC/EC mostrada en la tabla 11 para el mes de mayo ($OC/EC_{P1}=1,5$), el cual respalda el valor encontrado según el ajuste lineal.

La

Figura 13 muestra la distribución de frecuencias de la razón OC/EC para el mes de mayo. El intercepto de la regresión lineal indica el contenido de carbono orgánico de base presente en la atmósfera en este período, es decir, la concentración de carbono orgánico primario en ausencia de emisiones. La Figura 14 muestra la correlación OC

vs. EC y la Figura 15 muestra el ajuste lineal de la mínima correlación obtenida para el mes de junio, el cual junto con el mes de mayo concentran casi la totalidad de los episodios críticos más peligrosos ocurridos en la ciudad de Santiago durante el año 2007.

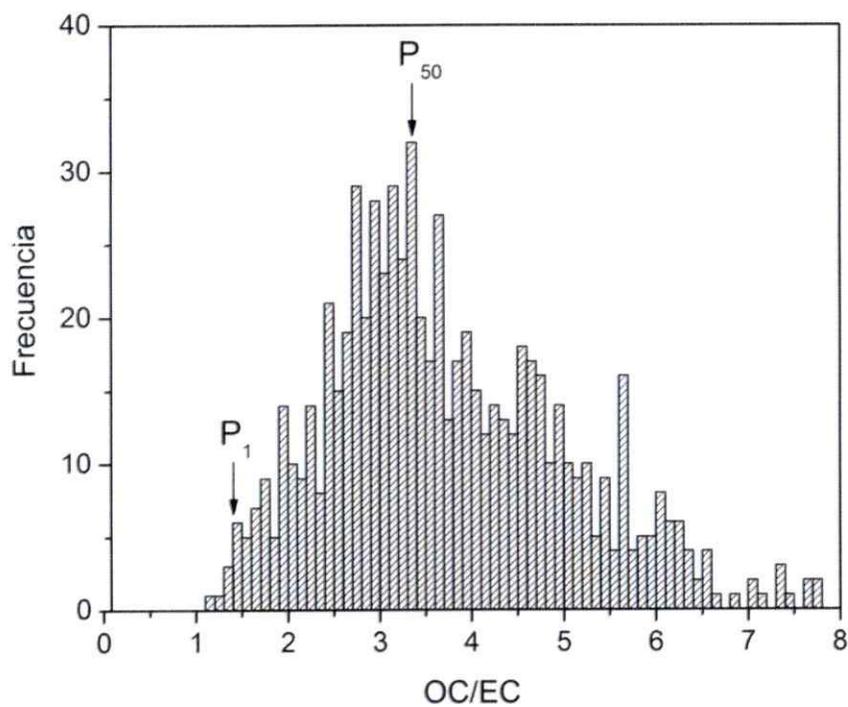


Figura 13. Distribución de frecuencias para la razón OC/EC durante el mes de mayo de 2007.

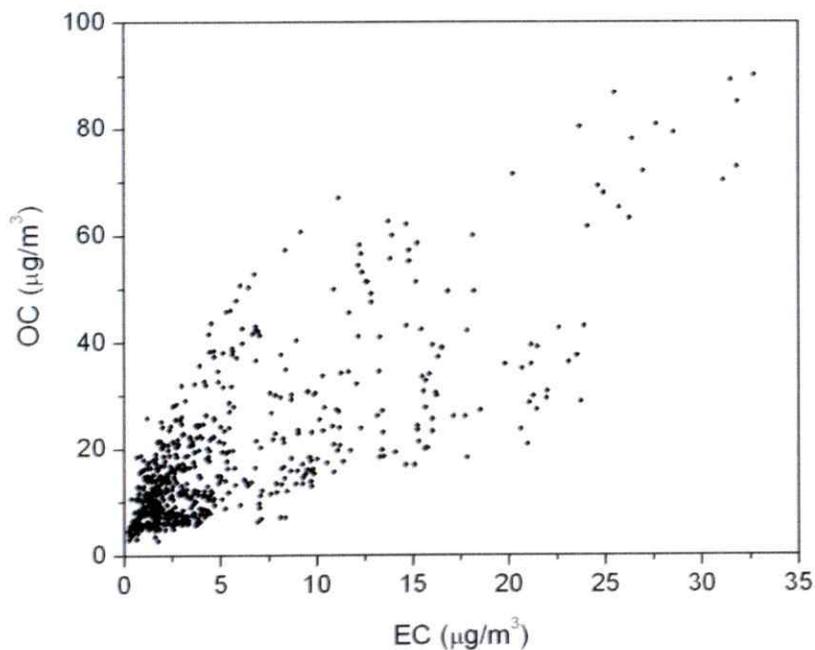


Figura 14. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para junio del año 2007 en la estación Pudahuel.

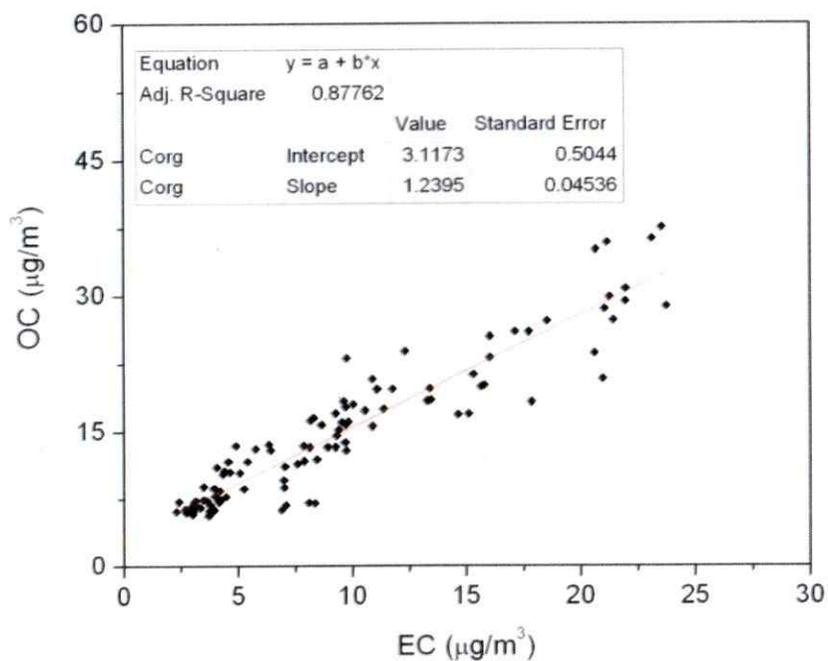


Figura 15. Relación mínima entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) obtenida para junio del año 2007 en la estación Pudahuel.

Los datos para el mes de junio presentan mayor dispersión y muestran algunas concentraciones más altas que las obtenidas para el mes de mayo, dadas por un episodio de alerta que se registró al inicio del período y un episodio de pre-emergencia que ocurrió al final del mes y que produjeron máximos de concentración de carbono orgánico cercanos a los $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La mínima relación OC/EC para este mes se obtuvo entre 3 y el 6 de junio y muestra una pendiente igual a 1.2, valor que es respaldado por el percentil 1 de la razón OC/EC obtenida en la Tabla 11 para el mes de junio. El contenido de línea base del carbono orgánico primario es mayor en este periodo, indicando que la acumulación previa de la fracción primaria de OC es mayor en estas condiciones.

El ajuste lineal sobre la mínima relación OC/EC se realizó sobre los cuatro meses de información y se obtuvieron los siguientes parámetros de cada ajuste.

Tabla 12. Parámetros del ajuste lineal para la mínima relación OC/EC en cada uno de los cuatro meses analizados.

| | Pendiente | Intercepto | R ² |
|---------|-----------|------------|----------------|
| Enero | 1.24 | 0.39 | 0.72 |
| Febrero | 1.30 | 0.45 | 0.63 |
| Mayo | 1.38 | 1.79 | 0.87 |
| Junio | 1.24 | 3.12 | 0.88 |

Con estos parámetros se puede estimar el contenido de carbono orgánico de origen secundario presente a cada hora en el material particulado de Santiago, según las ecuaciones (34) y (35). La Tabla 13 resume los resultados obtenidos para cada mes de estudio, que incluye el promedio, la desviación estándar y el percentil 99 y 1.

Tabla 13. Contenido de carbono orgánico secundario expresado en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OC_{sec}) y porcentaje de aporte sobre el carbono orgánico total (%) en el material particulado fino de la estación Pudahuel.

| | Enero | | Febrero | | Mayo | | Junio | |
|-----------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-----------|
| | OC_{sec} | % | OC_{sec} | % | OC_{sec} | % | OC_{sec} | % |
| Promedio | 1.8 | 51.3 | 1.6 | 44.5 | 8.1 | 44.4 | 13.2 | 48 |
| Desv. est. | 1.8 | 24.8 | 1.5 | 22.9 | 7.6 | 16 | 15.2 | 23.4 |
| Perc. 99 | 8.7 | 90 | 6.7 | 87.3 | 36.4 | 72.8 | 75.8 | 90.1 |
| Perc. 1 | 0.04 | 2.4 | 0.01 | 0.9 | 0.2 | 4.3 | 0.1 | 1.2 |

Durante los meses de verano se obtiene una tendencia regular, tanto en la mínima relación OC/EC que se resume en los parámetros de la Tabla 12 como en los contenidos encontrados para la fracción orgánica de origen secundario y su aporte en el carbono orgánico total. Las concentraciones de aerosol orgánico secundario encontradas en verano se encuentran en torno a $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, las cuales a pesar de ser un valor bajo en relación al total de partículas finas, representan cerca de la mitad del carbono orgánico total registrado en este período con un promedio de 48%.

En los meses de invierno se encuentra mayor dispersión en los valores y las concentraciones son significativamente mayores. En el mes de junio se obtienen las mayores concentraciones de aerosoles orgánicos de origen secundario con un promedio de $13,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y máximos por sobre los $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los porcentajes de aporte de la fracción de origen secundario se mantienen en niveles similares a los encontrados en los meses de verano con máximos cercanos al 90%, demostrando la importancia que pueden alcanzar los procesos de formación de aerosoles orgánicos en determinadas condiciones, que pueden darse tanto en los meses de verano como en

otoño e invierno. En verano se presentan condiciones de alta radiación, la cual incrementa la capacidad oxidativa de la atmósfera, haciendo favorables los procesos de oxidación de gases orgánicos reactivos, cuyos productos con menor presión de vapor pasan a formar parte de la fase partícula. En los meses fríos se produce un drástico incremento de las concentraciones de GOR's, nitratos y oxidantes, debido a la reducción del volumen mezcla producido por las inversiones de temperatura, haciendo que la concentración de productos oxidados y nitrados en la fase aerosol también se incremente significativamente. Consecuentemente, en ambos períodos se observan altas contribuciones de productos de origen secundario en la fracción orgánica del material particulado fino de Santiago, verificando que los procesos de formación de aerosoles orgánicos son un importante sumidero de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles tanto en períodos cálidos debido a la alta radiación solar, como en períodos fríos debido a las altas concentraciones de precursores de estas reacciones.

La Figura 16 muestra un perfil de concentraciones de material particulado fino, carbono orgánico total y carbono orgánico de origen secundario en el $PM_{2.5}$. Se presenta la información correspondiente a un episodio crítico de pre-emergencia ocurrido entre los días 23 y 30 de junio del año 2007 en la estación Pudahuel. En esta figura se puede apreciar el impacto que tienen los procesos de formación de aerosoles orgánicos secundarios en el material particulado fino durante un episodio crítico en Santiago.

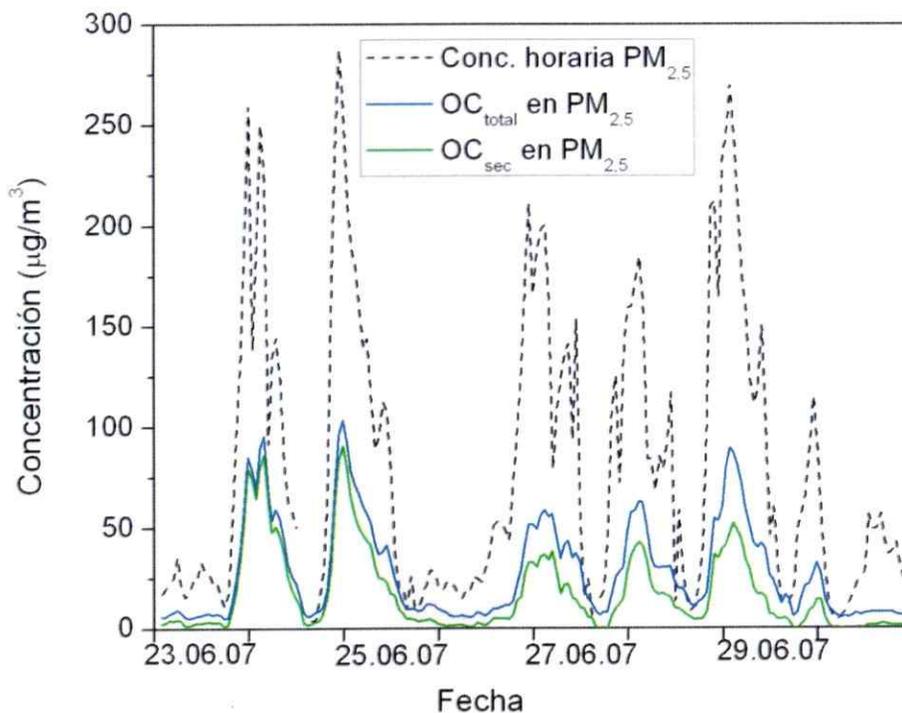


Figura 16. Concentración de carbono orgánico de origen secundario durante un episodio crítico de pre-emergencia ocurrido en la estación Pudahuel.

Se observan dos máximos de concentración de partículas durante las noches del 23 y 24 de junio en donde el aporte de carbono orgánico es muy significativo, alcanzando un porcentaje de aporte sobre $PM_{2.5}$ de 35% en los máximos. En este período la fracción de origen secundario representa casi la totalidad del carbono orgánico total, indicando que los procesos de formación de aerosoles secundarios están favorecidos por las condiciones meteorológicas y por la presencia de precursores de las reacciones de formación. El día 25 de junio no se produce un máximo nocturno, debido al paso de un sistema frontal acompañado de precipitaciones, para luego en los siguientes días volver a registrar máximos nocturnos importantes. En estos tres

máximos consecutivos el aporte de carbono orgánico total sobre $PM_{2,5}$ es ligeramente menor y la fracción secundaria representa alrededor del 65% del carbono orgánico.

Este episodio crítico muestra la importancia que pueden adquirir los aerosoles de origen secundario en los episodios críticos y además demuestran la existencia de condiciones atmosféricas y fisicoquímicas que producen un incremento o disminución de la fracción de origen secundario en el material particulado fino en sólo unos días.

Capítulo 2: Determinación de sales solubles de origen secundario en el material particulado

El objetivo de este capítulo es central y consiste en determinar la concentración y el aporte de sales inorgánicas de origen secundario presente en el material particulado fino y total en tres sitios de muestreo, Pudahuel, Ñuñoa y El Monte. Se realizaron dos extensas campañas de muestreo durante los meses de otoño e invierno de los años 2007 y 2008, con las cuales se obtuvieron filtros colectados simultáneamente en los tres sitios. Este análisis permite efectuar comparaciones, estudiar la dinámica de los procesos de formación de aerosoles secundarios inorgánicos durante los episodios críticos en cada sitio y evaluar el efecto de algunas variables meteorológicas locales en los contenidos observados en cada condición.

Muestreo de material particulado

El muestreo se realiza utilizando filtros de diferentes materiales, como teflón, cuarzo, nylon, policarbonato, etc. La selección del material más apropiado depende de las necesidades del análisis posterior que se realice en ellos y del muestreador utilizado. El material elegido fue teflón, puesto que proporciona una mejor línea base para los analitos que posteriormente se miden por HPLC y corresponde al material recomendado por los fabricantes de algunos equipos. Solamente en el caso de la fracción gruesa de partículas de los equipos SFU se utilizó un filtro de policarbonato debido a que requiere un tamaño de poro de 8 μm que no se fabrica en teflón. El tamaño del filtro lo determina el equipo. En general, los muestreadores de bajo

volumen utilizan filtros pequeños, desde 25 mm hasta 47mm. La Tabla 14 detalla los filtros utilizados para cada equipo en ambas campañas de muestreo.

Tabla 14. Material de filtración utilizado en los muestreos de PM₁₀ y PM_{2.5}.

| Equipo | Fracción | Filtro |
|----------|----------|---------------------------------|
| IMPROVE | Ambas* | PALL-Teflo™ 3.0 µm 25 mm |
| Dicótomo | Ambas | PALL-Teflo™ W/Ring 2.0 µm 37 mm |
| SFU | Fina | Whatman PTFE 2.0 µm 46.2 mm |
| | Gruesa | Whatman Nucleopore 8.0 µm 47 mm |

*Indica que ambas fracciones de material particulado utilizan el mismo filtro.

Antes de iniciar los muestreos se debe realizar un protocolo de acondicionamiento y gravimetría de los filtros. Este consiste en llevarlos al interior de una cámara ubicada en una sala con aire acondicionado para fijar la temperatura, y provista con sílica gel en su interior que permite mantener una humedad relativa de alrededor de 30%. Cada filtro ingresa a la cámara en una caja plástica abierta y rotulada como se muestra en la Figura 17.



Figura 17. Cámara de acondicionamiento de filtros ubicada en el Centro Nacional del Medio Ambiente-CENMA.

Los filtros deben permanecer en la cámara por un período de 24 horas en condiciones de temperatura y humedad controladas antes de efectuar la gravimetría. Este protocolo de acondicionamiento de los filtros debe realizarse antes (filtros blancos) y después (filtros impactados) del muestreo. Esto asegura la ausencia de errores a causa de cambios en la humedad o en la temperatura a la cual se realiza el procedimiento de gravimetría. Una vez realizada la gravimetría de los filtros blancos se puede poner en marcha el muestreo en cada uno de los sitios.

La campaña de muestreo realizada en el año 2007 fue muy extenuante, ya que se impactaron filtros en muestreos diarios continuamente durante cuatro meses, de manera de seleccionar posteriormente los filtros correspondientes a los episodios críticos. La segunda campaña del año 2008 se realizó también con muestreos diarios y durante los mismos meses, pero en esta oportunidad se utilizó el potencial meteorológico de contaminación atmosférica entregado por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) para anticipar la llegada de los episodios críticos y así activar los muestreos en cada uno de los sitios sólo en condiciones malas o críticas de calidad de aire. Este último plan de muestreo resultó ser más efectivo ya que se evita gran cantidad de muestreos en condiciones buenas o regulares, optimizando el tiempo y recursos. Como desventaja se pueden nombrar los posibles errores asociados a las predicciones meteorológicas, que resultan en pérdidas de información en estados tempranos de un episodio crítico. La Tabla 15 resume los equipos utilizados en cada sitio de muestreo durante las campañas realizadas los años 2007 y 2008.

Tabla 15. Equipamiento utilizado durante las campañas de muestreo 2007 y 2008.

| Sitio | Muestreo de material particulado | | Parámetros meteorológicos | |
|----------|----------------------------------|--------------|---------------------------|----------------------|
| | Campaña 2007 | Campaña 2008 | Campaña 2007 | Campaña 2008 |
| Pudahuel | SFU, Dicótomo | Dicótomo | Estación red MACAM-2 | Estación red MACAM-2 |
| Ñuñoa | SFU | IMPROVE | - | Estación CFEX* |
| El Monte | IMPROVE | IMPROVE | Estación Propia** | Estación Propia |

* Centro de Física Experimental

** Estación WeatherHawk 232

El rendimiento de cada equipo sólo se puede evaluar mediante la puesta en marcha y medición regular en terreno. Es así como la campaña realizada en el año 2007 resultó ser de gran utilidad para estimar el grado de saturación de los filtros en cada equipo e indicó la necesidad de efectuar una validación interna de los diferentes muestreadores, la cual permite evaluar la factibilidad de realizar comparaciones posteriores con la información recopilada en cada sitio. Esta se realizó colocando los tres equipos en el sitio de muestreo de la comuna de El Monte, funcionando en diferentes condiciones de saturación de los filtros, lo cual se consigue regulando los tiempos de muestreo. La Tabla 16 resume la información de la campaña de validación de los equipos realizada durante enero del año 2008.

Tabla 16. Validación interna de los equipos de muestreo de material particulado.

| Fecha y hora inicio | Fecha y hora término | Tiempo (h) | Fracción | Concentración Dicótomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Concentración IMPROVE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Concentración SFU ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|---------------------|----------------------|------------|-------------------|---|--|--|
| 3/18/2008 11:00 | 3/19/2008 16:00 | 29 | PM _{2.5} | 14.5 | 15.7 | 12.2 |
| | | | PM ₁₀ | 26.2 | 27.7 | 32.7 |
| 3/19/2008 16:30 | 3/24/2008 17:20 | 121 | PM _{2.5} | 12.8 | 15.4 | 2.6 |
| | | | PM ₁₀ | 29.0 | 29.5 | 23.6 |
| 3/24/2008 17:50 | 3/31/2008 16:20 | 167 | PM _{2.5} | 12.6 | 15.9 | 2.0 |
| | | | PM ₁₀ | 35.4 | 34.9 | 23.4 |
| 3/31/2008 17:00 | 4/4/2008 17:50 | 97 | PM _{2.5} | 19.9 | 22.6 | 6.2 |
| | | | PM ₁₀ | 48.5 | 46.7 | 38.8 |

Los resultados muestran una buena correlación entre los valores obtenidos por dicótomo e IMPROVE, especialmente en la fracción PM₁₀. En la fracción fina se obtienen valores de concentración mayores utilizando el equipo IMPROVE y las diferencias se hacen mayores a medida que se incrementan los tiempos de muestreo. Esto se debe al efecto de saturación que sufre este equipo, lo cual se evidencia también por la caída de flujo que se produce en muestreos más largos. La caída del flujo que produce la saturación del filtro, ocasiona una variación en el tamaño de corte que realiza el cabezal del equipo, haciendo que partículas de mayor tamaño (>2,5 μm) sean conducidas hacia el filtro, con la consecuente sobrestimación de la concentración de PM_{2.5}. Este efecto no es tan importante en la fracción PM₁₀, ya que sobre el filtro se depositan también partículas de mayor tamaño que hacen posible la existencia de espacio entre ellas, impidiendo la saturación rápida del filtro y evitando caídas de flujo que cambian el tamaño de corte del cabezal. En el caso de los muestreadores SFU el efecto de saturación es muy significativo, haciendo que sólo sean comparables los

resultados del primer set de filtros con 29 horas de muestreo. En los otros casos, la saturación del primer filtro de policarbonato de 8 μm impide la llegada de material al segundo filtro de 0.45 μm instalado en serie a continuación del primero. Esto hace que se obtengan niveles de concentración muy bajos en la fracción fina, con lo cual se descarta la posibilidad de comparar los resultados registrados por los equipos SFU con los otros equipos.

En términos generales, se obtienen diferencias menores al 5% entre los valores de concentración de PM_{10} registrados entre dicótomo e IMPROVE. En la fracción fina estas diferencias se hacen mayores a medida que aumentan los tiempos de muestreo. Sin embargo, cuando se comparan los resultados en muestreos de alrededor de un día la diferencia es de alrededor de 8%, por lo que las muestras registradas por ambos equipos son comparables, siempre y cuando la saturación de los filtros en la fracción fina del equipo IMPROVE no sea significativa.

La Figura 18 muestra una imagen satelital de la cuenca atmosférica de la ciudad de Santiago. En ella se destacan la superficie urbanizada de la ciudad, los ríos, esteros y canales, las diferencias de altitud que se producen en la cuenca (colores) y la ubicación de las tres estaciones de muestreo propias y de ocho estaciones de la red MACAM-2.

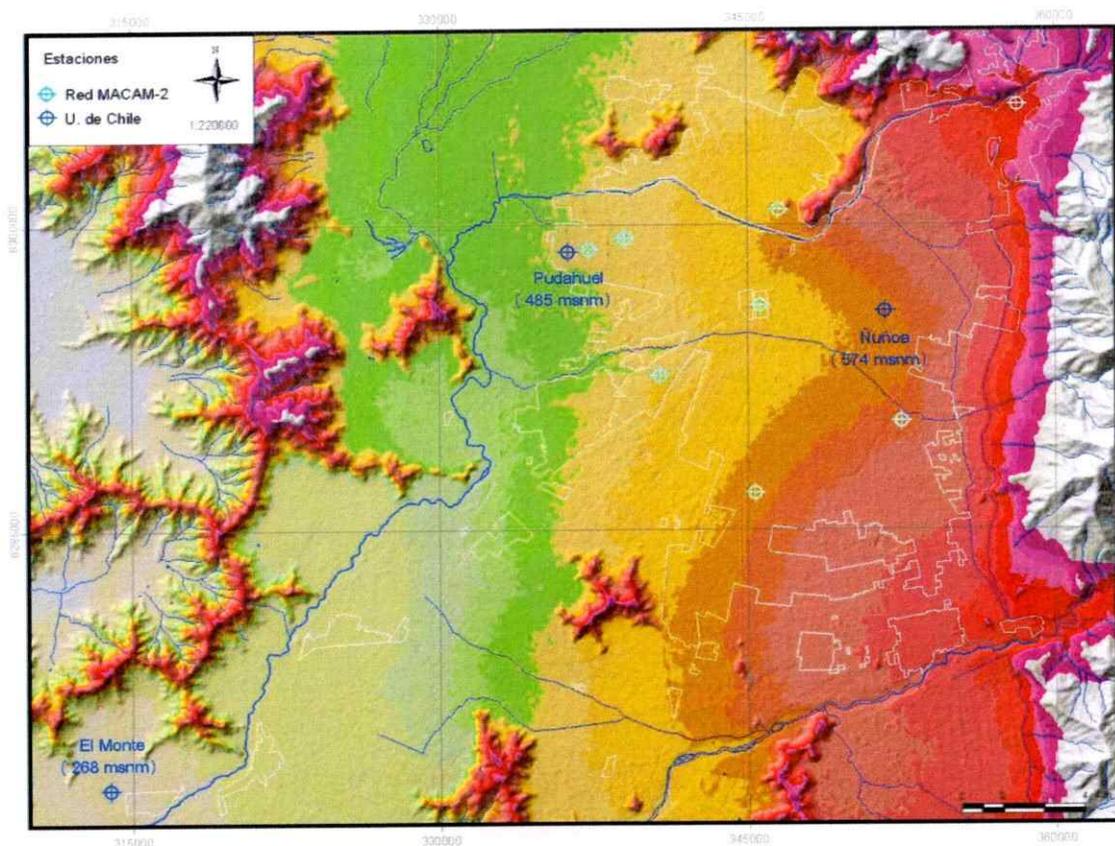


Figura 18. Imagen satelital de la ciudad de Santiago y ubicación de los sitios de muestreo.

El sitio de muestreo de Ñuñoa está ubicado a 574 m.s.n.m. en el techo del ciclitrón del Centro de Física Experimental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. El sitio se caracteriza por ser urbano-residencial y el muestreador está ubicado en el interior del campus, alejado de calles de alto tránsito y de fuentes locales de contaminación. El sitio ubicado en la comuna de Pudahuel se encuentra ubicado a 485 m.s.n.m. y también es de característico de zonas urbanas-residenciales. Se encuentra ubicado en el patio posterior de una casa residencial a 500 metros de la estación Pudahuel de la red MACAM-2 y alejado aproximadamente a seis cuadras de la avenida San Pablo, por lo tanto también carece de fuentes locales de material

particulado que pudieran interferir en los muestreos. Finalmente, la estación de muestreo El Monte se ubica en una zona semi-rural a 268 m.s.n.m. en un terreno especialmente destinado para estos fines, en un entorno con cubierta vegetal, alejado de calles y arboles.

Para cada uno de los tres sitios de muestreo y medición de parámetros meteorológicos se consideraron criterios establecidos en diferentes manuales y organismos que aseguran la correcta instalación de los equipos y sensores. Uno de los principales aspectos está referido a la ausencia de árboles, obstáculos y/o edificaciones que impidan el flujo normal de aire hacia los cabezales y sensores meteorológicos. Un criterio ampliamente aceptado en este punto es ubicar los equipos a una distancia que supere diez veces la altura del obstáculo más cercano. Por otra parte, la toma de muestras o cabezal debe estar separado por al menos dos metros del suelo y a un metro del techo del container o estructura que contenga los sensores y porta-muestras. Se debe evitar la presencia de fuentes locales de contaminación como calles de alto tránsito, suelo desprovisto de vegetación y/o procesos de combustión como hornos, calderas e industrias.

Metodología

Preparación y tratamiento de extractos

Una vez realizada la gravimetría de los filtros impactados con material particulado se puede preparar los extractos de sales solubles desde las muestras sólidas. El lavado de los filtros se realiza en el interior de tubos de centrifuga de 15 ml., por lo que es necesario quitar de cada uno de los filtros el anillo plástico que mantiene extendido el teflón durante los muestreos. Este procedimiento se realiza cuidadosamente con pinzas de teflón y un corta cartón, lo que permite introducir cada muestra en un tubo. Posteriormente se agregan 5 ml de agua desionizada, se agita y se somete al ultrasonido por 15 minutos con el fin de remover y disolver con mayor eficiencia las partículas. Finalmente, el extracto se centrifuga a 10.000 rpm por 10 minutos y se extrae el sobrenadante para ser filtrado con un filtro para jeringa Millex con membrana de PVDF de 0.22 μm de tamaño de poro.

Este procedimiento permite extraer más del 98% de las sales solubles desde los filtros con material particulado, lo cual fue constatado al realizar lavados sucesivos del filtro de teflón que queda después del primer lavado.

El aseguramiento de calidad de los resultados se realizó considerando los siguientes aspectos: 1.- Preparación y medición de extractos de blancos analíticos y de blancos de terreno para cada tipo de filtro utilizado en los diferentes equipos, 2.- Medición cromatográfica de los extractos en triplicado de inyecciones para cada muestra y 3.- Medición de soluciones estándar entre los análisis de muestras. El anexo A presenta los resultados obtenidos de la validación analítica del procedimiento de medición.

La Figura 19 muestra un diagrama esquemático de esta etapa del procedimiento.

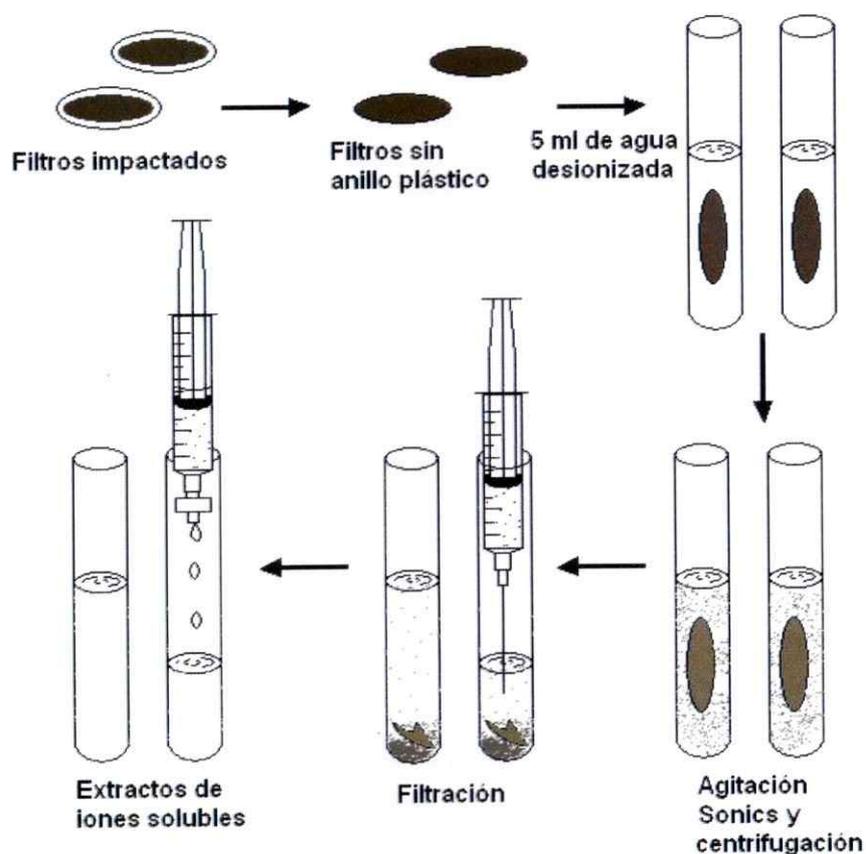


Figura 19. Diagrama de preparación de extractos desde filtros impactados.

Análisis químico de extractos

La medición incluye los iones Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} en los extractos y estándares usando un equipo de cromatografía iónica Waters 1515. Para el análisis de cationes se utilizó una columna IC-Pak C/MD con fase móvil compuesta de 3mM de HNO_3 /0,1mM de EDTA, mientras que para aniones se utilizó columna IC-Pak A/HR con fase móvil compuesta de borato/gluconato con 12% AcCN.

Antes de cada inyección se debe limpiar el loop varias veces usando agua desionizada. Para cada extracto se realizó un mínimo de seis inyecciones, tres para cationes y tres para aniones. Las condiciones de funcionamiento del equipo se detallan en la Tabla 17.

Tabla 17. Condiciones de la medición cromatográfica.

| | |
|--------------------------|---|
| Instrumento | Cromatógrafo iónico Waters |
| Loop de la muestra | 50 μ L |
| Temperatura del horno | 30°C |
| Columna catiónica | IC-Pak C/MD |
| Fase móvil para cationes | Solución 3 mM de HNO ₃ /0,1 mM de EDTA |
| Flujo para cationes | 1,0 mL/min |
| Columna aniónica | IC-Pak A/HR |
| Fase móvil para aniones | Solución borato/gluconato al 12% AcCN |
| Flujo para aniones | 1,2 mL/min |

Curvas de calibración y determinación de LD y LC

Inicialmente se confeccionaron curvas de calibración en el rango de 1 a 100 ppm para cada analito. Sin embargo, el análisis de los primeros extractos de la campaña del año 2007 permitió seleccionar de mejor forma los rangos de concentración más apropiados. Las curvas de calibración definitivas utilizadas en el análisis de los resultados y el análisis estadístico de parámetros analíticos que incluye la determinación de precisión del método, la exactitud, el límite de detección y cuantificación, se desarrollan en detalle en el anexo A.

Resultados

La Figura 20 muestra la concentración de PM_{10} registrada en la estación Pudahuel de la red MACAM-2 durante el mes de mayo del año 2008 y se indican los períodos de muestreo seleccionados para el análisis de iones.

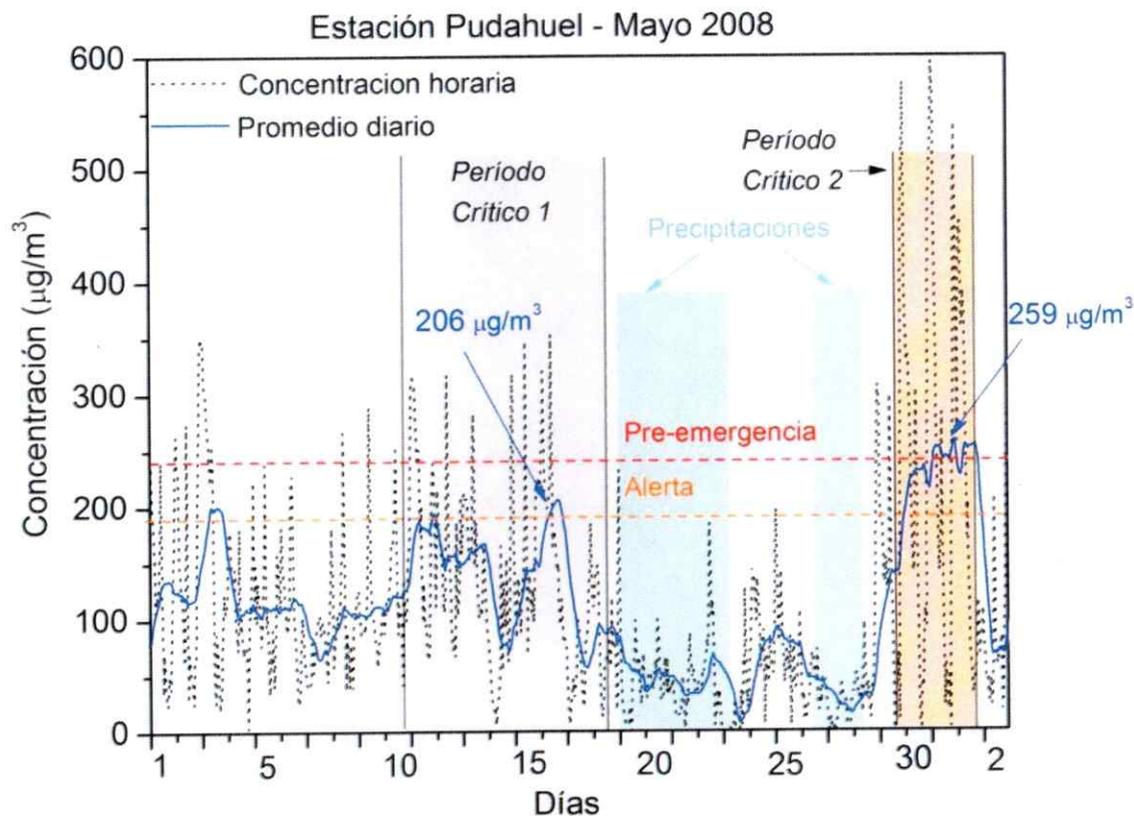


Figura 20. Períodos críticos seleccionados para el análisis de iones solubles.

Se seleccionan dos períodos críticos, el primero entre el 09 y el 18 de mayo, caracterizado por la superación del nivel de alerta ambiental en dos oportunidades y por la ausencia de precipitaciones durante las tres semanas previas a la ocurrencia de los episodios. El segundo período seleccionado se produce entre el 28 de mayo y el 01 de junio y se caracteriza por ocurrir luego de las primeras precipitaciones intensas del

año y por constatarse la superación del nivel de pre-emergencia ambiental durante dos días consecutivos. El análisis de los resultados se realiza por separado para ambos períodos, ya que por presentar condiciones ambientales distintas durante su desarrollo, es de esperar un comportamiento distinto en la dinámica de formación de especies de origen secundario.

Período crítico 1

La Figura 21 presenta en detalle el primer evento seleccionado, el cual de ahora en adelante será señalado como *período crítico 1*.

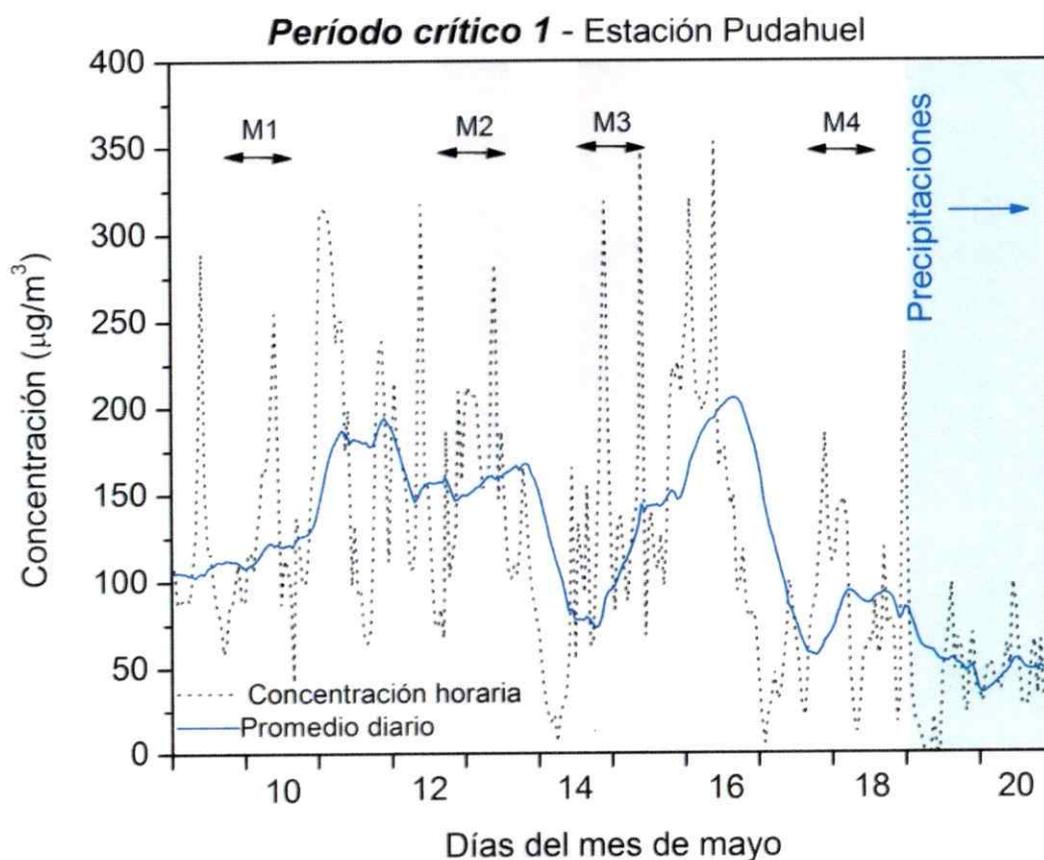


Figura 21. Primer período crítico seleccionado para el análisis de iones solubles.

En este período se producen dos alertas ambientales y un total de 5 días sobre la norma chilena para PM_{10} . Se analiza un total de cuatro muestreos de alrededor de 24 horas cada uno (M1, M2, M3 y M4). En cada muestreo se colectan filtros de material particulado fino y total (o grueso en el caso del sitio de Pudahuel) simultáneamente en los tres sitios, por lo que en cada muestreo se obtienen seis filtros, sumando un total de 24 filtros impactados con partículas en el período crítico 1.

Durante los muestreos en este período se observa cielo despejado en todos los sitios, con una velocidad promedio de los vientos locales de 1,1 m/s en Pudahuel, 1,4 m/s en Ñuñoa y 1,2 m/s en El Monte. La nubosidad se evaluó observando las mediciones de radiación solar en los sitios de Ñuñoa y El Monte. Solamente el día 15 de mayo se registra cielo cubierto en el sitio de El Monte. La Tabla 18 muestra las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ calculadas durante este período crítico en cada sitio. Se incluyen también los promedios correspondientes a los mismos muestreos registrados por la estación Pudahuel de la red MACAM-2.

Tabla 18. Concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ calculadas durante el período crítico 1 ($\mu g/m^3$).

| | | Muestreos | | | |
|-------------------------|--------------|-----------|-------|-------|-------|
| | | M1 | M2 | M3 | M4 |
| El Monte | PM_{10} | 64.8 | 63.7 | 49.9 | 16.2 |
| | $PM_{2.5}$ | 34.5 | 36.2 | 38.6 | 9.8 |
| | % $PM_{2.5}$ | 53.3 | 56.8 | 77.3 | 60.4 |
| Ñuñoa | PM_{10} | 110.3 | 137.7 | 156.4 | 138.6 |
| | $PM_{2.5}$ | 38.6 | 57.6 | 73.8 | 83.1 |
| | % $PM_{2.5}$ | 35.0 | 41.8 | 47.1 | 60.0 |
| Pudahuel | PM_{10} | 105.2 | 132.5 | 144.8 | 90.4 |
| | $PM_{2.5}$ | 56.2 | 63.9 | 71.4 | 48.5 |
| | % $PM_{2.5}$ | 53.4 | 48.2 | 49.3 | 53.6 |
| Pudahuel Red MACAM-2 | PM_{10} | 125.6 | 165.0 | 145.3 | 93.6 |
| | $PM_{2.5}$ | 69.7 | 83.3 | 78.0 | 48.4 |
| | % $PM_{2.5}$ | 55.5 | 50.5 | 53.6 | 51.7 |

El sitio de El Monte presenta los niveles de concentración más bajos durante todo el período crítico 1, lo cual confirma el carácter semi-rural del entorno de la estación, con menores aportes de material particulado de origen primario. El sitio de Ñuñoa presenta niveles similares de concentración de PM_{10} con el sitio de Pudahuel durante los tres primeros muestreos, aumentando considerablemente los niveles de concentración en M4. Los niveles de concentración de $PM_{2.5}$ son más altos en Pudahuel durante los dos primeros muestreos, se igualan en M3 y se hacen mayores en Ñuñoa durante M4, en donde la calidad de aire registrada en Pudahuel mejora considerablemente.

El aporte de partículas finas se mantiene alrededor del 50% en el sitio de Pudahuel, tanto en los valores registrados por la estación propia como en los correspondientes datos registrados por el monitor TEOM de la estación Pudahuel de la red MACAM-2. En los otros sitios los aportes son más variables. En El Monte se mantienen en un 48% en los dos primeros muestreos y luego aumentan significativamente en los muestreos 3 y 4. En Ñuñoa se registra un aumento progresivo de este parámetro, partiendo en un 35% en M1 y alcanzando un 60% en M4. Este comportamiento variable del aporte de partículas finas en estos sitios puede estar asociado a diferentes razones, como la influencia del viento respecto al levantamiento de polvo del suelo, al día de la semana que determina mayor o menor actividad en los sectores aledaños a los sitios de muestreo (el 10 de mayo es día sábado) y/o a procesos de formación de aerosoles secundarios cuyo aporte se manifiesta con mayor importancia en la fracción fina del material particulado. Este análisis es extendido más adelante al incorporar más información como la determinación de la composición química de la fracción soluble del material particulado y las variables meteorológicas.

La comparación de los resultados en el sitio de Pudahuel entre el equipo dicótomo y el equipo TEOM indica que el primero subestima las concentraciones durante los dos primeros muestreos, lo cual es un resultado esperado por el efecto de saturación que se produce en los métodos discontinuos de muestreo de partículas. No obstante lo anterior, los porcentajes de variación no superan el 20% en ambas fracciones de partículas, por lo que los muestreos realizados en Pudahuel presentan una condición aceptable, considerando las limitaciones propias de un método de muestreo discontinuo en un área tan contaminada como la comuna de Pudahuel. Durante los muestreos 3 y 4 ambos equipos alcanzan niveles de concentración muy similares en ambas fracciones del material, lo cual confirma lo anterior y de alguna

manera válida los muestreos realizados en Pudahuel por la red oficial de monitoreo de la ciudad de Santiago.

El análisis de iones permite la determinación de cuatro cationes y tres aniones, de los cuales amonio, nitrato y sulfato representan mayor interés por estar directamente relacionados con la hipótesis dado su origen secundario, por lo que serán analizados en mayor detalle. La medición cromatográfica entrega la concentración de los iones en los extractos acuosos, con la cual se puede calcular la concentración atmosférica y el aporte en masa de las especies químicas presente en ambas fracciones del particulado. La Tabla 19 presenta la concentración atmosférica de iones encontrada en el sitio de Pudahuel.

Tabla 19. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Pudahuel durante el período crítico 1. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| Pudahuel | M1 | | M2 | | M3 | | M4 | |
|----------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | PM _{2.5} | PM ₁₀ |
| Amonio | 4.80 | 5.05 | 12.07 | 12.10 | 12.69 | 12.92 | 9.69 | 9.64 |
| Potasio | 0.85 | 1.06 | 0.75 | 1.03 | 0.68 | 0.84 | 0.43 | 0.57 |
| Magnesio | 0.21 | 0.54 | 0.16 | 0.60 | 0.09 | 0.39 | <LD | 0.30 |
| Calcio | 0.77 | 3.85 | 0.97 | 7.03 | 0.53 | 4.60 | 0.41 | 3.36 |
| Cloruro | 1.12 | 1.48 | 1.47 | 1.85 | 1.79 | 1.91 | 1.75 | 2.20 |
| Nitrato | 9.31 | 11.60 | 11.81 | 13.50 | 17.36 | 19.90 | 9.05 | 10.30 |
| Sulfato | 3.07 | 4.15 | 4.12 | 5.26 | 4.94 | 6.23 | 4.49 | 5.67 |

Los resultados indican una concentración total promedio de iones solubles en Pudahuel de $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las fracciones $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} , respectivamente. La mayor parte de este material corresponde a nitrato, amonio y sulfato, los cuales constituyen los componentes mayoritarios en las muestras. En la fracción PM_{10} la concentración de calcio es muy significativa, por lo que podría ser considerado también un componente mayoritario. Los iones cloruro ($<2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), potasio ($<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), magnesio ($<0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y calcio ($<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sólo en la fracción fina) se encuentran en menor concentración y representan iones solubles minoritarios. Algunos de estos componentes como calcio y magnesio pueden estar en fracciones insolubles del material particulado, como materiales provenientes de la corteza terrestre por lo que se es de esperar que se encuentren en mayor concentración al analizar el contenido total de ellos en el material particulado. La concentración de cloruro tiende a aumentar en ambas fracciones de partículas desde M1 a M4, lo cual demuestra la acumulación que se produce de ésta y otras especies hasta el muestreo M3 durante este período de alta contaminación.

La Figura 22 resume los valores registrados para los componentes mayoritarios de origen secundario en el material particulado fino. En esta figura se indica el porcentaje de aporte en masa que tienen estos tres iones secundarios en el $\text{PM}_{2.5}$, es decir, la suma de las concentraciones de amonio, nitrato y sulfato sobre la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ de cada muestra multiplicado por 100.

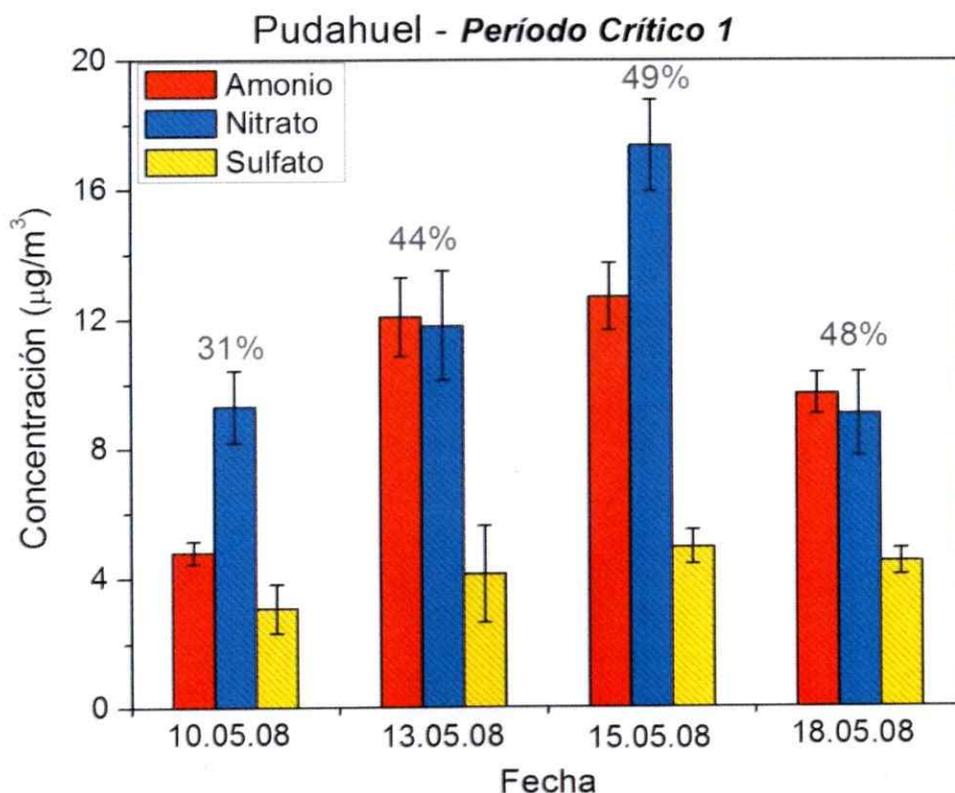


Figura 22. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Pudahuel durante el período crítico 1.

Los iones secundarios representan entre un 31 y un 49% de la concentración de material particulado fino en el sitio de Pudahuel. En la fracción PM_{10} los porcentajes de aportes se encuentran entre 20 y 28%, ya que se hacen más importantes los aportes de componentes de origen geológico en la fracción gruesa ($PM_{2.5-10}$). La evolución temporal de los valores indica un aumento progresivo de la concentración atmosférica y de los porcentajes de aporte hasta el día 15 de mayo, en donde se alcanza el máximo de este episodio. Esta tendencia es más marcada en los iones amonio y nitrato, los cuales muestran mayor variabilidad respecto de sulfato que se mantiene en torno a $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La incertidumbre de los valores está asociada a dos factores principales. El primero corresponde a la variabilidad de las mediciones cromatográficas, ya que se midieron todos los extractos de cationes y aniones en triplicado, con lo cual se genera un promedio y se calcula el error relativo que en algunos casos, como nitrato alcanza valores cercanos al 10%. La segunda fuente de error corresponde a la estimación del volumen total del muestreo, ya que al tratarse de muestreadores manuales, muchas veces se dispone solamente del flujo de muestreo inicial y final, con los que se estima el volumen de muestreo mediante una curva de decaimiento polinomial del flujo. Esta curva se realiza con registros previos del decaimiento de flujo durante diferentes condiciones de saturación de los filtros.

Los valores obtenidos en el sitio de Pudahuel muestran que los componentes inorgánicos de origen secundario pueden ser parte importante de la masa total de material particulado atmosférico, tal como ocurre el día 15 de mayo, cuando la concentración de estos iones alcanza el valor del estándar de calidad de aire de la USEPA para $PM_{2.5}$, $35 \mu g/m^3$. Esto indica que en determinadas condiciones, solamente los procesos de formación de sales inorgánicas que ocurren en la comuna de Pudahuel, son suficientes para alcanzar el estándar de calidad de aire. Consecuentemente, al incluir los procesos de formación de aerosoles orgánicos secundarios y todos los procesos de emisión de material particulado fino de origen primario, se presenta una condición muy peligrosa respecto a la calidad del aire que respira la población de Santiago.

La Tabla 20 muestra los resultados obtenidos para las mediciones realizadas en el sitio Ñuñoa. Al igual que antes, los resultados se expresan en $\mu g/m^3$ y se analizan en mayor detalle las sales solubles de origen secundario.

Tabla 20. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Ñuñoa durante el periodo crítico 1. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| Ñuñoa | M1 | | M2 | | M3 | | M4 | |
|----------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | PM _{2.5} | PM ₁₀ |
| Amonio | 1.97 | 8.99 | 6.56 | 9.19 | 8.63 | 6.07 | 12.47 | 9.03 |
| Potasio | 0.05 | 0.74 | 0.37 | 0.53 | 0.64 | 0.76 | 0.56 | 0.60 |
| Magnesio | <LD | 0.51 | 0.17 | 0.19 | 0.24 | <LD | 0.20 | 0.44 |
| Calcio | 0.16 | 5.55 | 1.67 | 7.82 | 2.36 | <LD | 1.82 | 4.37 |
| Cloruro | 0.10 | 0.15 | 0.11 | 0.19 | 0.16 | 0.17 | 2.06 | 1.49 |
| Nitrato | 5.07 | 11.77 | 6.96 | 13.45 | 14.45 | 15.37 | 23.78 | 17.08 |
| Sulfato | 1.63 | 2.32 | 3.53 | 5.18 | 4.28 | 4.55 | 8.56 | 7.23 |

En el sitio de Ñuñoa se obtienen nuevamente componentes mayoritarios y minoritarios, sin embargo la magnitud de los valores es, en general, menor que en el sitio de Pudahuel. En este sitio, nitrato se sitúa como el componente más importante entre los iones solubles y alcanza el mayor valor registrado durante todos los muestreos en todos los sitios ($\sim 24 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Amonio y sulfato presentan una tendencia similar a nitrato con concentraciones siempre crecientes alcanzando más de 12 y 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al final del período, respectivamente. Calcio nuevamente aumenta su proporción en la fracción PM₁₀ indicando su origen litogénico. Cloruro presenta valores muy por debajo de los registrados en Pudahuel, sin embargo, en M4 aumenta hasta superar los 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la fracción fina. La baja concentración de cloruro en Ñuñoa y El Monte con respecto a Pudahuel, indican la presencia de otras fuentes de cloruro en este sector de la ciudad o bien el transporte de sales de cloruro hacia el sector poniente de la cuenca. Los resultados obtenidos durante el muestreo M4 en el sitio de Ñuñoa presentan algunas irregularidades que puede restar validez a los valores obtenidos, ya que por una parte se obtienen valores alejados de la tendencia encontrada respecto de los demás muestreos en el caso de cloruro, amonio y nitrato y por otra parte se obtiene

una mayor concentración de amonio, nitrato, sulfato y cloruro en la fracción $PM_{2.5}$ respecto de los valores obtenidos en la fracción PM_{10} . Este hecho es determinante para asumir la existencia de errores en el muestreo o en el procedimiento de análisis de los filtros producto de alguna contaminación de las muestras y/o extractos.

Finalmente, los iones potasio y magnesio presentan concentraciones menores a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en casi todos los períodos de muestreo, produciendo aportes en masa muy escasos en comparación con los demás iones.

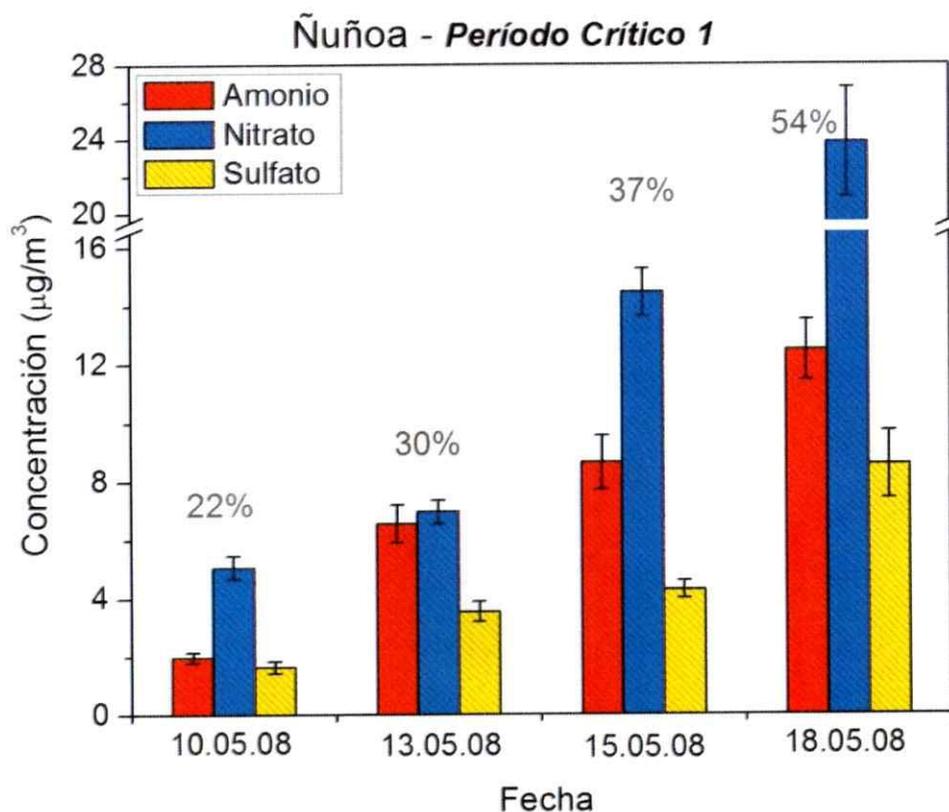


Figura 23. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Ñuñoa durante el período crítico 1.

La Figura 23 muestra la tendencia temporal de las concentraciones y de los porcentajes de aporte en masa de los iones secundarios en Ñuñoa. A diferencia de lo que ocurre en Pudahuel y El Monte, se observa una acumulación progresiva de todos los iones durante el período crítico, tanto en el valor de concentración como en el porcentaje de aporte, que alcanza su máximo el día 18 de mayo.

En el sitio de Ñuñoa, los aportes en masa son menores que en el sitio de Pudahuel durante los tres primeros muestreos y se hacen mayores en el último día de muestreo. Este aumento regular del aporte de sales de origen secundario en la fracción fina en este sitio, implica cambios importantes en el aporte de $PM_{2.5}$ respecto de PM_{10} , ya que se produce un aumento de este parámetro desde 35 hasta 60 % como se observa en la Tabla 20, lo cual es evidencia de la importancia que pueden adquirir los procesos de formación de sales inorgánicas en determinadas condiciones atmosféricas.

La Tabla 21 y la Figura 24 resumen los resultados obtenidos para el sitio de El Monte durante el período crítico 1.

Tabla 21. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio El Monte durante el período crítico 1. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| El Monte | M1 | | M2 | | M3 | | M4 | |
|----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| | $PM_{2.5}$ | PM_{10} | $PM_{2.5}$ | PM_{10} | $PM_{2.5}$ | PM_{10} | $PM_{2.5}$ | PM_{10} |
| Amonio | 3.92 | 4.83 | 4.31 | 5.18 | 5.73 | 4.48 | 1.43 | 1.46 |
| Potasio | 0.53 | 0.63 | 0.34 | 0.47 | 0.94 | 0.64 | 0.15 | 0.16 |
| Magnesio | 0.11 | 0.28 | 0.09 | <LD | 0.07 | 0.17 | <LD | 0.08 |
| Calcio | 0.29 | 0.98 | 0.56 | 1.17 | 0.34 | 1.06 | 0.09 | 0.52 |
| Cloruro | 0.50 | 0.46 | 0.58 | 0.71 | 0.40 | 0.38 | <LD | <LD |
| Nitrato | 3.32 | 5.18 | 4.33 | 8.89 | 4.57 | 6.52 | 1.36 | 1.70 |
| Sulfato | 1.72 | 3.12 | 2.18 | 3.96 | 2.06 | 2.93 | 0.78 | 1.49 |

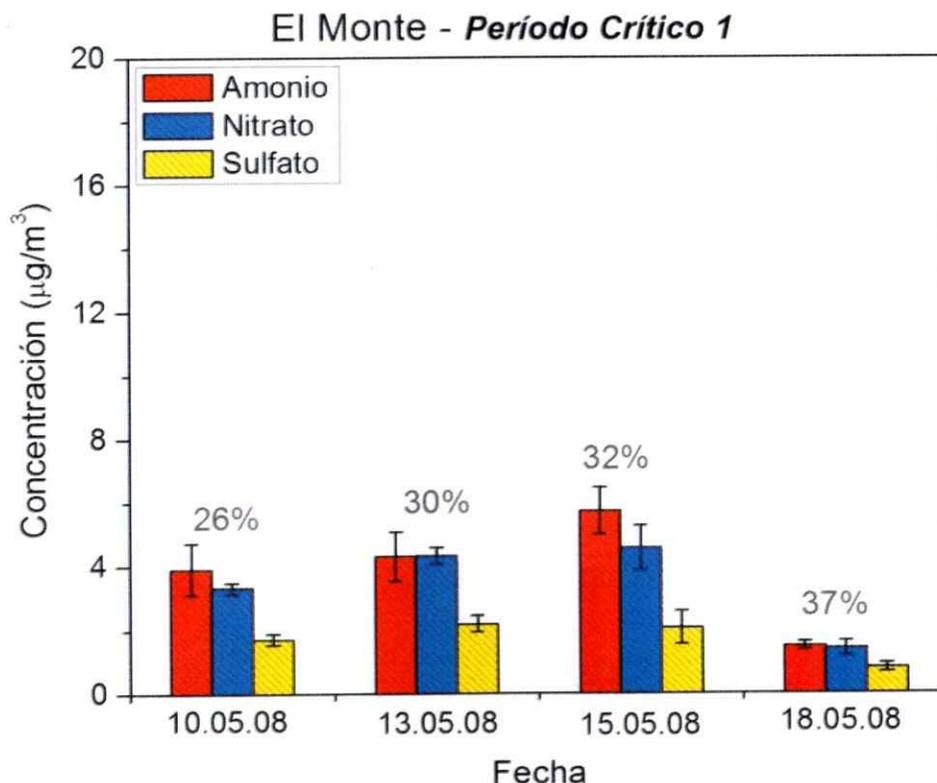


Figura 24. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de El Monte durante el período crítico 1.

En el sitio de El Monte se hace impropia la distinción entre componentes minoritarios y mayoritarios, ya que se obtienen concentraciones que solamente en algunos muestreos y fracciones del material superan los $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, como es el caso de los iones amonio y nitrato. En la fracción fina el ion más importante en este sitio es amonio, seguido por nitrato y sulfato. El resto de los iones se encuentra en general, por debajo de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones de iones son notoriamente inferiores en este sitio, sin embargo, los porcentajes de aporte en masa son similares a los encontrados en el sitio de Ñuñoa. Lo anterior, es consecuente con el carácter semi-rural del sitio, con escasos aportes de material proveniente de procesos de combustión y otras

fuentes primarias, haciendo que concentraciones menores de compuestos de origen secundario signifiquen un porcentaje de aporte en masa en el mismo orden que en el resto de los sitios.

Las condiciones atmosféricas existentes en el sitio de El Monte son distintas a las correspondientes a la superficie urbana de Santiago, pese a estar ubicado solamente 50 Km al sur-poniente de Santiago. La altitud de este sitio es de 268 m.s.n.m. y las actividades del entorno son muy diferentes a las que se desarrollan en la ciudad, por lo que es de esperar un contenido menor de material particulado en el aire. El menor contenido de iones secundarios en las partículas de este sitio se atribuye a la concentración de precursores gaseosos, como óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, los cuales se encuentran en menor concentración en El Monte respecto a los sitios urbanos analizados. Por otra parte, los patrones de circulación del viento en superficie indican que se produce una entrada de aire desde el sur-oeste durante las tardes, permitiendo la ventilación permanente de las emisiones de gases y partículas en este sitio y produciendo un menor contenido de iones secundarios en las partículas. La Figura 25 presenta una rosa de vientos obtenida con datos del mes de mayo en el sitio de El Monte y la Figura 26 muestra una rosa de vientos obtenida con datos correspondientes al período crítico 1.

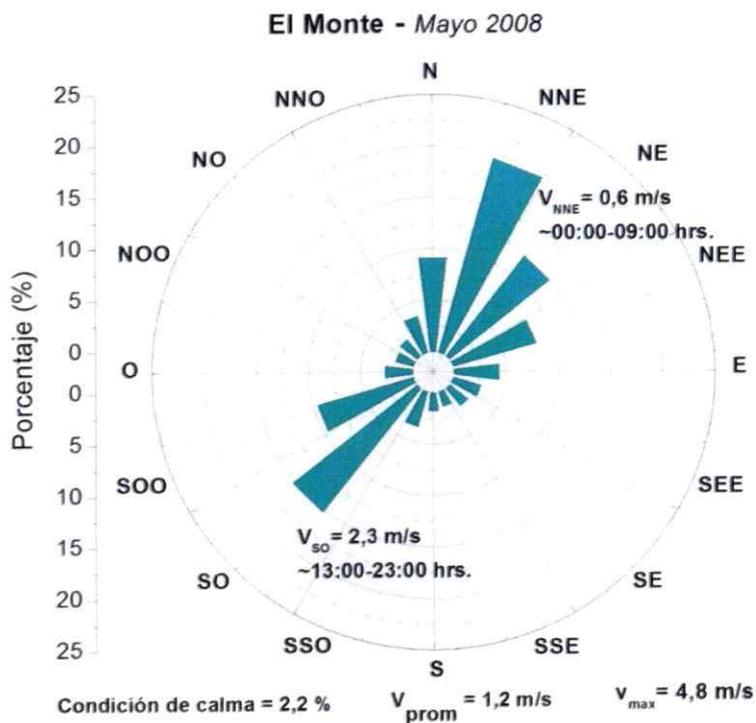


Figura 25. Rosa de vientos obtenida durante el mes de mayo en el sitio de El Monte.

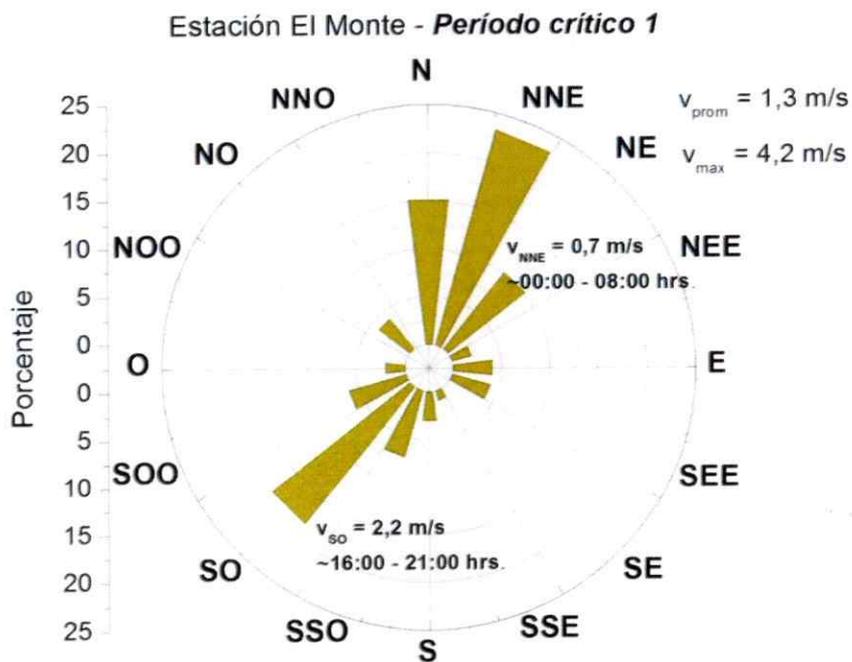


Figura 26. Rosa de vientos obtenida durante el período crítico 1 en el sitio de El Monte.

El viento predominante en este período y en general durante el mes de mayo es NNE y se produce durante la noche y madrugada, sin embargo, la magnitud de su velocidad es baja ($\sim 0,6$ m/s). Por otra parte, la velocidad promedio del viento Sur-Oeste indica que existe una entrada permanente de aire a Santiago desde esta dirección y por lo tanto la calidad de aire registrada en el sitio de El Monte representa la línea base del aire que ingresa a Santiago. En este sentido, toman gran relevancia todas las actividades que se desarrollan en este sector de la cuenca, como las quemas de biomasa muy frecuentes en zonas agrícolas y la emisión de precursores de material particulado secundario.

La Figura 27 muestra una rosa de vientos registrada durante el período crítico 1 en el sitio de Pudahuel. En este caso la dirección predominante del viento no es tan marcada como en El Monte, sin embargo, se observa un patrón de circulación de vientos NNO durante la mañana y el inicio de las tardes con velocidad del viento menor a 1 m/s, que luego en la tarde y en la noche da paso a la principal componente de viento desde el SSO, con una velocidad promedio de 1,8 m/s. Este patrón de circulación indica que la masa de aire en el sector de Pudahuel durante este período crítico se mueve principalmente desde el suroeste en las horas previas a los máximos nocturnos de concentración de partículas, haciendo poco probable el transporte de partículas desde el centro de la ciudad como suele discutirse en estos eventos, al menos a nivel de superficie. La Figura 28 muestra la velocidad de los vientos locales en Pudahuel durante este período, se pueden observar máximos de velocidad en las tardes de 2 o 3 horas de duración que alcanzan los 3 m/s. La dirección de los vientos locales es concluyente al demostrar que la brisa valle-montaña no se evidencia a nivel de superficie durante este evento de contaminación en Santiago.

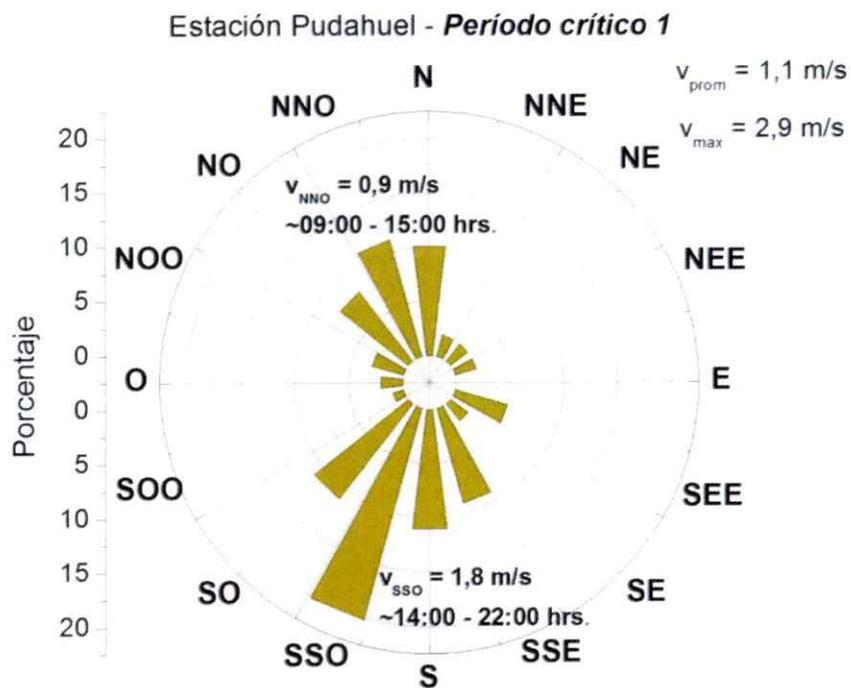


Figura 27. Rosa de vientos obtenida durante el período crítico 1 en el sitio de El Monte.

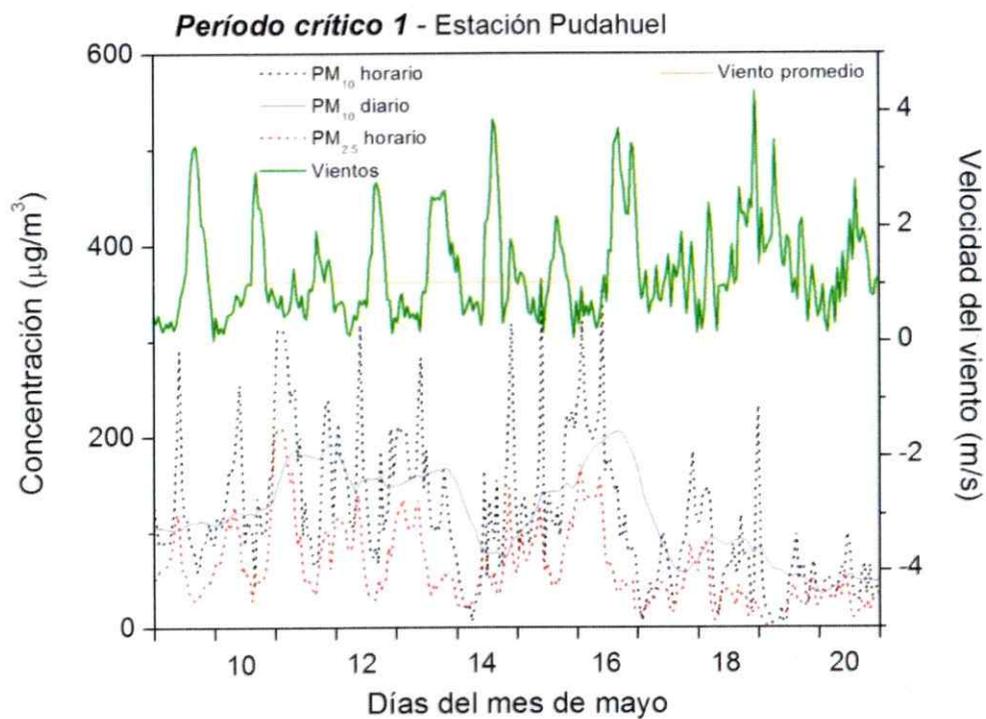


Figura 28. Velocidad del viento registrada en Pudahuel durante el período crítico 1.

La tendencia de los valores registrados para la concentración de amonio, nitrato y sulfato en el material particulado de los tres sitios durante este período crítico muestra que las condiciones propias de un evento de contaminación, favorecen la acumulación de estos compuestos en el material particulado, especialmente en sus fracciones más finas. Esto está relacionado principalmente con la ausencia de procesos de remoción de sales solubles como las precipitaciones durante las semanas previas al evento y con el aumento de las concentraciones de los precursores gaseosos de estos materiales durante el desarrollo un período crítico de varios días como el ocurrido en este caso. Las condiciones meteorológicas otoñales que acompañan estos episodios críticos de alerta ambiental se caracterizan por días soleados y noches muy frías, lo cual es un escenario favorable para los procesos fotoquímicos de oxidación de azufre y nitrógeno en la atmósfera. La humedad relativa nocturna propicia una gran reactividad en la fase acuosa del aerosol, lo cual aumenta la deposición de sales inorgánicas en la fase sólida.

La baja velocidad de los vientos locales producto de la alta estabilidad atmosférica que se produce en estos días, facilita la acumulación de precursores y productos de la formación de partículas secundarias. El transporte de material ocurre a nivel local dentro de la cuenca, promovido por un patrón de circulación regular de vientos que ingresa diariamente desde el sur-oeste y cambia con menor intensidad en las noches desde el noreste en el sitio de El Monte.

Período crítico 2

El segundo período crítico corresponde a una situación de alerta ambiental y a dos situaciones de pre-emergencia ambiental ocurridas en los días posteriores a intensas precipitaciones en toda la cuenca. Las características de este evento son diferentes al primer caso analizado en cuanto a la magnitud de las concentraciones alcanzadas y a la composición química del particulado.

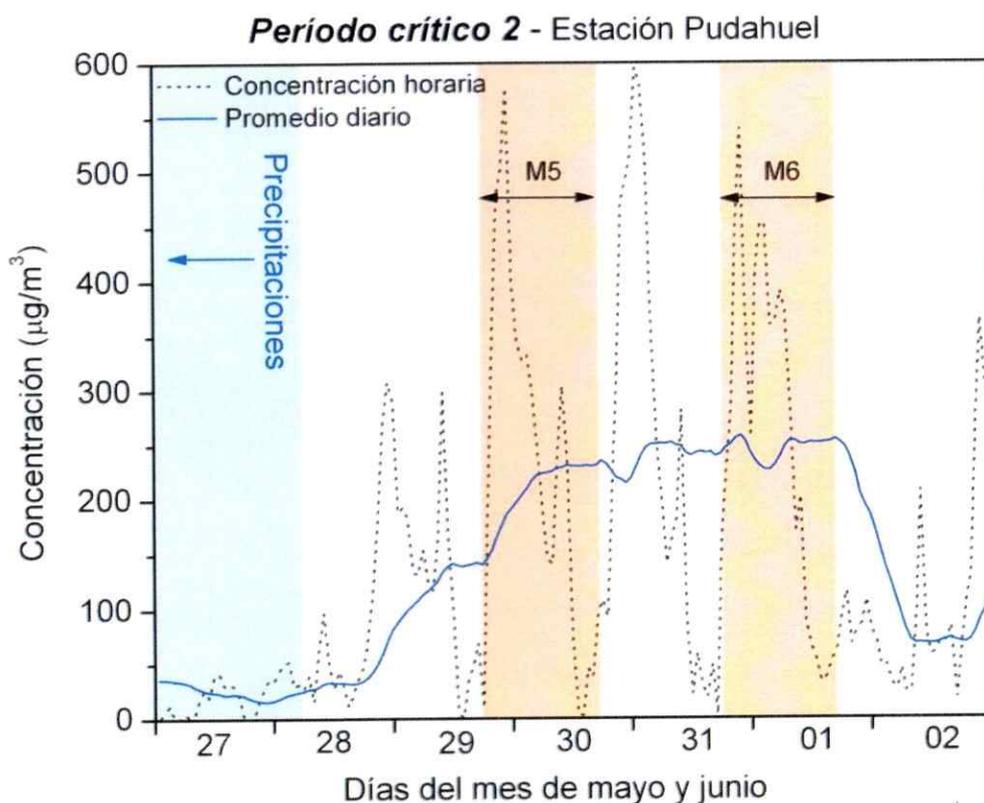


Figura 29. Segundo período crítico seleccionado para el análisis de iones solubles.

Al igual que en el período crítico 1, se colecta material particulado en ambas fracciones simultáneamente en los tres sitios para dos muestreos de alrededor de 24 horas de duración (M5 y M6). Por razones logísticas, en el sitio de Ñuñoa se realizó

el muestreo M5, por lo cual se dispone de menos información respecto a los otros sitios.

El período crítico 2 se caracteriza por tres máximos nocturnos consecutivos de similar magnitud, que se producen al día siguiente del término del frente de mal tiempo. El primero de ellos produce la superación del nivel de alerta ambiental el día 30 de mayo y los siguientes aumentan el índice de calidad de aire hasta el nivel de pre-emergencia los días 31 de mayo y 01 de junio. La Tabla 22 muestra la concentración de material particulado registrada durante este episodio de contaminación.

Tabla 22. Concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ calculadas durante el período crítico 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

| | | Muestras | |
|-------------------------|--------------|----------|-------|
| | | M5 | M6 |
| El Monte | PM_{10} | 63.7 | 64.1 |
| | $PM_{2.5}$ | 42.8 | 39.7 |
| | % $PM_{2.5}$ | 67.1 | 62.0 |
| Ñufoa | PM_{10} | 133.9 | NV |
| | $PM_{2.5}$ | 55.8 | NV |
| | % $PM_{2.5}$ | 41.7 | NV |
| Pudahuel | PM_{10} | 140.1 | 199.0 |
| | $PM_{2.5}$ | 67.0 | 109.6 |
| | % $PM_{2.5}$ | 47.8 | 55.1 |
| Pudahuel Red MACAM-2 | PM_{10} | 231.7 | 255.2 |
| | $PM_{2.5}$ | 124.0 | 140.5 |
| | % $PM_{2.5}$ | 53.5 | 55.0 |

NV = No hay valor.

En este caso se hacen más evidentes las diferencias entre los valores registrados por la red MACAM-2 y los muestreos propios en el sitio de Pudahuel. Esto se debe a la alta saturación de los filtros que se hace más importante con máximos de concentración horaria que superan los $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la fracción PM_{10} . La tendencia respecto a los aportes de partículas finas es similar respecto del primer período crítico 1, con valores más altos en el sitio de El Monte, seguido por Pudahuel y finalmente Ñuñoa con un valor de 42%.

Este período muestra cómo el paso de un sistema frontal intenso permite la remoción del material particulado entregando un breve respiro de aire no contaminado. Sin embargo, la condición puede volverse crítica a sólo dos días y una noche del término de las precipitaciones, demostrando el fuerte impacto de las emisiones de partículas y gases que hacen muy difícil mantener la condición "buena" del aire por un tiempo más prolongado.

La Tabla 23 muestra la concentración de sales solubles registrada en el sitio de Pudahuel durante este período. Los valores muestran la remoción de las especies solubles del material particulado que se produce después de una lluvia, ya que se obtienen concentraciones y porcentajes de aporte más bajos que los encontrados en el mismo sitio durante el período crítico 1. No obstante, en M6 correspondiente al tercer máximo del episodio, se registra un aumento importante de la mayoría de los iones, indicando nuevamente el efecto de acumulación de sales solubles que se produce en condiciones asociadas a eventos de contaminación.

Tabla 23. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Pudahuel durante el período crítico 2. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| Pudahuel | M5 | | M6 | |
|----------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | PM _{2.5} | PM ₁₀ | PM _{2.5} | PM ₁₀ |
| Amonio | 2.07 | 3.52 | 8.78 | 8.93 |
| Potasio | 0.41 | 0.91 | 0.87 | 1.04 |
| Magnesio | 0.25 | 0.89 | 0.10 | 0.44 |
| Calcio | 0.46 | 4.66 | 0.74 | 6.86 |
| Cloruro | 2.40 | 4.49 | 2.41 | 2.78 |
| Nitrato | 3.60 | 7.39 | 13.15 | 13.95 |
| Sulfato | 0.80 | 3.42 | 1.32 | 2.34 |

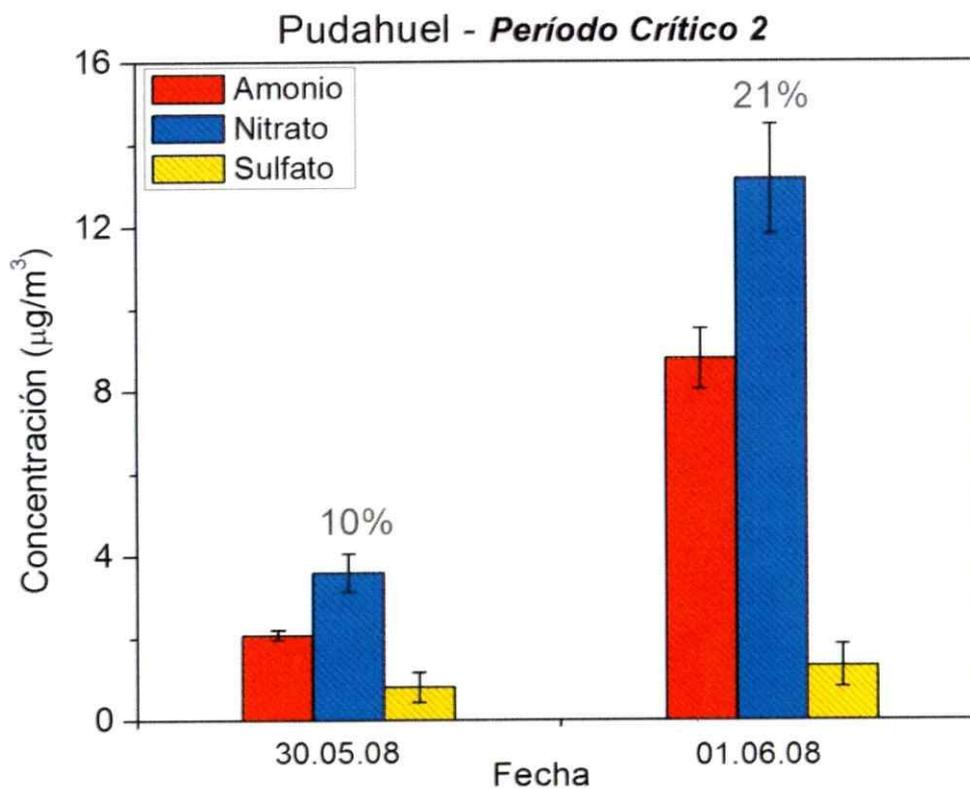


Figura 30. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Pudahuel durante el período crítico 2.

Los iones secundarios muestran la misma tendencia que el resto de los iones, con nitrato como componente mayoritario, seguido de amonio y sulfato, los cuales comienzan con un porcentaje de aporte al particulado fino del 10% en el primer máximo del día 30 de mayo y alcanzan más del 20% durante el término del episodio 2. Entre los iones minoritarios destaca la alta concentración de cloruro registrada en ambos muestreos y fracciones respecto a la que se observa en los otros sitios, el cual puede ser emitido por industrias o ser transportado desde la costa.

La Tabla 24 y la Figura 31 muestran los resultados obtenidos en el sitio de Ñuñoa.

Tabla 24. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio Ñuñoa durante el período crítico 2. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| Ñuñoa | M5 | | M6 | |
|----------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | PM _{2.5} | PM ₁₀ | PM _{2.5} | PM ₁₀ |
| Amonio | 2.09 | 3.37 | NV | NV |
| Potasio | 0.53 | 0.81 | NV | NV |
| Magnesio | 0.14 | 0.33 | NV | NV |
| Calcio | 1.33 | 6.47 | NV | NV |
| Cloruro | <LD | <LD | NV | NV |
| Nitrato | 3.85 | 8.05 | NV | NV |
| Sulfato | 0.84 | 1.54 | NV | NV |

NV = No hay Valor.

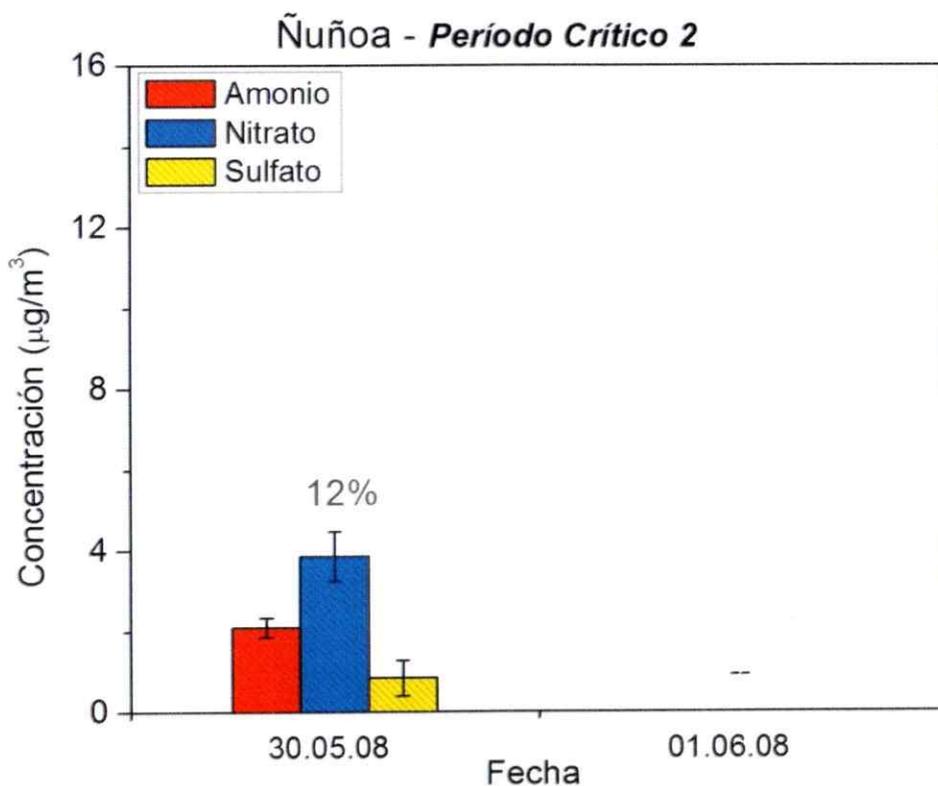


Figura 31. Iones solubles de origen secundario en el material particulado fino del sitio de Ñuñoa durante el período crítico 2.

En este sitio se obtienen concentraciones muy similares a las registradas en Pudahuel, tanto en la magnitud de las concentraciones como en los porcentajes de aporte. Esto indica que en una etapa temprana del desarrollo de episodios críticos posteriores a una lluvia no se producen diferencias significativas entre los contenidos de iones de los sitios ubicados dentro de la superficie urbana de Santiago.

En el sitio de El Monte se producen concentraciones más altas que en los otros sitios durante el muestreo M5, las cuales tienden a valores similares a las encontradas en Pudahuel durante M6. Al igual que en los demás sitios, se observan una mayor concentración de nitrato y amonio, seguido de sulfato, para dejar como minoritarios al resto de los iones solubles.

Tabla 25. Concentración de iones solubles en el material particulado del sitio El Monte durante el periodo crítico 2. Los valores están expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| El Monte | M5 | | M6 | |
|----------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | PM _{2.5} | PM ₁₀ | PM _{2.5} | PM ₁₀ |
| Amonio | 4.21 | 3.40 | 5.69 | 8.13 |
| Potasio | 0.43 | 0.53 | 0.34 | 0.55 |
| Magnesio | 0.09 | 0.27 | 0.03 | 0.17 |
| Calcio | 0.55 | <LD | 0.27 | 1.31 |
| Cloruro | 0.64 | 0.77 | 0.72 | 0.77 |
| Nitrato | 4.98 | 6.49 | 7.98 | 11.74 |
| Sulfato | 1.46 | 1.99 | 0.95 | 1.65 |

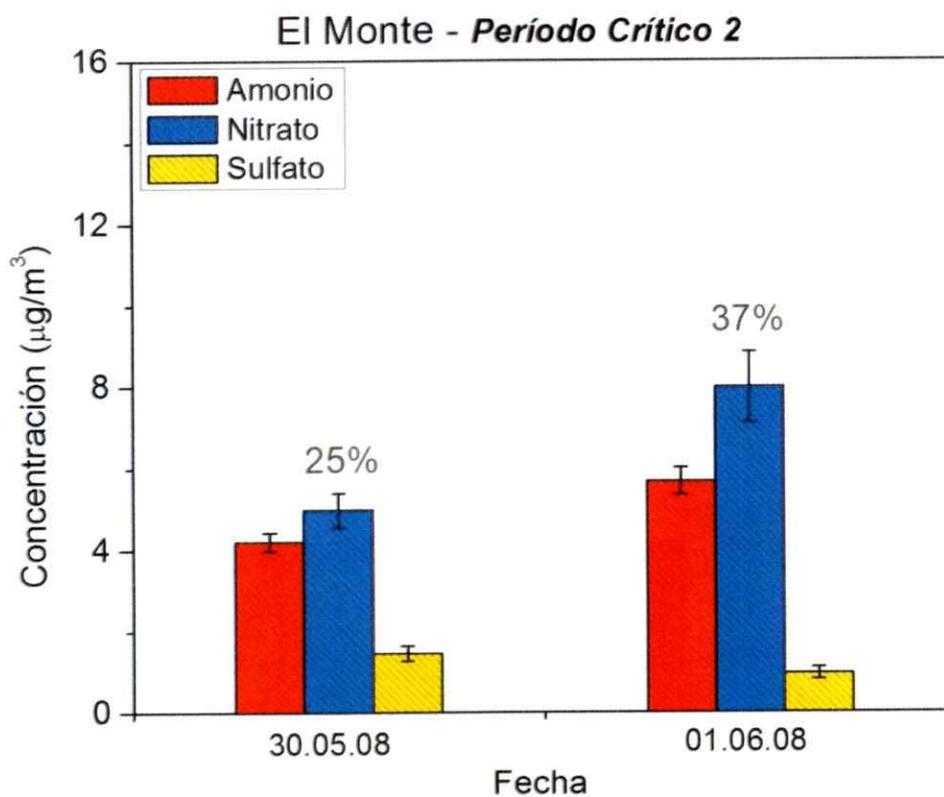


Figura 32. Iones solubles de origen secundario en el material particulado del sitio de El Monte durante el período crítico 2.

Los porcentajes de aporte en masa de los iones de origen secundario son notoriamente mayores en este sitio, lo cual se relaciona con el menor contenido total de material particulado PM_{10} y $PM_{2.5}$ encontrada en El Monte. Consecuentemente, concentraciones similares de iones secundarios implican aportes en masa mayores a los encontrados en los otros sitios.

En síntesis, durante el período crítico 2 se producen en los tres sitios concentraciones similares de los iones de origen secundario en una etapa temprana del evento, lo cual está relacionado con el efecto de "lavado" atmosférico de las partículas y especialmente de los componentes solubles de éstas. Las precipitaciones dejan a la atmósfera en una condición de línea base para la incorporación de nuevos precursores gaseosos y material particulado. La evolución posterior del episodio podría mostrar mayores diferencias entre las concentraciones registradas en los diferentes sitios como se observa durante el período crítico 1, el cual posee un historial de acumulación de sales solubles mayor.

Los aportes en masa obtenidos en el período crítico 2 para los iones secundarios en la fracción $PM_{2.5}$ son mayores en El Monte respecto de Pudahuel y Ñuñoa. Las diferencias están asociadas a cambios en el patrón de emisiones primarias que se producen entre el sitio semi-rural y los sitios urbanos, en los cuales existe una mayor proporción de material particulado proveniente de procesos de combustión y otras fuentes primarias.

El régimen de vientos que se produce en el período crítico 2 muestra diferencias importantes respecto del primer período crítico. La dirección de viento pierde la componente predominante suroeste en el sitio de El Monte, y por lo tanto ya no se evidencia el ingreso de aire hacia la ciudad que se produce en el primer período de análisis. Consecuentemente, el sitio urbano de Pudahuel no presenta una dirección

predominante del viento, sino más bien un régimen altamente estable, con ausencia de máximos diurnos de viento durante cada día previo a los máximos nocturnos que originan los episodios críticos (Figura 34). La Figura 33 muestra las rosas de vientos registradas en este período en El Monte y Pudahuel.

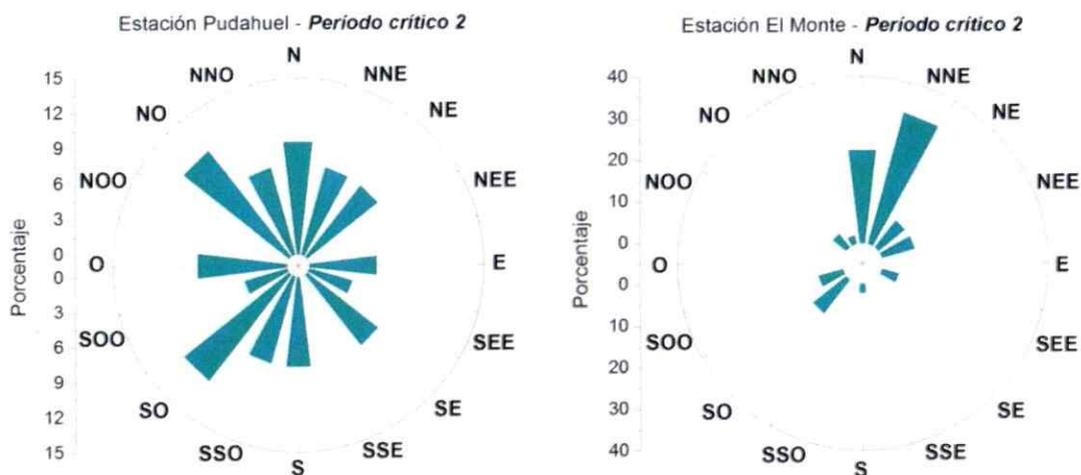


Figura 33. Rosas de vientos registradas durante el período crítico 2.

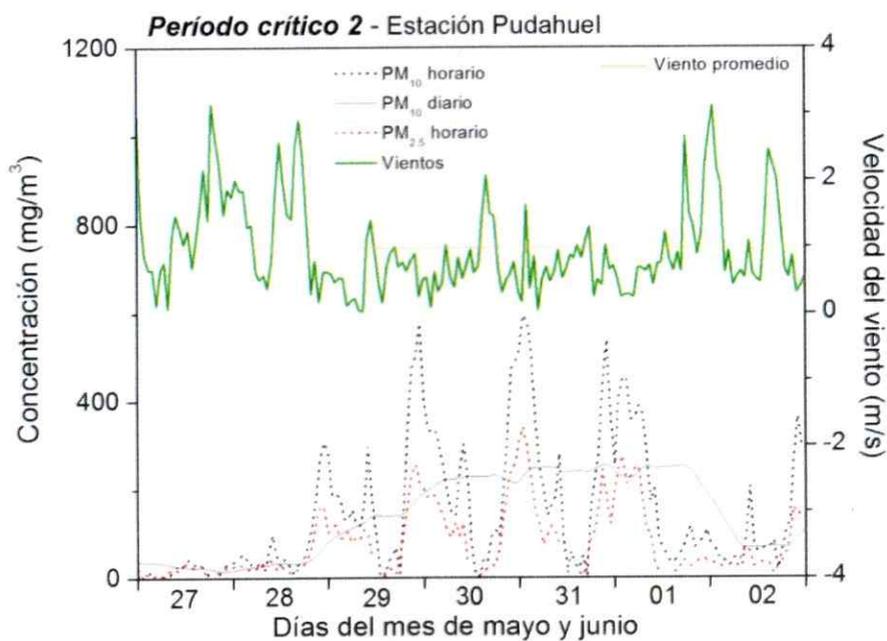


Figura 34. Velocidad del viento registrada en Pudahuel durante el período crítico 2.

Análisis de Varianza

Un análisis de varianza permite evaluar la significancia estadística de las diferencias encontradas entre la concentración de iones secundarios en los diferentes sitios, de manera de establecer si existen condiciones locales que favorecen la presencia de estas sales en el material particulado.

La Tabla 26 muestra el análisis realizado sobre los valores de concentración obtenidos para los iones de origen secundario en los tres sitios de muestreo durante el período crítico 1. La hipótesis nula es que los valores obtenidos para la concentración de cada uno de los iones en los diferentes sitios es igual. El análisis se realiza con un nivel de significancia de 0.1.

Tabla 26. ANOVA de los iones secundarios durante el período crítico 1.

ANÁLISIS DE VARIANZA AMONIO

| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F</i> |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------------|
| Entre grupos | 71.7 | 2 | 35.9 | 3.06 | 0.1 | 3.01 |
| Dentro de los grupos | 105.3 | 9 | 11.7 | | | |
| Total | 177.0 | 11 | | | | |

ANÁLISIS DE VARIANZA NITRATO

| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F</i> |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------------|
| Entre grupos | 208.3 | 2 | 104.1 | 3.50 | 0.1 | 3.01 |
| Dentro de los grupos | 267.9 | 9 | 29.8 | | | |
| Total | 476.2 | 11 | | | | |

ANÁLISIS DE VARIANZA SULFATO

| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F</i> |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------------|
| Entre grupos | 18.8 | 2 | 9.4 | 2.94 | 0.1 | 3.01 |
| Dentro de los grupos | 28.8 | 9 | 3.2 | | | |
| Total | 47.6 | 11 | | | | |

El análisis muestra que existen diferencias estadísticamente significativas entre los contenidos de amonio y nitrato en los diferentes sitios durante el primer período crítico analizado. Sulfato no muestra estas diferencias según los criterios seleccionados, aunque el valor obtenido para el estadístico está muy cercano al valor crítico. El precursor de la formación de sales de sulfato es el dióxido de azufre, el cual tiene un tiempo de residencia mayor en la atmósfera que amoníaco y óxidos de nitrógeno, por lo que es de esperar que el contenido de SO_2 sea menos variable entre los diferentes sitios produciendo diferencias poco significativas.

Las diferencias encontradas entre los diferentes sitios en el caso de amonio y nitrato pueden ser explicadas considerando las condiciones atmosféricas presentes en cada situación, en cuanto a las variables meteorológicas locales y a la presencia de los precursores gaseosos presentes en cada sitio.

Análisis de variables meteorológicas

Para el sitio de Pudahuel se obtuvo información de velocidad del viento (VV), humedad relativa (HR) y temperatura (T). Para el sitio de El Monte se registró información sobre VV, HR, T, precipitaciones (PP) y radiación solar (RS). Mientras, para el muestreo de Ñuñoa se tiene T, RS, VV y HR. Todos los datos meteorológicos se registraron a cada hora y luego fueron procesados para obtener valores representativos para cada período de muestreo completo. De este modo se obtuvo: temperatura promedio del período de muestreo (T_{prom}), temperatura mínima del período de muestreo ($T_{\text{mín}}$), humedad relativa promedio del período de muestreo (HR_{prom}), humedad relativa máxima del período de muestreo ($HR_{\text{máx}}$), velocidad del viento promedio del período de muestreo (VV_{prom}), velocidad del viento máxima del período de

muestreo ($VV_{m\acute{a}x}$), radiaci3n solar promedio de la tarde en que comienza el muestreo (RS_{prom}) y radiaci3n solar máxima de la tarde en que comienza el muestreo ($RS_{m\acute{a}x}$).

Los parámetros de radiaci3n solar se calcularon para la tarde en que comienza el muestreo dado que es en esta etapa del día donde ocurren las reacciones fotoquímicas que en la fase nocturna y durante la madrugada, dan paso a la formaci3n de sales inorgánicas de sulfato, nitrato y amonio. Todos los demás parámetros se calcularon para el periodo de muestreo.

La Tabla 27 resume los parámetros meteorol3gicos obtenidos durante los seis muestreos en cada uno de los sitios. Se indica también la concentraci3n de iones secundarios en la fracci3n $PM_{2.5}$, expresada en $\mu g/m^3$. La temperatura se expresa en grados Celsius ($^{\circ}C$), la humedad relativa en porcentaje (%), la velocidad del viento en metros por segundo (m/s) y la radiaci3n solar en watts por metro cuadrado (W/m^2).

Tabla 27. Parámetros meteorológicos registrados durante los muestreos en todos los sitios.

| Pudahuel | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻² | T _{prom} | T _{min} | T _{max} | ΔT | HR _{prom} | HR _{max} | VV _{prom} | VV _{max} | | |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Período crítico 1 | 4.8 | 9.3 | 3.1 | 12.4 | 5.1 | 22.0 | 16.8 | 70.7 | 92.6 | 1.00 | 2.96 | | |
| | 12.1 | 11.8 | 4.1 | 13.7 | 5.2 | 22.9 | 17.7 | 56.9 | 83.0 | 1.12 | 2.53 | | |
| | 12.7 | 17.4 | 4.9 | 14.2 | 6.0 | 23.7 | 17.7 | 65.2 | 89.3 | 1.06 | 2.18 | | |
| | 9.7 | 9.1 | 4.5 | 12.9 | 11.3 | 15.9 | 4.6 | 75.2 | 83.2 | 1.18 | 2.67 | | |
| Período crítico 2 | 2.1 | 3.6 | 0.8 | 8.9 | 0.9 | 17.3 | 16.4 | 62.0 | 91.3 | 0.76 | 2.07 | | |
| | 8.8 | 13.2 | 1.3 | 12.3 | 8.5 | 18.5 | 10.0 | 68.0 | 86.5 | 0.72 | 2.67 | | |
| Ñuñoa | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻² | T _{prom} | T _{min} | T _{max} | ΔT | HR _{prom} | HR _{max} | VV _{prom} | VV _{max} | RS _{prom} | RS _{max} |
| Período crítico 1 | 2.0 | 5.1 | 1.6 | NV | NV | NV | NV | NV | NV | NV | NV | NV | NV |
| | 6.6 | 7.0 | 3.5 | 15.2 | 4.9 | 24.1 | 19.2 | 46.8 | 64.0 | 1.46 | 3.20 | 123.6 | 488.0 |
| | 8.6 | 14.5 | 4.3 | 13.5 | 5.6 | 24.3 | 18.7 | 56.4 | 76.0 | 1.42 | 3.90 | 114.5 | 527.0 |
| | 12.5 | 23.8 | 8.6 | 11.7 | 9.9 | 16.9 | 6.9 | 59.5 | 70.0 | 0.95 | 1.90 | 20.6 | 180.0 |
| Período crítico 2 | 2.1 | 3.9 | 0.8 | 8.2 | 0.7 | 18.1 | 17.4 | 57.6 | 76.0 | 1.53 | 2.80 | 107.4 | 556.0 |
| | NV | NV | NV | 11.2 | 5.39 | 20 | 14.6 | 60.8 | 76 | 1.62 | 3.1 | 161.4 | 566 |
| El Monte | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻² | T _{prom} | T _{min} | T _{max} | ΔT | HR _{prom} | HR _{max} | VV _{prom} | VV _{max} | RS _{prom} | RS _{max} |
| Período crítico 1 | 3.9 | 3.3 | 1.7 | 8.6 | 0.9 | 20.2 | 19.3 | 79.3 | 100.0 | 1.23 | 4.05 | 138.0 | 582.8 |
| | 4.3 | 4.3 | 2.2 | 9.5 | -0.1 | 20.4 | 20.4 | 75.9 | 100.0 | 1.19 | 4.21 | 136.3 | 535.7 |
| | 5.7 | 4.6 | 2.1 | 10.8 | 2.6 | 22.5 | 19.8 | 76.6 | 100.0 | 1.05 | 3.05 | 128.5 | 510.1 |
| | 1.5 | 1.4 | 0.8 | 12.3 | 10.4 | 14.4 | 4.0 | 80.6 | 93.4 | 1.51 | 2.94 | 24.3 | 103.0 |
| Período crítico 2 | 4.2 | 5.0 | 1.5 | 7.2 | 0.9 | 18.2 | 17.2 | 77.1 | 100.0 | 1.05 | 2.43 | 109.2 | 507.6 |
| | 5.7 | 8.0 | 0.9 | 9.3 | 5.1 | 19.4 | 14.3 | 85.5 | 100.0 | 0.92 | 4.67 | 113.0 | 507.6 |

Un análisis descriptivo de la información meteorológica indica que en el sitio de Pudahuel la mayor concentración de iones secundarios se produce en condiciones de alta temperatura, alta amplitud térmica y alta humedad relativa (Período crítico 1, muestreo M3). Sin embargo, en el sitio de Ñuñoa los parámetros meteorológicos que acompañan la mayor concentración de iones secundarios son la temperatura, menor amplitud térmica y valores de humedad del aire relativamente más bajos. En el sitio de El Monte se obtiene un comportamiento similar al encontrado en Pudahuel, con mayor

contenido de iones asociado a alta humedad y alta temperatura. La radiación solar en El Monte está asociada a mayor aporte de sales, mientras que en Ñuñoa se obtiene un comportamiento diferente.

De las anteriores observaciones se desprende que hay otros factores, además de las variables meteorológicas, que determinan los cambios en la concentración de iones inorgánicos solubles. Además, se aprecia que los cambios en las condiciones meteorológicas no significan mecánicamente cambios en la composición inorgánica secundaria de los aerosoles.

Son muchas las variables que están involucrados en la formación de aerosoles inorgánicos solubles. En consideración con esto se ha propuesto analizar estadísticamente las variables que pueden afectar la formación de iones secundarios en el material particulado utilizando un método del análisis multivariado denominado método de componentes principales.

En la literatura se encuentran estudios que utilizan el análisis por componentes principales en la determinación de fuentes de aerosoles atmosféricos, esto a partir de información sobre la composición química elemental del material. Se ha encontrado en una zona costera de la antártica, por ejemplo, que los iones Na^+ , Cl^- y Mg^{+2} tienen fuertes correlaciones con un componente principal al que se asocia con el aerosol marino, y que los elementos Mn, Mo y Pb correlacionan con un componente principal al que se asocia con el reciclado del suelo.

El método de componentes principales busca las proyecciones (componentes principales) según las cuales quedan mejor representadas, en términos de mínimos cuadrados, el conjunto de las variables consideradas dentro de una base de datos con que se alimenta el cálculo. Los componentes principales que se obtienen son variables respuestas que representan los factores subyacentes explicativos tras el conjunto de

los datos analizados, y correlacionan fuertemente con distintas combinaciones de las variables iniciales. Generalmente, si las variables iniciales están vinculadas, el número de componentes principales (variables respuesta) es menor al número de variables iniciales.

Los dos parámetros fundamentales que se obtienen de un análisis por componentes principales son: el porcentaje de varianza explicada por cada componente principal y los coeficientes de correlación entre éstos y las variables originales. El porcentaje acumulado de varianza explicada puede ser utilizada como criterio para definir cuántos componentes principales se van a utilizar en un análisis. Generalmente se toman tantos componentes principales como sean necesarios para explicar el 90% acumulado o más de la varianza.

Por otro lado, las correlaciones de los componentes principales con cada variable son útiles para interpretar qué representa un componente principal dentro del sistema. Las interpretaciones tienen que ser juzgadas críticamente en conjunto con el conocimiento respecto al fenómeno y desde un conjunto significativo de datos que dependerá del sistema para obtener explicaciones apropiadas acerca de qué representan en un sistema.

Es conveniente realizar este análisis con la información aportado por cada sitio de manera independiente debido a que cada uno de ellos tiene distinta abundancia y diferentes fuentes de precursores de aerosoles inorgánicos secundarios y a que se observan contradicciones entre la información de concentración de iones y meteorología con que se alimenta el modelo al incluir los tres sitios.

Un ejemplo de estas contradicciones se distingue respecto a la humedad relativa, ya que los estudios de cámara indican que ésta favorece la formación de aerosoles de composición inorgánica salina soluble. Sin embargo, en el sitio El Monte

se registró los mayores niveles de humedad relativa y los menores de concentración de estas sales de entre los tres sitios. Por ende, si se utiliza la información de los tres sitios en un análisis de componentes principales, se estaría alimentando el modelo con información que apunta a que entre menor es la humedad, mayor tiene que ser la concentración de partículas. Pero esta diferencia en las concentraciones de contaminantes entre estos sitios, puede deberse en forma mayoritaria a la diferencia en la cantidad de fuentes emisoras de gases precursores que existen entre una zona urbana, como son Pudahuel y Ñuñoa, frente a una zona semi-rural, como es El Monte.

Mientras más variables se incorporan al análisis, menores son los coeficientes de correlación entre los componentes principales y las variables, por lo tanto, mayor es el número de componentes principales y más difícil es interpretar qué representa físicamente cada componente principal. Esto ocurre porque al aumentar el porcentaje de datos meteorológicos respecto al conjunto de datos del análisis, se vuelve menos clara la relación entre los componentes principales y los procesos fisicoquímicos que causan la dinámica en la concentración de iones amonio, nitrato y sulfato, dado que resultan componentes principales que dan cuenta de los fenómenos meteorológicos. Es más, si el número de variables meteorológicas es mayor que 3, es decir, mayor al número de variables de composición, los componentes principales explican fundamentalmente los fenómenos meteorológicos en sí, y no los procesos de formación de aerosoles secundarios inorgánicos.

Por el contrario, cuando se agrupa las tres variables de composición con tan solo una variable meteorológica se aprecia con claridad como ésta afecta la composición del material particulado. Esto ocurre porque en este tipo de agrupación de variables, la mayor parte del conjunto de los datos está asociado a la composición inorgánica soluble (tres variables), por ende los componentes principales que explican

la mayor parte de la varianza se pueden asociar a los procesos fisicoquímicos que causan la dinámica en la concentración de iones amonio, nitrato y sulfato, dado que la mayor variabilidad de los datos se debe a este tipo de fenómenos. No obstante lo anterior, la composición atmosférica inorgánica soluble es influida por el conjunto de las variables meteorológicas, por ende, entre menos variables meteorológicas se introducen al sistema para su análisis por método de componentes principales, éste se vuelve menos representativo.

De este modo se puede llegar al siguiente equilibrio: Cuando se incluyen tres o menos variables meteorológicas, se obtiene componentes principales más representativos de los procesos fisicoquímicos que causan la dinámica en la concentración de iones amonio, nitrato y sulfato, pero no puede realizar una interpretación conjunta de la influencia de las variables meteorológicas sobre éstos. Por otro lado, cuando se incluyen más de tres variables meteorológicas se pueden interpretar conjuntamente la influencia meteorológica sobre los procesos mencionados, sin embargo, los componentes principales son menos representativos de éstos, y se pueden atribuir a fenómenos meteorológicos, dado que correlacionan menos con las variables de concentración de iones y más con las variables meteorológicas.

La selección de los resultados más significativos para cada sitio con todas las consideraciones anteriores se presentan a continuación:

Para el sitio Pudahuel, al analizar una por una las variables meteorológicas con la información de composición por método de componentes principales, se obtiene que los componentes principales que explican en mayor grado la varianza total de los datos (más del 70%) se asocian a la temperatura promedio, a la velocidad del viento promedio y a la humedad relativa máxima, ordenados de mayor a menor. Una vez identificadas estas variables meteorológicas asociadas a los componentes principales más importantes, se analizan en conjunto. El resultado obtenido se presenta en la Tabla 28.

Tabla 28. Análisis de componentes principales de la composición inorgánica soluble del PM_{2,5} y la velocidad promedio del viento, la humedad máxima y la velocidad del viento para el sitio Pudahuel.

| | PC 1 | PC 2 | PC 3 |
|--|--------------|---------------|--------------|
| % Acum. Varianza explicada | 71,126 | 87,198 | 98,617 |
| Coefficiente de correlación entre los componentes principales y las variables iniciales | | | |
| Variable | PC 1 | PC 2 | PC 3 |
| Amonio PM2,5 | 0,957 | -0,223 | -0,149 |
| Nitrato PM2,5 | 0,748 | -0,658 | 0,040 |
| Sulfato PM2,5 | 0,925 | 0,273 | 0,241 |
| T prom | 0,952 | -0,166 | 0,141 |
| HR max | -0,642 | -0,278 | 0,714 |
| VV prom | 0,786 | 0,550 | 0,271 |

Parece contradictorio desde el conocimiento entregado por estudios de cámara, que hayan un componente principal 1 (PC 1) de correlación directa con la composición inorgánica secundaria, y a la vez con la temperatura, dado que, como se ha visto en

estos estudios, son las bajas temperaturas las que promueven la formación de micro cristales de estos iones. No obstante, es necesario considerar otros dos mecanismos que pudieran tener concordancia con la relación directa entre la temperatura y las concentraciones de iones inorgánicos secundarios. El primero es que los incrementos en la temperatura del aire se deban al aumento en la radiación solar incidente y por otro lado que una mayor temperatura puede aumentar la velocidad de muchas de las reacciones en fase gas que contribuyen a formar, o directamente forman, ácido nítrico y ácido sulfúrico, ambos precursores de aerosoles inorgánicos de nitrato y sulfato.

Además, como se sabe que la radiación solar incidente calienta el suelo y esto promueve la generación de vientos, y se encontró una correlación directa entre el PC 1 y la velocidad de los vientos promedio, se reafirmaría la suposición de que los incrementos en la temperatura son influenciados por un alto nivel de radiación en Pudahuel.

En consideración con los puntos anteriores, el PC 1 puede ser atribuible a fenómenos de formación de aerosoles secundarios influidos radiativamente. No obstante, la correlación entre la velocidad de los vientos promedio y el PC 1 podría estar asociado también a fenómenos de transporte de aerosoles.

El PC 2 podría dar cuenta de un fenómeno de dispersión que afectaría fundamentalmente a los aerosoles de nitrato, dado que se obtiene una alta correlación entre los el contenido de este ión y la velocidad de los vientos promedio. El PC 3 es posible que dé cuenta de procesos de formación de aerosoles secundarios propiciados por la humedad relativa, pero que son poco importantes dado la reducida contribución de este componente principal a la explicación de la varianza global de los datos.

Para el sitio Ñuñoa, al analizar cada variable meteorológica por separado con la información de composición por método de componentes principales, se obtiene que

los que explican en mayor grado la varianza total de los datos (más del 70%) se asocian a la temperatura mínima, a la velocidad del viento promedio y a la radiación solar máxima, respectivamente. Los parámetros de humedad relativa explican menos del 70% de la varianza. Esto se relaciona con que en el sitio de Ñuñoa se registraron las más altas temperaturas y la más abundante radiación, pero las menores humedades relativas. Así, es esperable que los procesos de formación de aerosoles inorgánicos secundarios radiativamente influenciados sean factibles, mientras que los procesos determinados por humedad sean muy minoritarios.

Tabla 29. Análisis de componentes principales de la composición inorgánica soluble del PM_{2,5} y la humedad relativa máxima, la temperatura mínima y la radiación solar máxima para el sitio Ñuñoa.

| | PC 1 | PC 2 | PC 3 |
|--|---------------|--------------|--------------|
| % Acum. Varianza explicada | 69,592 | 88,419 | 98,362 |
| Coefficiente de correlación entre los componentes principales y las variables iniciales | | | |
| Variable | PC 1 | PC 2 | PC 3 |
| Amonio PM _{2,5} | 0,997 | 0,051 | -0,024 |
| Nitrato PM _{2,5} | 0,729 | 0,590 | 0,300 |
| Sulfato PM _{2,5} | 0,993 | 0,017 | -0,087 |
| HR max | -0,383 | 0,786 | -0,484 |
| T min | 0,968 | 0,102 | 0,095 |
| RS max | -0,762 | 0,388 | 0,505 |

En este caso, se debe descartar que la relación directa entre el PC1, las concentraciones de iones inorgánicos secundarios y la temperatura se deba en a procesos favorecidos radiativamente, dado que este componente tiene, a su vez, una importante correlación negativa con la radiación solar.

No se debe perder de vista que se trabaja con un número muy reducido de observaciones experimentales y por lo tanto siempre es posible en los análisis por

componentes principales que éstos sean en realidad soluciones matemáticas que den cuenta de otros procesos, y no de los descritos.

El PC 2 y el PC 3 pueden representar procesos de formación de sales de nitrato favorecidos por la humedad y por la radiación, respectivamente, de entre los cuales serían más importantes los primeros. Esto llama la atención en consideración con que en este sitio se registraron los niveles de radiación más altos y los más bajos de humedad relativa, por lo que podría haberse esperado que los procesos de formación de aerosoles inorgánicos secundarios hubiesen estado favorecidos en primer lugar por la radiación.

Para el sitio El Monte, al analizar cada variable meteorológica por separado con la información de composición por método de componentes principales, se obtiene que los que explican en mayor grado la varianza total de los datos (más del 70%) se asocian a la velocidad promedio de los vientos, a la humedad relativa promedio y la radiación solar máxima, respectivamente.

El orden de prioridad con que explican estos factores meteorológicos la variabilidad de la composición tiene relación con que justamente en el sitio de El Monte se registraron los más altos valores de la velocidad de los vientos y humedad relativa, pero los menores valores de temperatura. Así, es esperable que los procesos de transporte y los procesos de formación de aerosoles inorgánicos secundarios influenciados por humedad sean los más factibles, mientras que los procesos determinados radiación sean minoritarios.

Tabla 30. Análisis de componentes principales de la composición inorgánica soluble del PM_{2,5} y la velocidad promedio de los vientos, humedad relativa promedio, la temperatura mínima y la radiación solar máxima para el sitio el Monte.

| | PC 1 | PC 2 | PC 3 |
|--|--------------|---------------|--------|
| % Acum. Varianza explicada | 57,734 | 86,394 | 97,388 |
| Coefficiente de correlación entre los componentes principales y las variables iniciales | | | |
| Variable | PC 1 | PC 2 | PC 3 |
| Amonio PM2,5 | 0,929 | 0,328 | -0,053 |
| Nitrato PM2,5 | 0,897 | 0,266 | 0,289 |
| Sulfato PM2,5 | 0,935 | 0,173 | -0,309 |
| VV prom | 0,842 | -0,164 | -0,481 |
| HR prom | 0,758 | -0,231 | 0,568 |
| RS max | 0,014 | 0,980 | 0,147 |
| T min | 0,466 | -0,870 | 0,111 |

El PC 1 representaría dos fenómenos, el transporte especies inorgánicas secundarias por efecto de los vientos y los procesos de formación de estas sales favorecidos por la humedad relativa.

Comparando los resultados de análisis de componentes principales encontrados entre el sitio de Ñuñoa y el sitio de El Monte, se aprecia que la humedad relativa promedio sería un factor meteorológico con mayor impacto en los procesos de formación de aerosoles inorgánicos secundarios respecto a la radiación solar. En este sentido se ve como en el sitio El Monte la humedad relativa fue la variable meteorológica fundamental para explicar los cambios en la concentración de iones inorgánicos secundarios debido a procesos de formación de estas sales, mientras que en el sitio de Ñuñoa, pese a tener bajos niveles de humedad y altos de radiación, también la humedad fue más importante.

El análisis de componentes principales sobre las condiciones meteorológicas locales de cada sitio indica que variables con buena correlación con el contenido de sales secundarias, como la temperatura o la humedad relativa son fundamentales para

que el proceso de formación tenga lugar en ciertas condiciones ambientales, sin embargo, según los resultados analizados no determinan las diferencias en el contenido de sales que pueden existir entre los diferentes sectores de la cuenca.

Capítulo 3: Determinación de Amoníaco en la ciudad de Santiago

El amoníaco es el principal gas de carácter básico presente en la atmósfera. Sus mayores impactos ambientales están asociados a la eutroficación y deterioro de la calidad de los cuerpos de agua y a la formación de material particulado secundario, a través de reacciones con ácido nítrico y sulfúrico.

Las principales fuentes de amoníaco son la descomposición de materia orgánica desde cuerpos de agua (ríos, humedales) y estiércol de ganado, la actividad industrial y el uso de fertilizantes.

La ciudad de Santiago presenta altos índices de contaminación por material particulado PM_{10} en el período de otoño e invierno, superando ampliamente los niveles establecidos en la norma chilena de calidad ambiental para partículas. La situación se vuelve aún más crítica al analizar los niveles de contaminación encontrados para el material particulado fino ($PM_{2,5}$), los cuales triplican el estándar de calidad de aire propuesto por la EPA.

El impacto de amoníaco en la formación de $PM_{2,5}$ está bien documentada en la literatura (Anderson et ál., 2003; Stockwell et ál., 2003; Walker et ál., 2004; Pavlovic et ál., 2006; Baker et ál., 2007). El proceso comienza con la incorporación de amoníaco en pequeñas gotas de agua presentes en condiciones de alta humedad relativa y baja temperatura. El ión amonio en una solución saturada iones ácidos como nitrato y sulfato, reacciona para formar sales inorgánicas que aportan significativamente a la masa de material particulado fino atmosférico (Olszyna et ál., 2005; Hu et ál., 2008).

Existen algunas mediciones de amoniaco en la ciudad de Santiago, realizadas por grupos de investigación en universidades. Por otra parte, la comisión nacional del medio ambiente (CONAMA), ha encargado inventarios de emisiones, en los cuales se encuentra que el amoniaco es emitido principalmente por fuentes areales, vale decir, quemas agrícolas, crianza de animales y emisiones biogénicas (D.S. No. 58, 2003). Sin embargo, la información con respecto a mediciones de amoniaco en el aire es escasa y carece de una sistematización enfocada al proceso de formación de aerosoles secundarios en la cuenca.

El propósito de esta sección es medir la concentración de amoniaco en la cuenca de la ciudad de Santiago durante el período de otoño e invierno. Por otra parte, se espera que los niveles de amoniaco medidos permitan estimar qué sectores de la ciudad son más favorables a los procesos de formación de aerosoles finos.

Metodología

Para medir los niveles de amoniaco se utilizaron tubos pasivos Ogawa, que han sido utilizados ampliamente para medir amoniaco y otros gases en ambientes agrícolas y en las cercanías de planteles de cerdo y ganado. Los muestreadores consisten en un tubo cilíndrico de teflón abierto por ambos lados, dentro del cual se impregna un filtro de fibra de vidrio con ácido cítrico, el que actuará reteniendo amoniaco durante el proceso de difusión del gas dentro del tubo. El flujo al interior del tubo se produce en forma pasiva (sin bomba) por un gradiente de concentración, descrito por la Ley de Fick:

$$F = - D (\Delta C / \Delta x) \quad (39)$$

Donde F es el flujo del gas dentro del muestreador, D el coeficiente de difusión del gas, ΔC la diferencia entre la concentración ambiental promedio C_A y la concentración en la superficie reactiva C_F y Δx la distancia difusional a través del muestreador. El coeficiente de difusión depende del gas en cuestión y de la temperatura.

La masa de amoníaco acumulada en el filtro es función de: el flujo F , el tiempo que permanece expuesto el filtro (t) y el área efectiva de difusión (A):

$$M = F t A = D (\Delta C / \Delta x) t A \quad (40)$$

Luego, A , D y Δx se pueden determinar de la geometría del muestreador, C_F es cero, puesto que la concentración de amoníaco en la superficie del filtro impregnado con ácido cítrico es nula. Por lo tanto, se puede determinar C_A de M y del tiempo de muestreo t :

$$C_A = \left(\frac{D A}{\Delta x} \right)^{-1} M t \quad (41)$$

La medición de gases con tubos pasivos es una técnica sencilla, de fácil manejo y bajo costo, sin embargo, para obtener resultados precisos y exactos es necesario disponer de un ambiente libre de amoníaco, tanto en el lavado de materiales, en la etapa de impregnación del muestreador y en el análisis posterior del mismo. La técnica se basa en la ley de difusión de Fick.

Preparación del muestreador

Debido a que el riesgo de contaminación en el manejo y preparación del material de muestreo es significativo, se debe realizar un lavado exhaustivo con una solución de ácido cítrico al 5%p/v y luego enjuagar con abundante agua desionizada

grado miliQ. Con el tubo Ogawa libre de amoniaco, lavado y seco, se procede a impregnar los filtros de fibra de vidrio previamente cortados con 100 mL de una solución al 2% (p/v) de ácido cítrico – 2 % (v/v) de glicerina en metanol. Una vez que el metanol se evapora, el filtro con ácido cítrico y glicerina se introduce dentro del tubo pasivo junto con los demás componentes (rejillas, anillos y tapa difusora). Finalmente, el muestreador ensamblado se sella con parafilm hasta el momento del muestreo.

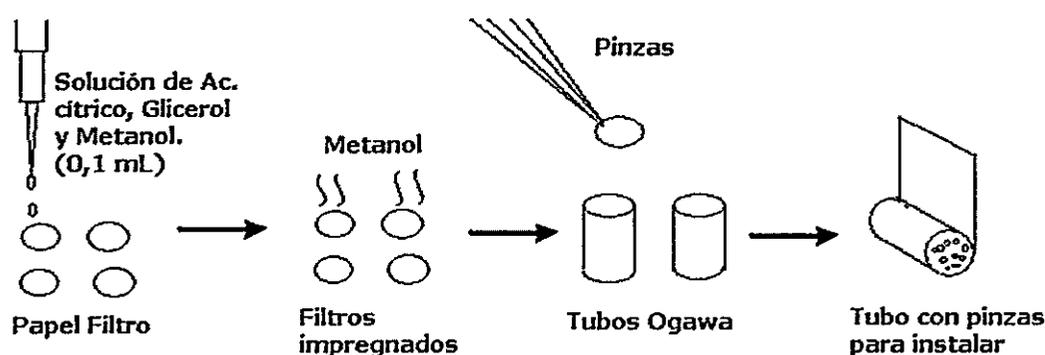


Figura 35. Impregnación del filtro con reactivo previo a cada campaña de muestreo.

Muestreo

El muestreo se realizó instalando los tubos pasivos en diferentes sectores de la ciudad de Santiago, dando énfasis al sector poniente donde se producen los mayores problemas de contaminación por material particulado.

Los muestreadores se deben ubicar en lugares despejados y libres de cualquier obstáculo que impida el ingreso de aire representativo del sector hacia el captador. También deben estar provistos de una cubierta para evitar que el agua proveniente de las precipitaciones interfiera en los resultados.

La Figura 36 muestra la ubicación de los sitios de muestreo, en la mayoría de los cuales se realizaron tres campañas durante mayo, junio y julio. El tiempo de muestreo está determinado por la acumulación de amoníaco en el filtro que permita medir su contenido de modo confiable, por esto se debe considerar la cantidad de amoníaco presente en el ambiente. De acuerdo a los niveles de concentración medidos en Santiago en estudios preliminares realizados durante el año 2007, se utilizaron tiempos de muestreo de dos, cuatro y cinco semanas.

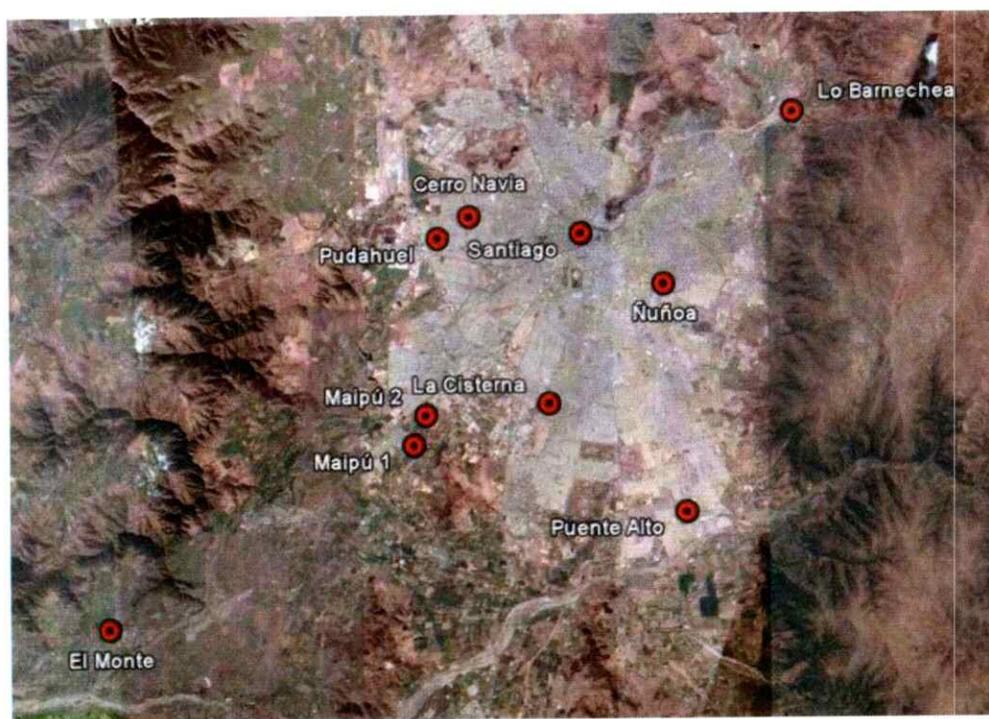


Figura 36. Ubicación de los sitios de muestreo.

Análisis

Al término de cada campaña, se retiran los tubos de los sitios de muestreo, se sellan con parafilm y se guardan en recipientes herméticos. En el laboratorio, se retira el filtro impregnado con reactivo del interior de cada tubo y se agregan 10 ml de agua desionizada, se agita y se sonica (sonics) durante 5 minutos. De este modo se extrae

el amoníaco retenido en los filtros como ión amonio. El extracto resultante se filtra para eliminar restos de fibra que se desprenden en la etapa anterior y luego se agregan 400 μ l de fenol al 11% p/v, 400 μ l de nitroprusida de sodio al 0,5% y 1 ml de solución oxidante. La solución oxidante se prepara en el momento del análisis mezclando hipoclorito de sodio comercial al 5 % con solución de citrato de sodio en medio alcalino, en una razón 1:4. La solución de citrato en medio alcalino se prepara disolviendo 100 g. citrato de sodio y 5 g. de hidróxido de sodio en 500 ml de agua desionizada. (Solórzano L., [198-]).

Posteriormente la mezcla se agita y se deja por 24 horas hasta la formación de un complejo de color azul intenso (indofenol). La cantidad de cromóforo presente en el extracto es una medida de la concentración de ión amonio, la cual se determina midiendo absorbancia a 640 nm en un espectrofotómetro.

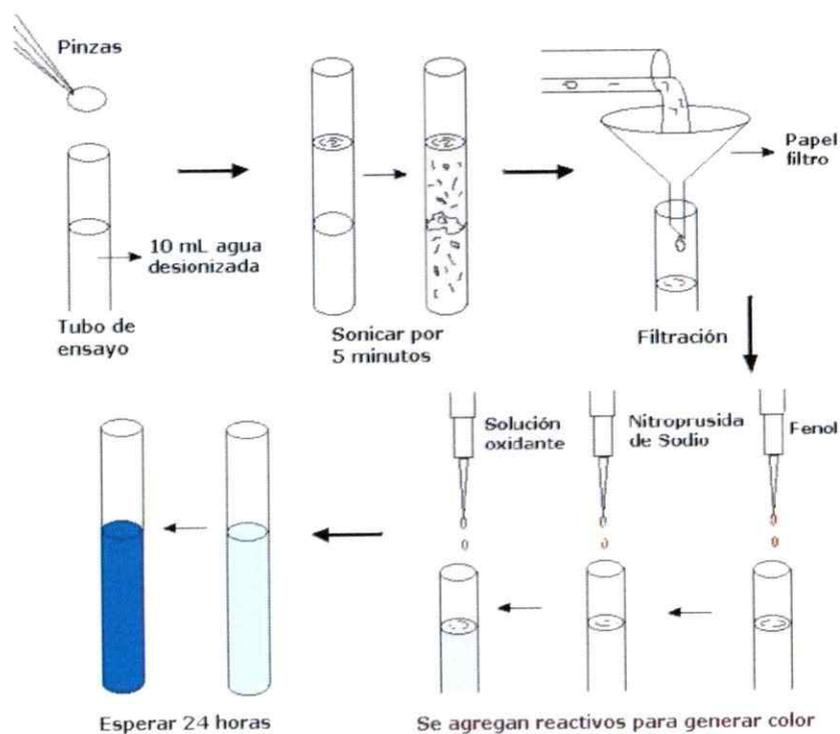


Figura 37. Análisis de los filtros impregnados posterior a cada muestreo.

Resultados

Validación de la técnica

Para la obtención de resultados de buena calidad analítica, es decir, representativos, precisos y exactos, se realizó una etapa de validación y optimización del muestreo y el análisis de los filtros. El rango lineal de la curva de calibración es de 0.1-1.7 ppm. La Figura 38 presenta la curva de Calibración utilizada en el análisis de los resultados, la cual se obtiene preparando soluciones de amonio a partir de un estándar de 1000 ppm.

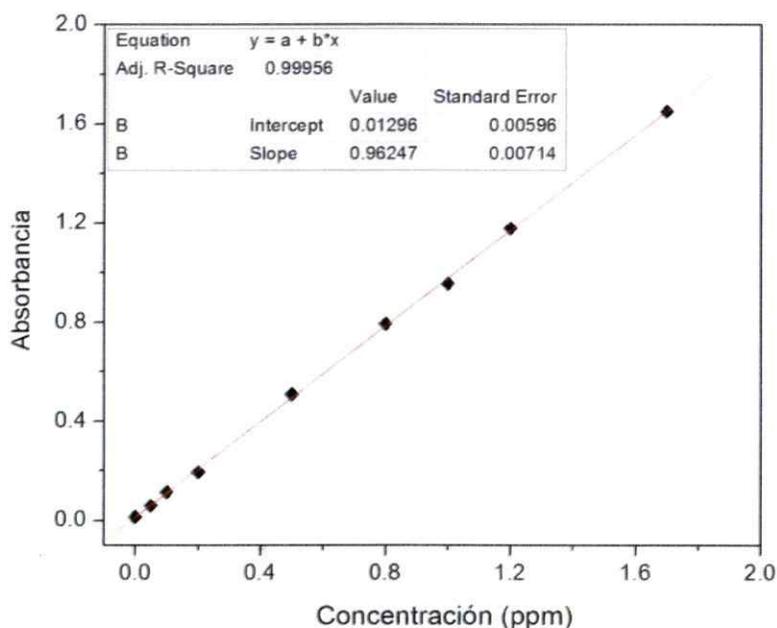


Figura 38. Curva de calibración de ion amonio.

Los tiempos de muestreo y los volúmenes de extracción se deben ajustar al rango lineal de ésta curva. Según los niveles de concentración de amoníaco encontrados en Santiago, para un volumen de extracción de 10 ml, los tiempos de muestreo pueden variar entre dos semanas y un mes. Los tiempos de muestreo de

menor duración exigen la preparación de extractos de menor volumen y los de mayor duración requieren la dilución de los extractos previo a la medición de la absorbancia.

Para evaluar el porcentaje recuperación en la etapa de extracción y filtración se agrega un estándar de amonio en un filtro impregnado con reactivo y se prepararan los extractos utilizando dos medios de filtración, una con filtros de papel según la Figura 37 y otra con filtros de jeringa usando membranas de policarbonato. La concentración teórica en cada extracto es de 1 ppm.

Tabla 31. Porcentaje de recuperación en la preparación de extractos.

| <i>Filtro de Papel</i> | | <i>Filtro de policarbonato</i> | |
|----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| <i>Código Filtro</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Código Filtro</i> | <i>Absorbancia</i> |
| R-01 | 0.856 | R-05 | 0.943 |
| R-02 | 0.798 | R-06 | 0.912 |
| R-03 | 0.758 | R-07 | 0.898 |
| R-04 | 0.871 | R-08 | 0.965 |
| <i>Promedio</i> | 0.821 | <i>Promedio</i> | 0.930 |
| <i>Desviación estándar</i> | 0.052 | <i>Desviación estándar</i> | 0.030 |
| <i>Concentración (ppm)</i> | 0.839 | <i>Concentración (ppm)</i> | 0.952 |
| <i>%recuperación</i> | 83.9 | <i>%recuperación</i> | 95.2 |
| <i>Error (ppm)</i> | 0.041 | <i>Error (ppm)</i> | 0.018 |
| <i>% error</i> | 4.9 | <i>% error</i> | 1.9 |

La recuperación es mayor utilizando los filtros de policarbonato. Los filtros de papel son de 125 mm, por lo que absorben extracto (~1 ml) y retienen amonio durante la filtración. En los filtros de policarbonato este efecto es menor, ya que son filtros de sólo 13 mm. La utilización del embudo como medio de filtración puede significar alguna

fuente de error, por lo que el medio seleccionado para realizar la preparación de los extractos es la membrana de policarbonato de 0,45 mm.

La precisión del método se determina calculando la proximidad de valores obtenidos por muestreos y mediciones sucesivas de series de 10 tubos pasivos. Los tubos se instalan en el campus Juan Gómez Millas (JGM) en las mismas condiciones, utilizando un tiempo de muestreo de 5 semanas en el período de invierno. La Tabla 32 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 32. Muestreo de validación Campus JGM.

| <i>Filtro de Papel</i> | | <i>Filtro de policarbonato</i> | |
|----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| <i>Código Filtro</i> | <i>Absorbancia</i> | <i>Código Filtro</i> | <i>Absorbancia</i> |
| V-01 | 0.575 | V-11 | 0.6345 |
| V-02 | 0.578 | V-12 | 0.7145 |
| V-03 | 0.492 | V-13 | 0.6365 |
| V-04 | 0.559 | V-14 | 0.6205 |
| V-05 | 0.518 | V-15 | 0.6735 |
| V-06 | 0.439 | V-16 | 0.6405 |
| V-07 | 0.565 | V-17 | 0.6595 |
| V-08 | 0.514 | V-18 | 0.5985 |
| V-09 | 0.462 | V-19 | 0.6055 |
| V-10 | 0.472 | V-20 | 0.6795 |
| <i>Promedio</i> | 0.517 | <i>Promedio</i> | 0.646 |
| <i>Desviación estándar</i> | 0.050 | <i>Desviación estándar</i> | 0.036 |
| <i>Concentración (ppm)</i> | 0.524 | <i>Concentración (ppm)</i> | 0.658 |
| <i>Error (ppm)</i> | 0.039 | <i>Error (ppm)</i> | 0.024 |
| <i>% error</i> | 7.4 | <i>% error</i> | 3.6 |

El porcentaje de error es menor utilizando la membrana de policarbonato como medio de filtración. Con el filtro de papel, se obtiene una concentración 20% menor, lo cual también es evidencia de la retención de amonio que se produce con este filtro. Según este criterio, es más conveniente el uso del policarbonato como medio de filtración de los extractos.

Niveles encontrados en Santiago

Las campañas de muestreo se realizaron durante el período de otoño-invierno del año 2008 en las fechas que se detallan a continuación:

Tabla 33. Períodos de muestreo otoño-invierno 2008.

| Campaña | Fecha muestreo | |
|---------|----------------|-------------|
| | Inicio | Término |
| 1 | 25 de abril | 27 de Mayo |
| 2 | 11 de Junio | 26 de Junio |
| 3 | 27 de Junio | 31 de Julio |

La primera campaña es propia de condiciones otoñales, con cielos parcialmente despejados, ausencia de lluvias y diferencias de temperaturas muy marcadas entre el día y la noche. La segunda campaña de muestreo presenta condiciones más invernales en cuanto a la cobertura nubosa, presencia de lluvias y temperaturas mínimas más bajas. Estos dos períodos representan los meses más críticos en cuanto a la presencia de situaciones de emergencia ambiental por los niveles de material particulado PM_{10} , ya que en estos meses se concentra la totalidad de las alertas y pre-emergencias registradas durante el año 2008. La tercera y última campaña registrada es característica de la estación de invierno en el clima mediterráneo como el de

Santiago, con escasos días con cielo despejado, noches muy frías y abundantes frentes de mal tiempo, con la consecuente disminución de los niveles de concentración registrados para material particulado.

La Tabla 34 resume los niveles de concentración medidos en la ciudad de Santiago para las tres campañas de muestreo mostradas arriba.

Tabla 34. Niveles de concentración de amoníaco en la ciudad de Santiago ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

| Código | Sitio | Campaña 1 | Campaña 2 | Campaña 3 |
|--------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | Pudahuel | 22.1 \pm 0.9 | 17.5 \pm 0.9 | 19.9 \pm 0.1 |
| 2 | Cerro Navía | - | 17.4 \pm 0.5 | 17.2 \pm 0.1 |
| 3 | Maipú 1 | 17.0 \pm 1.2 | 16.3 \pm 1.3 | 14.0 \pm 0.3 |
| 4 | Maipú 2 | 20.6 \pm 0.7 | 14.8 \pm 1.0 | 19.3 \pm 0.7 |
| 5 | La Cisterna | 15.8 \pm 0.6 | 17.9 \pm 2.1 | 18.1 \pm 0.3 |
| 6 | Santiago centro | 13.9 \pm 1.1 | 15.0 \pm 1.5 | 13.6 \pm 0.8 |
| 7 | Ñuñoa | 11.3 \pm 0.9 | 12.4 \pm 1.4 | 14.5 \pm 0.1 |
| 8 | Puente Alto | 11.7 \pm 0.2 | 10.7 \pm 1.7 | 12.8 \pm 1.0 |
| 9 | Lo Barnechea | 6.2 \pm 0.8 | 9.2 \pm 1.4 | - |
| 10 | El Monte | - | - | 12.9 \pm 0.2 |

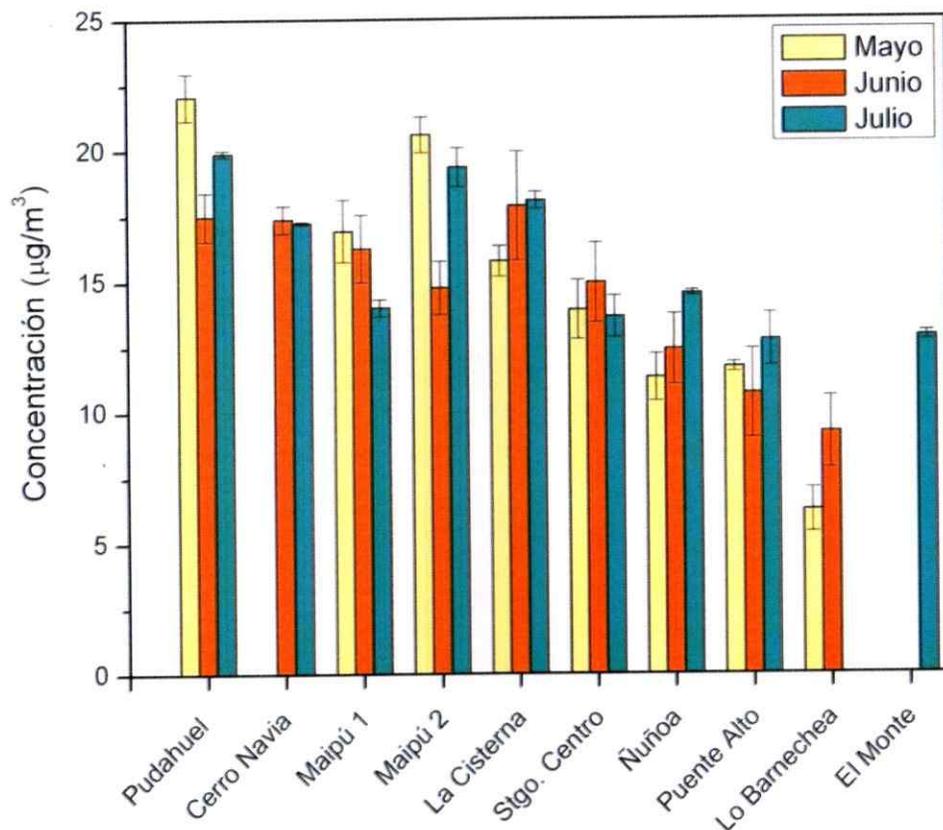


Figura 39. Niveles de amoníaco en Santiago, período otoño-invierno del año 2008.

La campaña realizada en mayo muestra valores que van desde $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Lo Barnechea hasta más de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los sitios Pudahuel y Maipú 2. En este período se producen las mayores diferencias entre los diferentes sitios con un valor promedio de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y una desviación estándar de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La tercera campaña en Julio muestra una tendencia similar a la primera, con valores máximos cercanos a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nuevamente en Pudahuel y Maipú 2. La campaña de Junio indica valores máximos sobre $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los sitios de Pudahuel, Cerro Navia y La Cisterna. Las Campañas 2

y 3 presentan valores promedios cercanos a la primera campaña pero con diferencias entre los sitios menos acentuadas (desviación estándar = $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En términos generales se obtienen valores más altos en los sitios del sector poniente del área urbana de Santiago, mientras en los sectores centro y oriente se obtienen los valores bajos, con un valor crítico entre ambos grupos de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los resultados muestran que las concentraciones más altas de amoniaco se dan en las comunas del sector poniente, indicando el impacto de la presencia de fuentes locales y/o regionales como el río Mapocho, el humedal de Batuco y las plantas de tratamiento de aguas servidas. Es importante destacar que los valores que entregan los captadores pasivos son concentraciones promedio de un período de muestreo relativamente largo (~1 mes), por lo que los procesos más dinámicos como el transporte o algunos episodios de alta o baja emisión de amoniaco que pudieron ocurrir en los sitios durante las campañas no están al alcance de los resultados.

Con la finalidad de evaluar la significancia de las diferencias encontradas en los niveles de concentración de amoniaco medidos en Santiago, se realizó un análisis de varianza de un factor sobre los resultados de todo el período de muestreo. El análisis incluye cada valor obtenido en las replicas realizadas en los sitios, de manera de determinar si las diferencias encontradas se deben efectivamente al efecto de las fuentes locales de la ciudad o a errores analíticos. Los resultados de cada sitio en las tres campañas realizadas durante el año 2008 se resumen en la Tabla 35, que corresponde a la información de entrada del análisis de varianzas.

Tabla 35. Detalle de resultados obtenidos en las campañas de muestreo periodo 2008.

| | Pudahuel | Cerro Navia | Maipú 1 | Maipú 2 | La Cisterna | Stgo. Centro | Puente Alto | Ñuñoa | Lo Barnechea | El Monte |
|-----------|----------|-------------|---------|---------|-------------|--------------|-------------|-------|--------------|----------|
| Campaña 1 | 22.9 | | 17.8 | 20.1 | 15.3 | 14.7 | 11.6 | 10.7 | 6.8 | |
| | 22.2 | | 16.1 | 21.1 | 16.2 | 13.1 | 11.8 | 12.0 | 5.6 | |
| | 21.1 | | | | | | | | | |
| Campaña 2 | 18.6 | 17.0 | 15.4 | 14.0 | 19.3 | 16.7 | 11.9 | 13.4 | 8.2 | |
| | 17.1 | 17.8 | 17.2 | 15.5 | 16.4 | 14.0 | 9.5 | 11.4 | 10.2 | |
| | 16.9 | | | | | 14.2 | | | | |
| Campaña 3 | 20.0 | 17.3 | 14.2 | 19.9 | 18.3 | 12.9 | 12.0 | 14.5 | | 13.0 |
| | 19.9 | 17.2 | 13.8 | 18.8 | 17.9 | 13.6 | 13.5 | 14.6 | | 12.8 |
| | 19.8 | | | | | 14.8 | | | | |
| | | | | | 13.2 | | | | | |

La hipótesis nula es que los valores obtenidos para la concentración de amoniaco en los diferentes sitios son iguales. El análisis se realiza primero con un nivel de significancia de 0.05 y luego para un nivel de 0.01.

Tabla 36. Análisis de varianza de un factor para todo el período de muestreo.

| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F (0.05)</i> | <i>Valor crítico para F (0.01)</i> |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Entre grupos | 644.9 | 9.0 | 71.7 | 24.1 | 6.2E-15 | 2.1 | 2.8 |
| Dentro de los grupos | 142.5 | 48.0 | 3.0 | | | | |
| Total | 787.4 | 57.0 | | | | | |

Dado que el valor obtenido para el estadístico F es mucho mayor que los valores críticos de F en ambos niveles de significancia, se rechaza la hipótesis de nulidad y se acepta que hay diferencias significativas entre las concentraciones de

amoniaco medidas en las diferentes comunas de Santiago. Según el análisis descriptivo de los resultados se encontró que las comunas del sector poniente de Santiago presentan, en general, concentraciones mayores a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras las del sector oriente muestran resultados menores a este valor crítico. Un análisis de varianza se puede aplicar también con este criterio agrupando esta vez los resultados por sector de la ciudad. En el primer grupo se incluyen las comunas correspondientes al sector más impactado por las fuentes locales de amoniaco como el río y el humedal: Pudahuel, Cerro Navia, Maipú y La Cisterna. El segundo grupo comprende las comunas del sector centro y oriente de la ciudad: Santiago Centro, Ñuñoa, Puente Alto y Lo Barnechea. El sitio ubicado en la comuna de El Monte queda fuera de este análisis puesto que se encuentra muy alejado de las dos categorías establecidas.

Tabla 37. ANOVA para los resultados agrupados en sectores poniente y oriente.

| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F (0.05)</i> | <i>Valor crítico para F (0.01)</i> |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Entre grupos | 450.2 | 1.0 | 450.2 | 74.7 | 9.1E-12 | 4.0 | 7.1 |
| Dentro de los grupos | 325.3 | 54.0 | 6.0 | | | | |
| Total | 775.5 | 55.0 | | | | | |

Al agrupar la información obtenida por sectores de la ciudad se obtiene un valor para F de 74.7, muy superior a los valores críticos para F, lo cual confirma las diferencias estadísticas encontradas para la concentración de amoniaco en sectores mas impactados por fuentes locales.

Capítulo 4: Análisis morfológico y químico elemental del material particulado

En los últimos años, la microscopía electrónica de barrido (MEB) se ha transformado en una herramienta muy útil para estudiar el material particulado atmosférico. La relación entre los efectos de las partículas en la salud y sus características físicas y morfológicas es ampliamente aceptada, por lo que la aplicación de la técnica en estudios de calidad de aire referidos al material particulado adquiere gran relevancia. La incorporación de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X a través de una micro-sonda (EDX) permite analizar la composición elemental de partículas individuales desde la imagen entregada por el microscopio, lo que puede potencialmente revelar información acerca del origen del material particulado y asociarlo con sus características morfológicas.

Se analizan muestras de material particulado PM_{10} en sus fracciones fina ($PM_{2.5}$) y gruesa ($PM_{2.5-10}$). Del total de muestras disponibles de las campañas realizadas durante el año 2007 y 2008, se seleccionaron filtros correspondientes a episodios críticos de contaminación, que corresponden a las situaciones de mayor interés desde la perspectiva de la salud pública. Se analizaron imágenes correspondientes a 8 muestras de particulado respirable en sus fracciones fina ($PM_{2.5}$) y gruesa ($PM_{2.5-10}$) colectadas en la estación Pudahuel. Además se analizaron también 2 muestras de colectadas en la estación El Monte.

En esta sección se busca encontrar patrones morfológicos característicos del material particulado de la ciudad de Santiago y asociar éstos a la composición química elemental del material, con el fin de identificar el posible origen de las partículas, ya sea de tipo antropogénico primario, geológico, secundario, etc.

Metodología

El equipo utilizado para analizar las muestras es un microscopio marca JEOL JSM-5900LV. El análisis consiste en irradiar el material con un haz de electrones de alta energía (~15kV), que produce la imagen y además genera los rayos X característicos de los elementos que componen la muestra. Los rayos X son detectados con una micro-sonda que permite seleccionar partículas específicas de cada imagen con lo que se obtiene un espectro característico de la zona seleccionada. Las muestras de material particulado fueron colectadas en filtros de teflón y policarbonato.

Las muestras deben resistir el impacto del haz de electrones y además ser conductores de corriente, lo que permite generar imágenes con mucha amplificación evitando el exceso de carga eléctrica en los filtros y asegurando un buen análisis espectroscópico. Para asegurar esta propiedad, se hace necesario incorporar una película de oro en la superficie de cada filtro, evitando así el colapso del material al ser irradiado con tan alta energía. Las primeras etapas del procedimiento consisten en cortar un círculo de 1 cm² desde cada filtro y pegarlo en un porta muestras metálico con un adhesivo a base de carbono. El porta muestras se introduce en una cámara de vacío que produce un baño de iones de oro, con lo que las muestras de material particulado quedan metalizadas, asegurando una buena conductividad eléctrica y una

matriz lo suficientemente rígida para resistir el impacto del haz de electrones. La Figura 40 muestra algunas fotografías de ésta etapa del procedimiento.

Una vez metalizadas las muestras, éstas se pueden introducir en la cámara de vacío del microscopio, en donde permanecen durante el tiempo que tarden los análisis. Este tiempo es muy variable, ya que depende del tipo de muestra y también de la prolijidad del investigador para cubrir un área determinada de la muestra, lo cual debe compensarse con el tiempo disponible para ocupar el equipo, que requiere de un operador experimentado y de costos de mantención y operación relativamente altos.



Figura 40. Preparación de las muestras para ser vistas al microscopio.

En un caso extremo, se podrían dedicar varios días al análisis de una sola muestra, ya que a pesar de tratarse solamente de 1 cm^2 de muestra, la amplificación permite observar un buen nivel de detalles en un área de unos $4000 \mu\text{m}^2$, por lo que pretender observar toda la superficie de un filtro puede significar varias semanas de

trabajo. Más aún, considerando que el equipo permite realizar análisis espectroscópicos sobre algunas partículas de interés, se debe asumir un tiempo de análisis todavía mayor. Los puntos anteriores hacen necesario tomar algunos criterios que permitan compatibilizar el tiempo disponible en el equipo con la aspiración de observar la mayor superficie posible de cada muestra. El criterio más importante consiste en dividir cada muestra en cinco cuadrantes, central, superior derecho, superior izquierdo, inferior derecho e inferior izquierdo, con lo que el observador se asegura de cubrir un área amplia del material y además permite evaluar la homogeneidad de la muestra. Con la imagen de uno de los cuadrantes, se debe seleccionar un campo de interés según las características morfológicas del material presente y se escoge una amplificación que permita identificar forma, aspecto y/o textura de las partículas. Luego, desde la imagen ampliada de un campo de interés se realizan análisis espectroscópicos de algunas partículas representativas de la muestra y que presenten características morfológicas distinguibles.

La Tabla 38 muestra los filtros seleccionados para el análisis morfológico e información referente a los muestreos.

Tabla 38. Información de los filtros seleccionados para el análisis.

| Código Filtro | Tipo de filtro | Fecha muestreo (dd.mm.aa hh:mm inicio / término) | Tipo de Episodio |
|---------------|----------------|---|------------------|
| Pu-03 (8) | Policarbonato | 08.05.2007 10:30 / 10.05.2007 17:00 | Alerta |
| Pu-03 (0,4) | Policarbonato | | |
| Pu-08 (8) | Policarbonato | 22.05.2007 8:15 / 25.05.2007 8:25 | Pre-emergencia |
| Pu-08 (0,4) | Teflón | | |
| P-09-F | Teflón | 15.05.2008 18:45 / 16.05.2008 18:25 | Alerta |
| P-10-G | Teflón | | |
| EMT-09 A | Teflón | 15.05.2008 18:55 / 16.05.2008 18:00 | Alerta |
| EMT-10 B | Teflón | | |
| P-17-F | Teflón | 30.05.2008 17:00 / 31.05.2008 17:00 | Pre-emergencia |
| P-18-G | Teflón | | |
| P-21-F | Teflón | 01.06.2008 16:55 / 02.06.2008 18:15 | -- |
| P-22-G | Teflón | | |

Del total de muestras, se seleccionaron cuatro filtros de la campaña del año 2007 correspondientes a un episodio de alerta y a uno de pre-emergencia ambiental ocurridos solamente en la estación Pudahuel. Estas muestras fueron colectadas con equipos SFU y con filtros de policarbonato, a excepción de la fracción fina del muestreo del 22 de mayo del año 2007. Los tiempos de muestreo de estos filtros son más extensos que los realizados en los muestreos posteriores (entre 48 y 72 horas), dado que se trata de la primera de las dos campañas realizadas, en donde las condiciones más apropiadas para los muestreos aun no estaban claramente establecidas. Los filtros de Policarbonato utilizados al inicio de la campaña del año 2007 son muy buenos para observar en el microscopio, ya que por tratarse de una membrana y no de un

entramado de fibras como el teflón, provee una superficie plana y lisa sobre la cual es posible distinguir con mayor claridad las partículas en el filtro.

Los períodos seleccionados del año 2008 incluyen a una alerta y a una pre-emergencia ambiental. En el primer episodio de alerta ambiental, se analizan filtros del sitio de Pudahuel y de El Monte para comparar lo que ocurre en lugares distantes y de condiciones diferentes. Luego en el episodio de pre-emergencia, se analizan filtros sólo de Pudahuel y se incluye también el período posterior al episodio crítico, de manera de observar las características de las partículas en una condición de calidad de aire relativamente buena. En estos filtros los tiempos de muestreo son de 24 horas, considerando la alta saturación de los filtros en el sitio de Pudahuel que produce un corte de tamaño de partículas incorrecto. En general, se seleccionaron muestreos que no tuvieran caídas de flujo mayores al 20 % del flujo inicial, de manera de observar el comportamiento de los equipos en las mejores condiciones posibles respecto al tamaño de corte del material particulado. Las Figura 41 y la Figura 42 muestran los muestreos seleccionados del año 2008, en los cuales se destaca en color amarillo los filtros analizados por MEB y se muestran también los seis muestreos (M1-M6) seleccionados para en análisis de iones secundarios que se presentó en el capítulo 2.

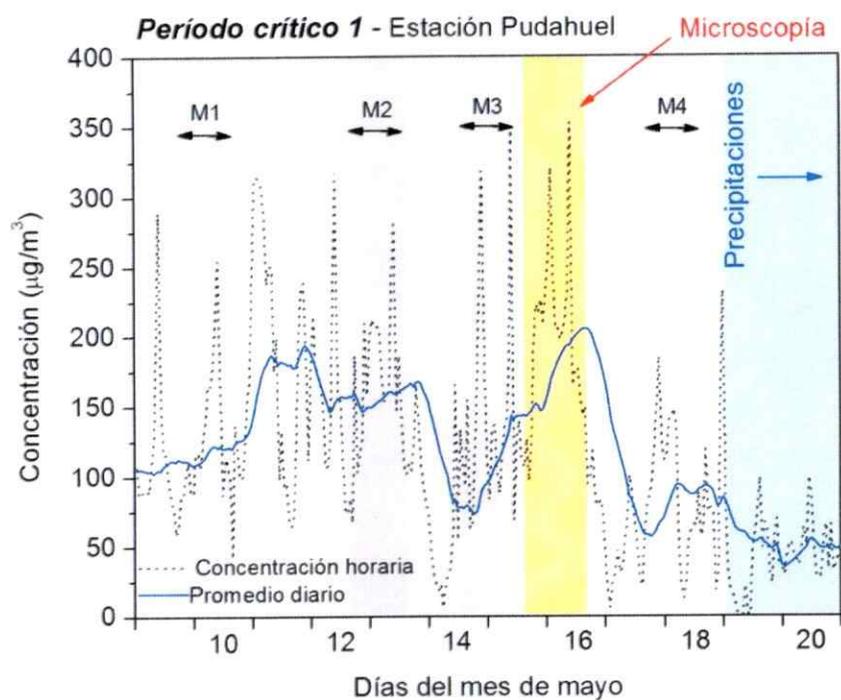


Figura 41. Muestreo seleccionado desde el Período crítico 1 para el análisis por MEB.

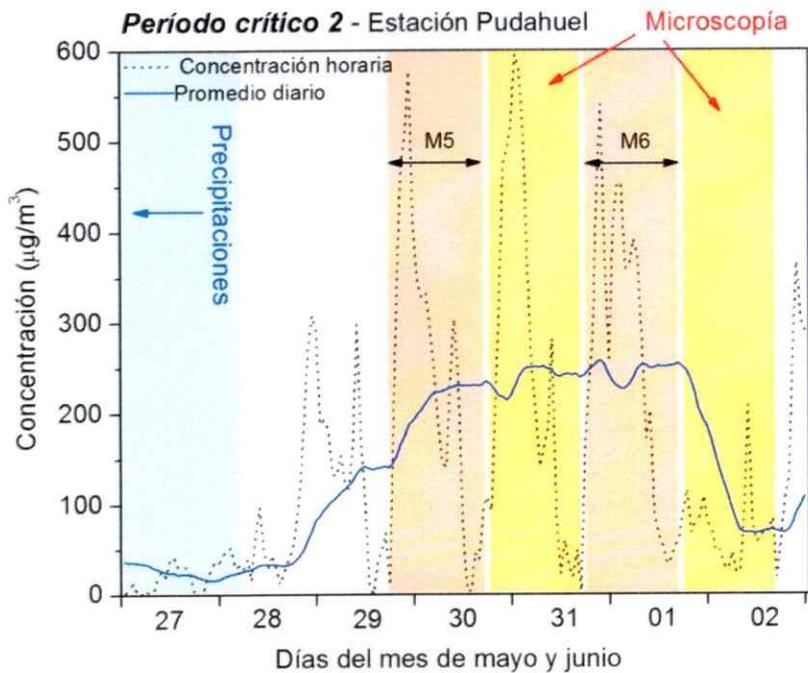


Figura 42. Muestras seleccionados desde el Período crítico 2 para el análisis por MEB.

Durante el período crítico 1 se seleccionaron los filtros P-09 F, P-10 G, EMT-09 A y EMT-10 B, los cuales corresponden al máximo de concentración nocturna que producen la segunda alerta ambiental constatada durante esa semana en la estación Pudahuel y por otra parte, corresponden al día posterior a la máxima concentración de iones de origen secundario registrada en este sitio en el análisis de iones por lo que reviste gran interés. En el período crítico 2, se seleccionaron dos muestreos, el primero correspondiente al segundo máximo de concentración que produce la superación del nivel de pre-emergencia ambiental y luego un muestreo de no-episodio que se registra inmediatamente después del tercer máximo de concentración nocturna de PM_{10} .

Resultados

La Figura 43 muestra como ejemplo el procedimiento y los criterios que se siguieron regularmente durante el análisis de la muestras por microscopía. Primero se observa un campo en una amplificación baja (300x) para observar una panorámica de un determinado cuadrante de la muestra y evaluar que tan homogéneas son las partículas del filtro. Luego, se selecciona un campo de interés (1.500x) y finalmente se realiza el análisis espectroscópico de algunas partículas seleccionadas desde el campo más amplificado.

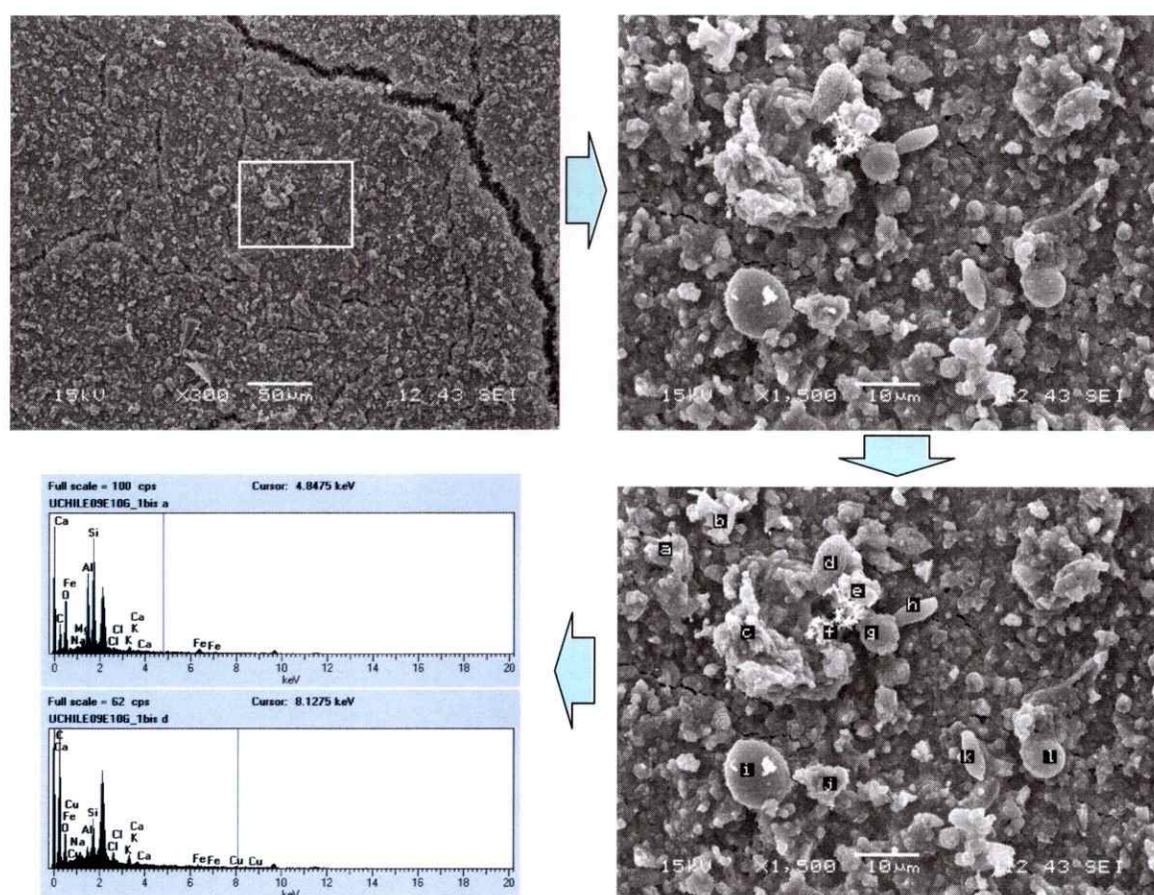


Figura 43. Criterios de selección de partículas en una de las muestras.

En este ejemplo se muestra la selección de 12 partículas para realizar el análisis espectroscópico, el cual toma alrededor de un minuto para cada una, sin considerar el tiempo que toma el análisis posterior del espectro, que permite cuantificar los contenidos de cada elemento encontrados en la partícula mediante un programa computacional llamado ZAF. La amplificación en este caso es sólo de 1.500x ya que se trata de un filtro de partículas gruesas y con ella es posible apreciar las características morfológicas de las partículas y observar un área representativa. En los análisis de la fracción fina es necesario utilizar una amplificación mayor, en general alrededor de 3.000x, y en el caso de encontrar alguna partícula de interés particular ésta puede llegar hasta los 20.000x. Amplificaciones mayores a este valor pierden nitidez y por lo tanto no son recomendables para analizar la morfología del material.

En términos generales, se observa más fácilmente la morfología de las partículas de la fracción gruesa, dado que al ser de mayor tamaño se pueden individualizar las partículas con mayor claridad y además se requiere una amplificación menor con lo que se obtiene una cobertura mayor de la superficie del filtro en cada imagen. En la fracción fina se observa un área mucho mayor cubierta por una matriz homogénea de material que se extiende por la superficie del filtro como una alfombra, no obstante también es posible individualizar partículas y apreciar su morfología y composición elemental. Debido a que se observaron diferencias sustanciales entre ambas fracciones de material, en cuanto a su morfología y composición química elemental predominante, es conveniente separar la fracción gruesa de la fracción fina para analizar de mejor forma los resultados obtenidos.

Fracción Gruesa

En esta fracción se puede apreciar gran cantidad de partículas de aspecto rocoso, con bordes irregulares y superficie heterogénea. En la mayoría de los casos se observan otras partículas más pequeñas adheridas a la superficie. La Figura 44 muestra algunos ejemplos de este tipo de partículas en los filtros analizados.

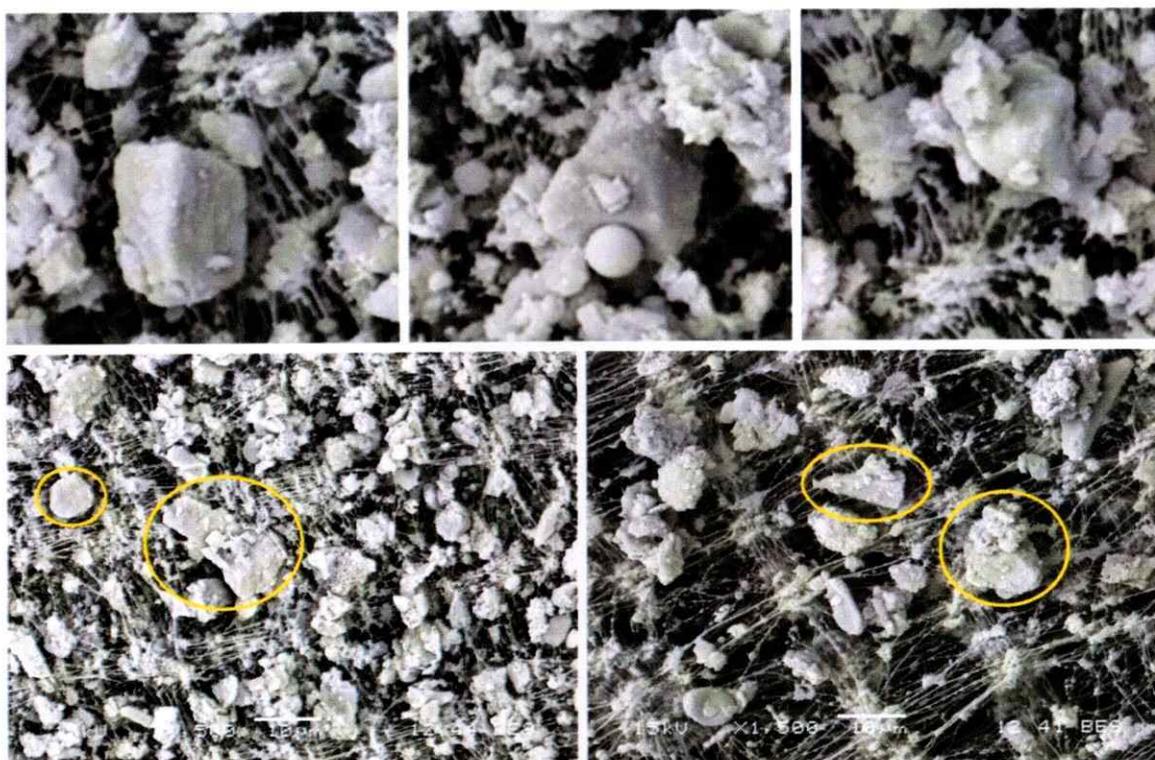


Figura 44. Partículas de aspecto rocoso.

Un segundo grupo se observa como un cúmulo de partículas de aspecto irregular, formado por la aglomeración de partículas de diferente origen y morfología. En este grupo es difícil distinguir la morfología del material ya que se observan cúmulos de partículas de diferente tamaño, forma y composición elemental. Por otra parte, la saturación de los filtros durante los eventos críticos de contaminación puede

ser muy significativa, lo que hace difícil distinguir las partículas que se aglomeran en la atmósfera, de las que lo hacen en el filtro con posterioridad al muestreo. La Figura 45 muestra ejemplos de este segundo grupo de partículas gruesas clasificado en función de su morfología y composición elemental.

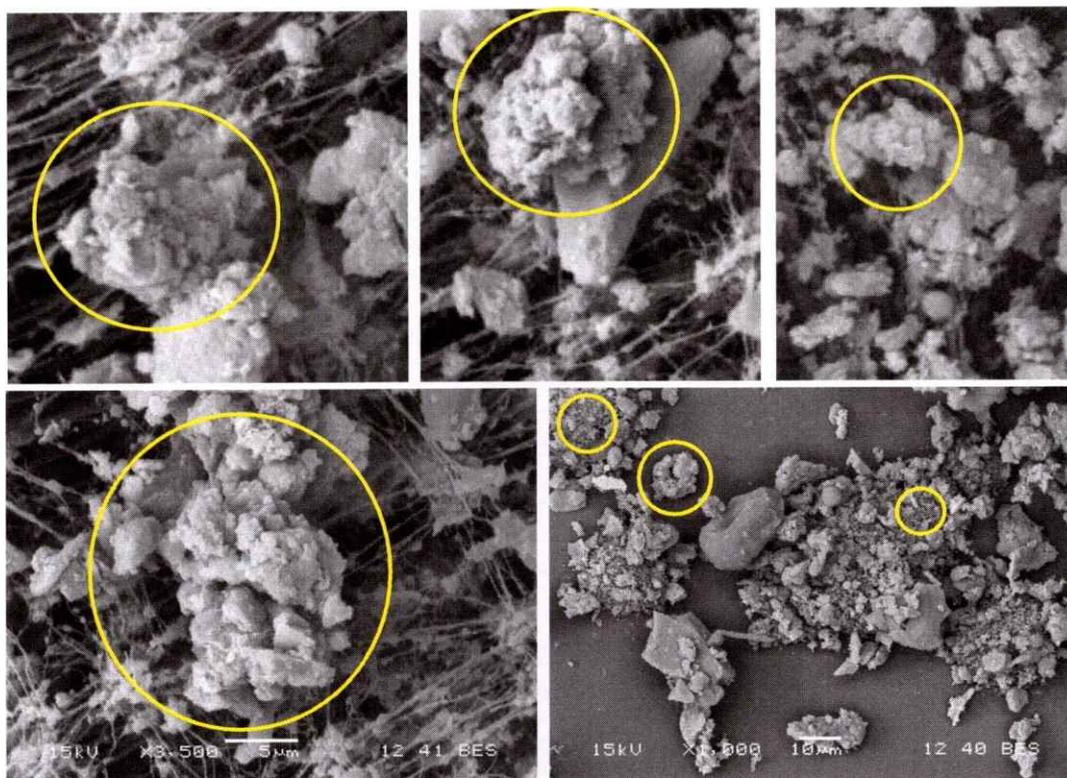


Figura 45. Partículas agrupadas en cúmulos de aspecto irregular.

En general estos dos primeros grupos se componen de partículas y aglomerados de alrededor de $8\ \mu\text{m}$ y representan en conjunto más del 40% del total de partículas gruesas analizadas. Con estas observaciones es posible establecer una clasificación del material particulado grueso de Santiago en nueve grupos que tienen características morfológicas y composición química elemental común.

La Tabla 39 muestra los nueve grupos encontrados en la fracción gruesa y reúne algunas de sus principales características, como abundancia, tamaño y composición química elemental expresada en porcentaje en masa. Los resultados referentes al tamaño y composición se presentan como promedio (en negrita) y desviación estándar, para conocer la variabilidad de cada grupo en cuanto a estas características

La composición elemental del grupo 1 está marcada por la presencia de Silicio y Aluminio, elementos presentes en la corteza terrestre, lo cual confirma el origen geológico del material rocoso. En el grupo 2 también se observa la presencia de estos elementos pero en porcentajes menores, aumentando la presencia de Carbono, lo cual indica que las partículas pertenecientes a este grupo podrían estar constituidas por una mezcla de materiales rocosos y otras partículas antropogénicas que terminan formando estos aglomerados de diferentes tamaños y formas. Es importante destacar que la abundancia relativa obtenida de cada grupo es un parámetro referido al total de partículas seleccionadas y analizadas con la micro-sonda de rayos X según los criterios mencionados antes, por lo que sólo es un valor representativo de éstas partículas y no del total de partículas presentes en los filtros.

Es importante mencionar un aspecto de la técnica que tiene relación con los alcances de los valores informados. Cuando se selecciona una partícula o una zona de la imagen de interés para registrar un espectro, el haz de electrones impacta sobre un área y más específicamente sobre un volumen de la muestra, la que muchas veces es mayor que el volumen de la propia partícula de interés por lo que la composición química obtenida es representativa de éste volumen de impacto y no solamente de la partícula. Dependiendo de la amplificación utilizada y de la energía del haz de electrones, ésta área de impacto tiene entre 5 y 10 μm de diámetro y una profundidad de entre 5 y 10 μm . Esto explica el alto contenido de carbono encontrado en todas las partículas, ya que los filtros son muestras muy delgadas y se utiliza un adhesivo en base a carbono para fijar el filtro en el porta-muestras. No obstante, los contenidos elementales encontrados son comparables entre las diferentes partículas y son

representativos de un volumen de impacto del haz de electrones que corresponde en gran proporción a la partícula o aglomerado de partículas observada en la imagen.

El tercer y cuarto grupo corresponden a partículas o aglomerados de partículas de crecimiento regular. Están formados por cientos de nano-partículas esféricas que se juntan formando aglomerados de gran tamaño y al igual que los cúmulos de partículas encontrados en el grupo 2 es difícil decidir si se forman en la atmósfera o con posterioridad al muestreo. La composición elemental de las partículas y aglomerados porosos tiene principalmente Carbono y Oxígeno, y en algunos casos se observa solamente Carbono, por esto es conveniente separarlas en dos grupos para obtener menor la variabilidad de los resultados. Se observa también la presencia de Silicio y Aluminio, probablemente debido a partículas del entorno o detrás de la partícula o aglomerado poroso de interés. La morfología de estos dos grupos no presenta grandes diferencias, por lo que la ausencia de Oxígeno en algunas de ellas puede deberse a limitaciones propias de la espectrometría, ya que al tratarse de partículas con un espacio poroso muy importante, las señales de Oxígeno pueden quedar por debajo de los límites de detección y cuantificación del detector. Las características morfológicas y químicas de estas partículas indican que su origen es antropogénico, ya que se observa la presencia de Carbono y Oxígeno propia de procesos de combustión y además los aglomerados porosos están formados por pequeñas partículas que parecen ser esféricas y que difícilmente se encuentran de esta forma en la naturaleza. La Figura 46 muestra algunos ejemplos de las partículas porosas que conforman el grupo 3 y 4 de esta clasificación.

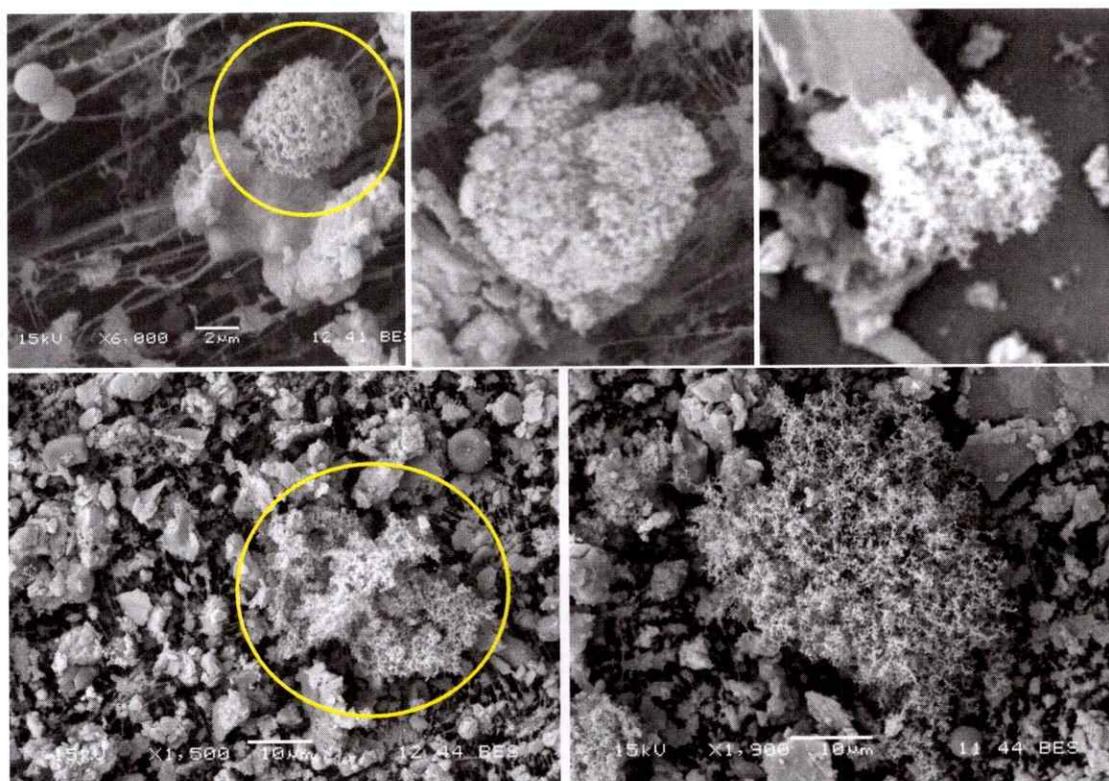


Figura 46. Aglomerados porosos correspondientes a los grupos 3 y 4.

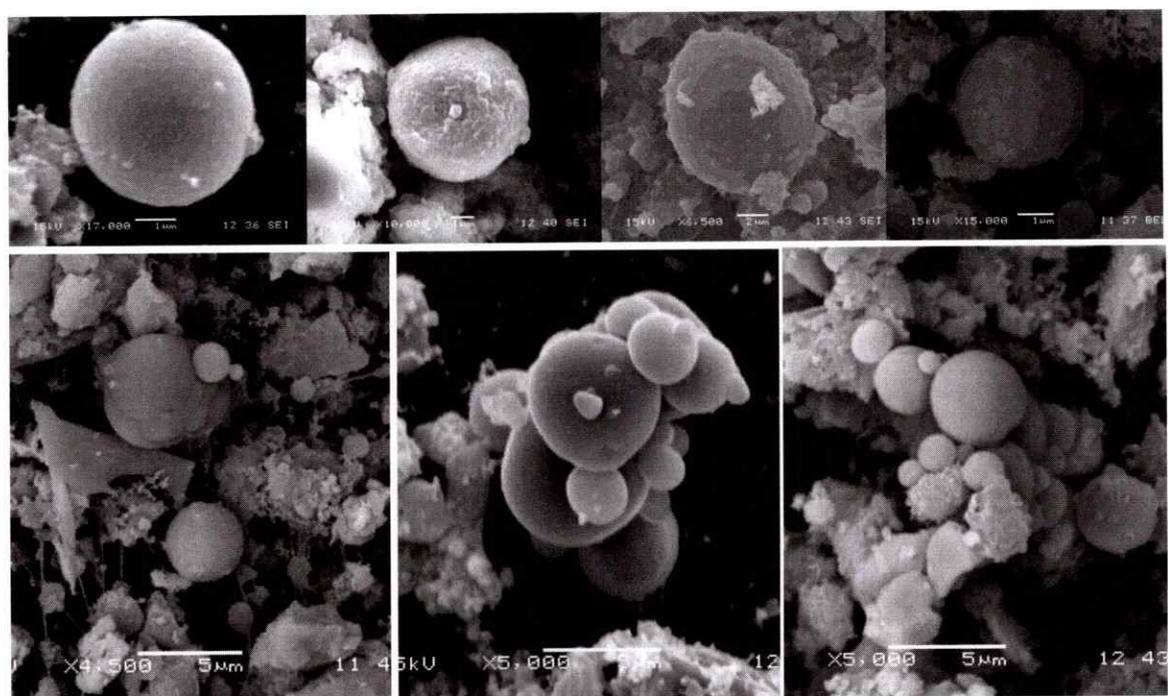


Figura 47. Partículas esféricas del grupo 5.

La Figura 47 presenta ejemplos de las partículas del grupo 5, correspondiente a las partículas esféricas. Son partículas de menor tamaño respecto a los anteriores grupos y representan cerca del 18% del total de partículas gruesas analizada, lo que indica la importancia de los procesos de coagulación de este tipo de partículas como se observa en la imagen inferior izquierda de la Figura 47. Se caracterizan por la presencia de Carbono, Oxígeno y porcentajes menores de Potasio, Cloro y Calcio. Su tamaño es variable con un promedio es de 5 μm , aunque pueden encontrarse partículas de 1 μm o menos. Estas partículas son de origen antropogénico, ya que los procesos que se desarrollan a alta temperatura en una cámara de combustión producen partículas con esta morfología.

El grupo 6 corresponde a partículas de superficie lisa, forma irregular y tamaño muy variable. La composición elemental es similar a la obtenida en los grupos 4 y 5, con Carbono y Oxígeno como componentes mayoritarios. La mayor parte de estas partículas (>70%) fue encontrada en los filtros de policarbonato correspondientes a los muestreos de la campaña realizada durante el año 2007. El origen de éste material es difícil de establecer y puede ser mucho más variable que los otros grupos ya que los patrones morfológicos están referidos solamente a la textura del material y no a otras características como forma y el tamaño. La Figura 48 presenta algunas imágenes de las partículas o agregados de partículas pertenecientes a este grupo.

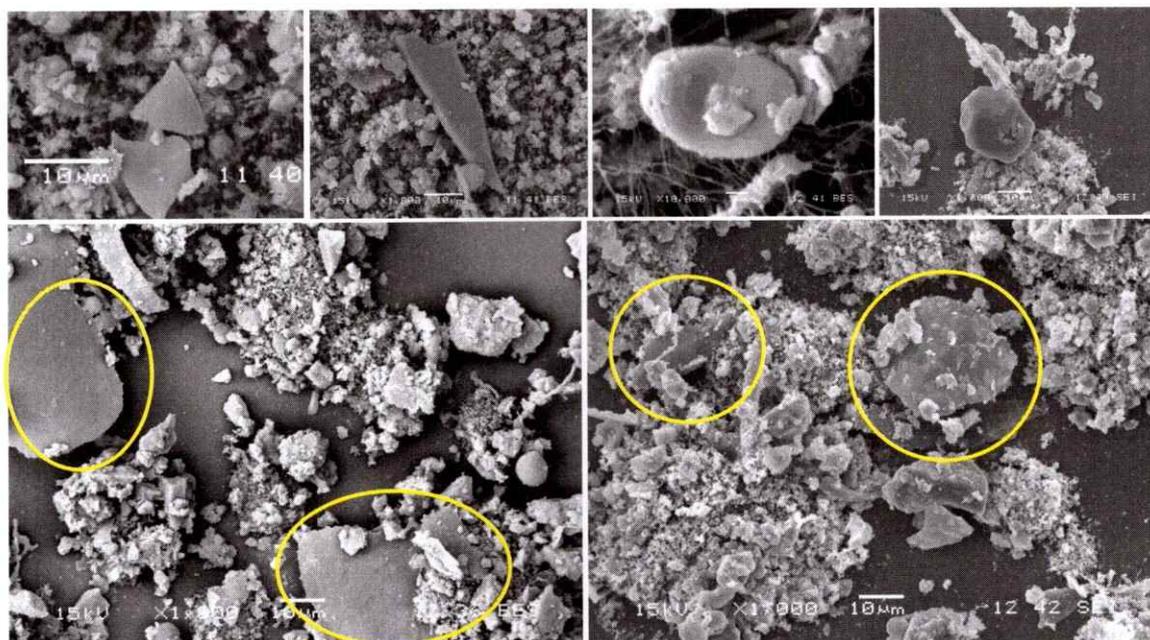


Figura 48. Partículas de superficie lisa correspondientes al grupo 6.

El grupo 7 está constituido por material de origen biológico, principalmente por granos de polen y esporas de hongos. Estas partículas se observan casi exclusivamente en la fracción gruesa de material particulado y presentan una distribución de tamaños menos variable que los otros grupos. Su composición química está constituida principalmente por Carbono y Oxígeno. Este material es de gran interés ya que posee un alto factor de riesgo sobre la salud de las personas por la posibilidad de ocasionar cuadros alérgicos y/o infecciosos. La Figura 49 muestra algunas imágenes de este grupo, donde se destaca la presencia de brocosomas en la imagen inferior derecha, partículas hidrofóbicas excretadas por varios tipos de cigarras y formadas mayoritariamente por proteínas y lípidos.

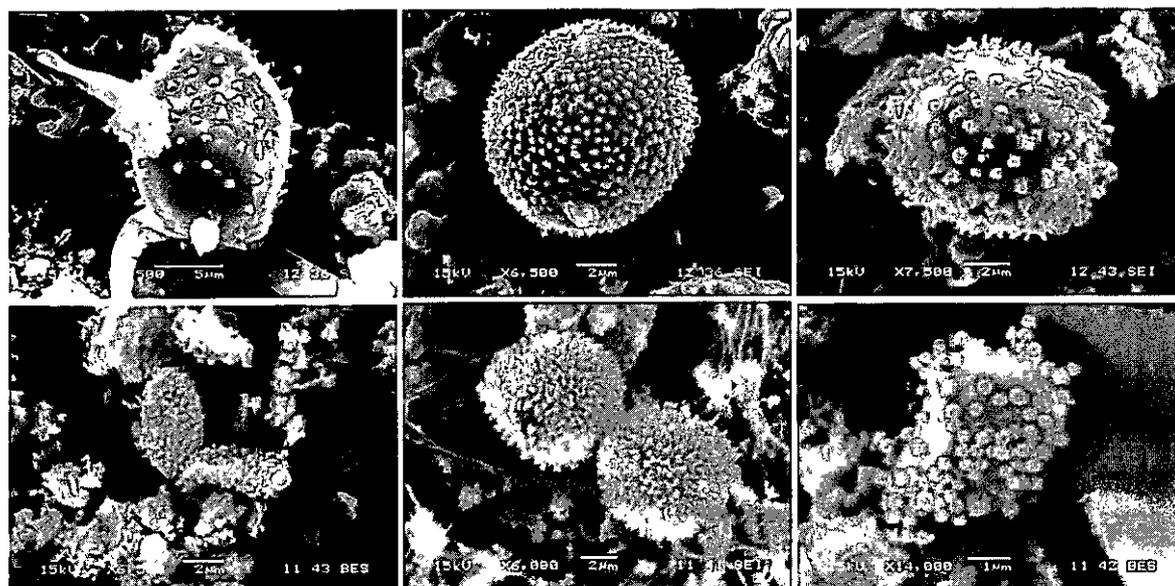


Figura 49. Partículas de origen biológico perteneciente al grupo 7.

La Figura 50 muestra partículas correspondientes al grupo 8, las cuales están compuestas mayoritariamente por Hierro. La morfología de estas partículas es esférica y de superficie lisa, se observan zonas más oscuras que parecen ser pequeños surcos. En general, las partículas de este grupo se ven más claras que el entorno o la matriz del filtro y por lo tanto son muy llamativas a pesar de ser de menor tamaño en comparación con las partículas de los otros grupos. Dado que su forma es esférica se presume un origen antropogénico.

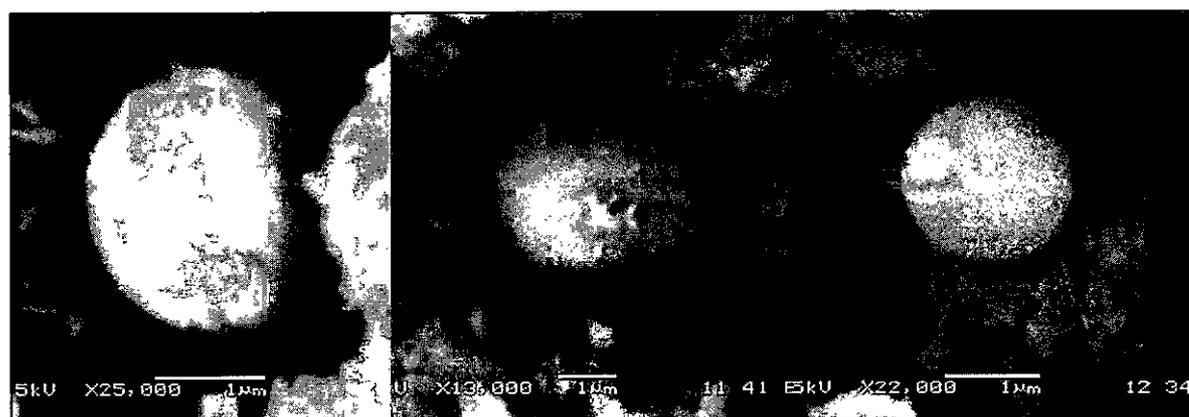
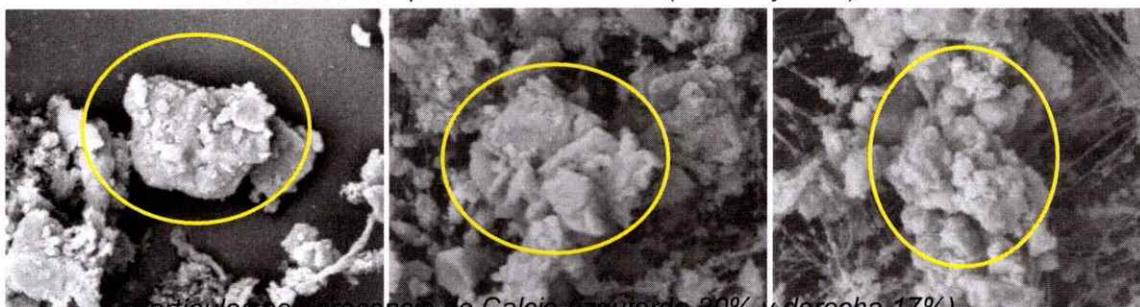


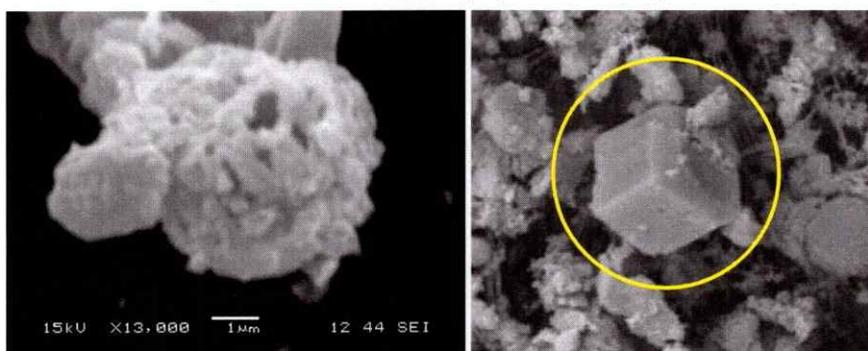
Figura 50. Partículas de Hierro perteneciente al grupo 8.

Finalmente, se agrupan en el grupo 9 llamado casos especiales, las partículas que presentan características morfológicas que no puede ser clasificadas de acuerdo a alguno de los ocho grupos anteriores o que presentan un contenido relativamente alto de algunos elementos poco frecuentes respecto a la mayor parte de los análisis, como Titanio, Calcio o Azufre. Estos casos representan casi el 10% del total de partículas gruesas analizadas, por lo que es conveniente revisar algunas de las imágenes más representativas en la Figura 51.

Partículas con presencia de Titanio (entre 3 y 16%)



Partículas con presencia de Calcio (izquierda 20% y derecha 17%)



Partículas con presencia de Azufre (izquierda 15% y derecha 17%)

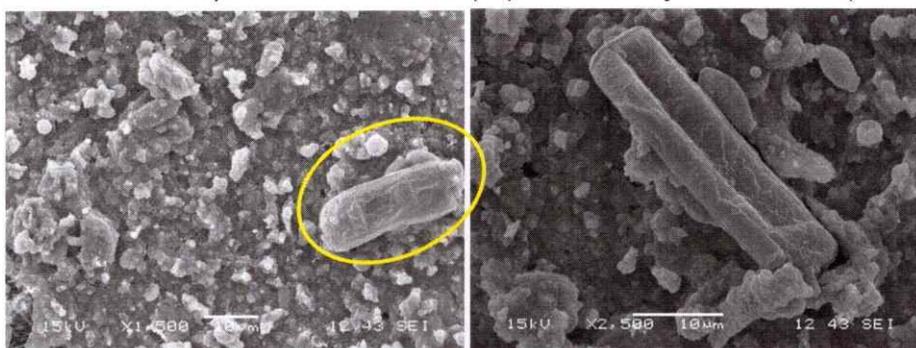


Figura 51. Ejemplos de partículas pertenecientes al grupo 9.

Fracción Fina

En esta fracción es más difícil distinguir la morfología y establecer una clasificación del material, ya que por una parte se requiere una mayor amplificación en cada imagen para ver partículas más pequeñas, lo que implica que en un campo determinado se observa un área muy reducida de cada cuadrante. Por otra parte, debido a la alta saturación de los filtros producto de muestreos en condiciones críticas de contaminación, se obtiene una matriz de material en el filtro que parece estar aplastada con las características morfológicas de algunas partículas modificadas respecto a cómo se encontrarían en la atmósfera. No obstante, del mismo modo que en la fracción gruesa es posible individualizar las partículas y por lo tanto identificar sus características morfológicas.

El primer hallazgo de la simple observación microscópica indica que la fracción fina esta enriquecida por partículas de tamaño menor a $2\ \mu\text{m}$ y a pesar de que se encuentran partículas mayores a este tamaño, se puede decir que el impactador virtual del muestreador dicotómico y el separador ciclónico del equipo IMPROVE, permiten hacer una buena distinción de tamaño del material particulado respirable. El hecho de encontrar partículas de tamaño mayor a $2.5\ \mu\text{m}$ está relacionado con dos factores principales. El primero tiene relación con la eficiencia del 50% que ofrecen los fabricantes de estos equipos, ya que todos los arreglos geométricos de los cabezales y separadores se construye asumiendo que las partículas son esféricas y de densidad unitaria, lo que significa que dado el amplio rango de formas y densidades que podemos encontrar en el material particulado de la atmósfera, se pueden colectar partículas fuera del corte de tamaño de cada equipo. El segundo aspecto tiene relación con la caída de flujo que se produce con muestreos en condiciones de alta

contaminación, que produce un aumento en el tamaño de corte de los equipos. Por este motivo se seleccionaron para el análisis morfológico períodos de muestreo en donde la caída de flujo no supera el 20% del flujo inicial, de manera de minimizar el error producido por este aspecto del muestreo.

En esta fracción del material particulado se distinguen 11 grupos, cada uno con características morfológicas y composición química elemental común. Algunos de los grupos seleccionados presentan marcadas similitudes con los correspondientes de la fracción gruesa en cuanto a su composición elemental y características morfológicas, sin embargo, presentan un tamaño significativamente menor. Las principales diferencias entre ambas fracciones del material están dadas por la presencia de algunos grupos adicionales que fue necesario incorporar para ordenar de mejor manera la composición elemental de los grupos y así obtener menor variabilidad. De este modo se distinguen tres grupos de cúmulos, que en esta fracción representan más del 35% del total de partículas finas analizadas. Además, se obtienen dos grupos de partículas esféricas y dos grupos de partículas con superficie lisa, las cuales se diferencian por la presencia o ausencia de Oxígeno y Cloro, respectivamente. Finalmente, se agrega un nuevo grupo llamado cristales que corresponde al segundo grupo más abundante entre las partículas finas analizadas con la micro-sonda y se elimina el grupo de partículas de Hierro presente en la fracción gruesa que queda incorporado en el grupo número 11 de casos especiales. La Tabla 40 presenta los 11 grupos seleccionados para establecer una clasificación morfológica y química elemental del material particulado fino de la ciudad de Santiago.

El primer grupo de partículas rocosas representa casi el 10% del total de partículas analizadas. La morfología de estas partículas se caracteriza por formas similares a una roca con bordes irregulares y superficies lisas con estrías. La composición elemental de este grupo es muy similar a la observada en el grupo 1 de la fracción gruesa, con un alto contenido de Silicio y Aluminio en relación a los demás grupos, porcentajes altos de Carbono y Oxígeno y un contenido menor de otros elementos como Sodio, Calcio y Hierro. La Figura 52 muestra partículas del grupo 1 en la fracción fina.

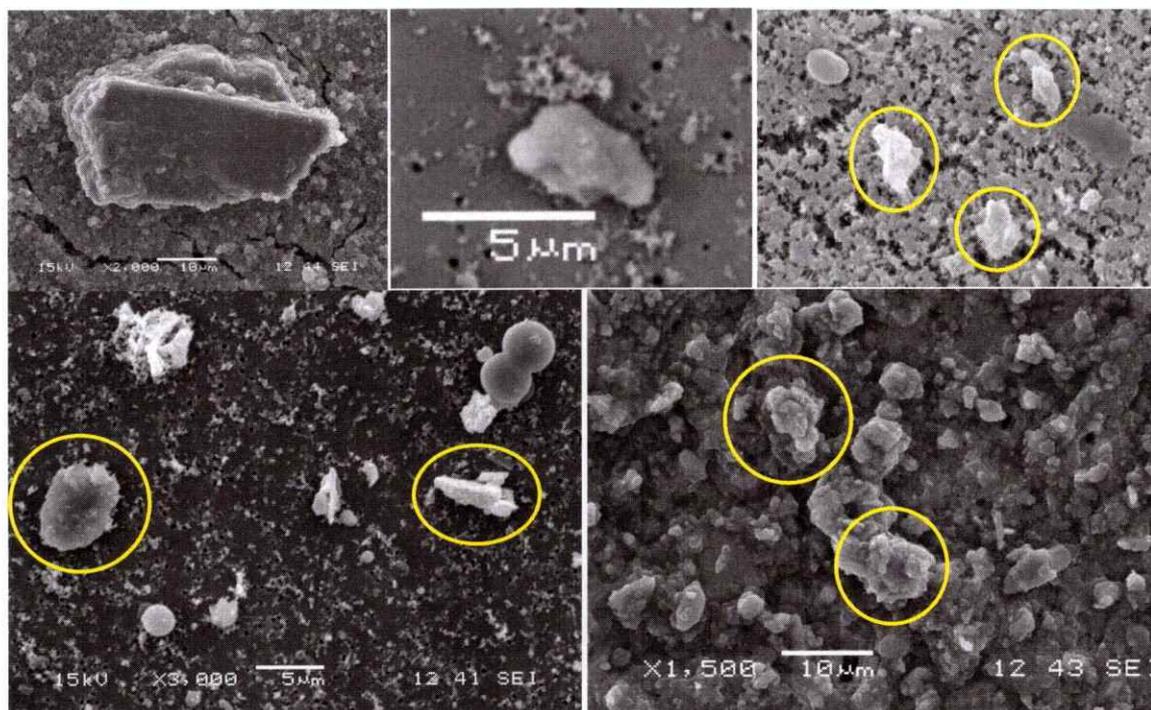


Figura 52. Partículas rocosas pertenecientes al grupo 1 de la fracción fina.

Los grupos 2, 3 y 4 corresponden a partículas o grupos de partículas que se observan como cúmulos de material de diferentes características en cuanto a su composición elemental. Así, en el grupo 2 los cúmulos de partículas presentan un alto

contenido de Carbono y ausencia de otros elementos como Oxígeno, Magnesio y Hierro.

Los cúmulos del grupo 3 presentan principalmente Carbono y Oxígeno, y se presentan trazas de otros elementos como silicio, aluminio, magnesio, hierro y cobre. En el grupo 4 se encuentra un contenido mayor de Silicio y Aluminio en relación a los otros dos grupos, por lo que este grupo se denomina cúmulo rocoso y se encuentra también un contenido de elementos traza similar al encontrado en las partículas de grupo 3. La abundancia relativa de cada uno de estos grupos de cúmulos supera el 10% y los tres en conjunto representan más del 35% de total de partículas finas analizadas. Probablemente, si tuviéramos un análisis de la superficie completa de cada filtro, estos grupos podrían ser incluso más abundantes debido a la alta saturación de los filtros de partículas finas, que hace que se forme gran cantidad de estos materiales con posterioridad al muestreo. El tamaño promedio de los cúmulos de los tres grupos es muy similar, en torno a los 4 μm . La Figura 53 resume con algunas imágenes las características morfológicas de los cúmulos de partículas encontrados en la fracción fina del material particulado. La morfología es muy irregular con presencia de materiales rocosos incrustados en agregados de diversas características y tamaños muy variables, que muchas veces son difíciles de distinguir de la matriz de partículas que saturan el filtro, por lo que estos grupos también son representativos de este material.

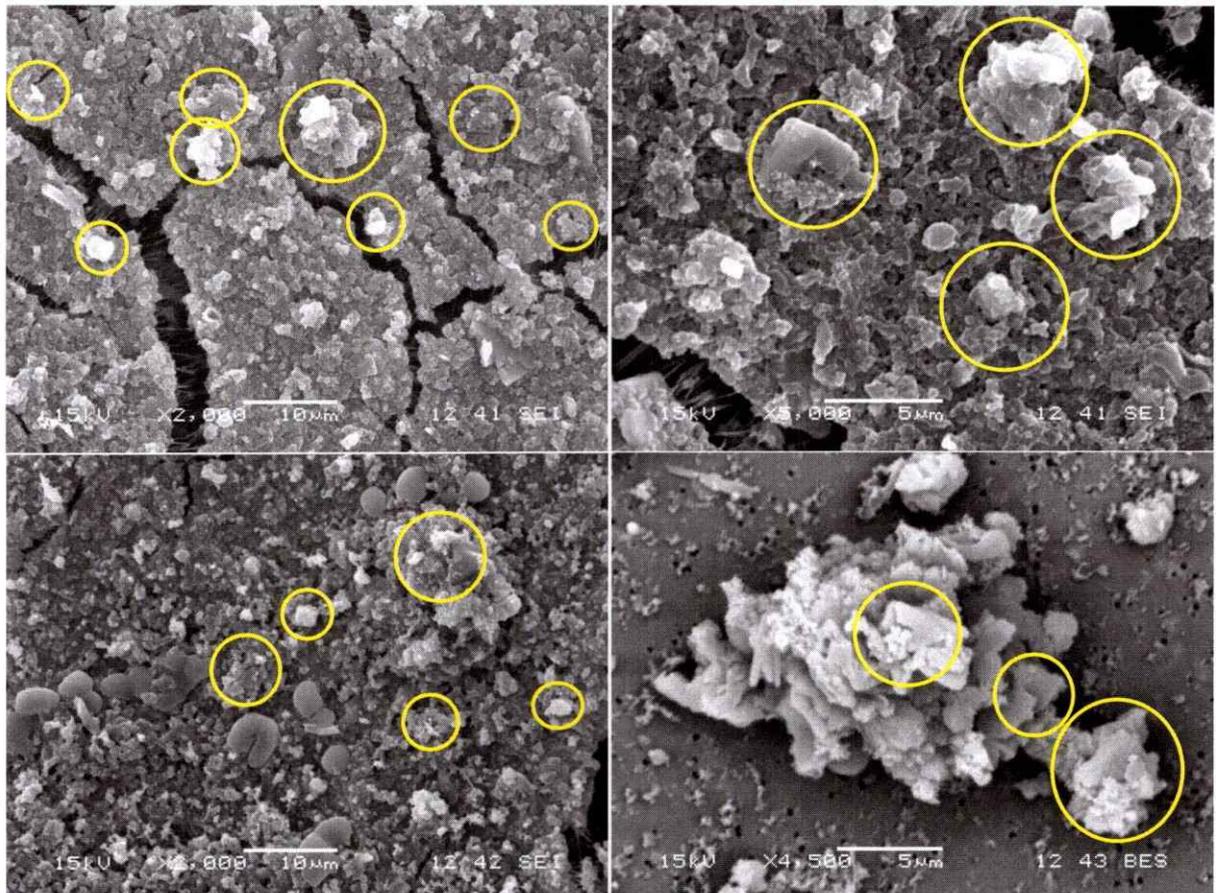


Figura 53. Cúmulo de partículas correspondientes a los grupos 2, 3 y 4 de la fracción fina.

El grupo 5 está conformado por aglomerados de partículas porosas de las mismas características morfológicas y químicas que las encontradas en la fracción gruesa. En la fracción fina el tamaño de los aglomerados es menor, sin embargo, con la suficiente amplificación, su morfología se puede distinguir en detalle como lo muestran las imágenes de la Figura 54. En estos casos se observan nuevamente aglomerados de crecimiento regular conformados por cientos de pequeñas partículas esféricas y se obtiene un alto contenido de Carbono, con presencia de Oxígeno en

algunos casos, por lo que al igual que antes se considera que su origen es antropogénico. Según Moreno, este material se trataría de hollín producto de la combustión de hidrocarburos.

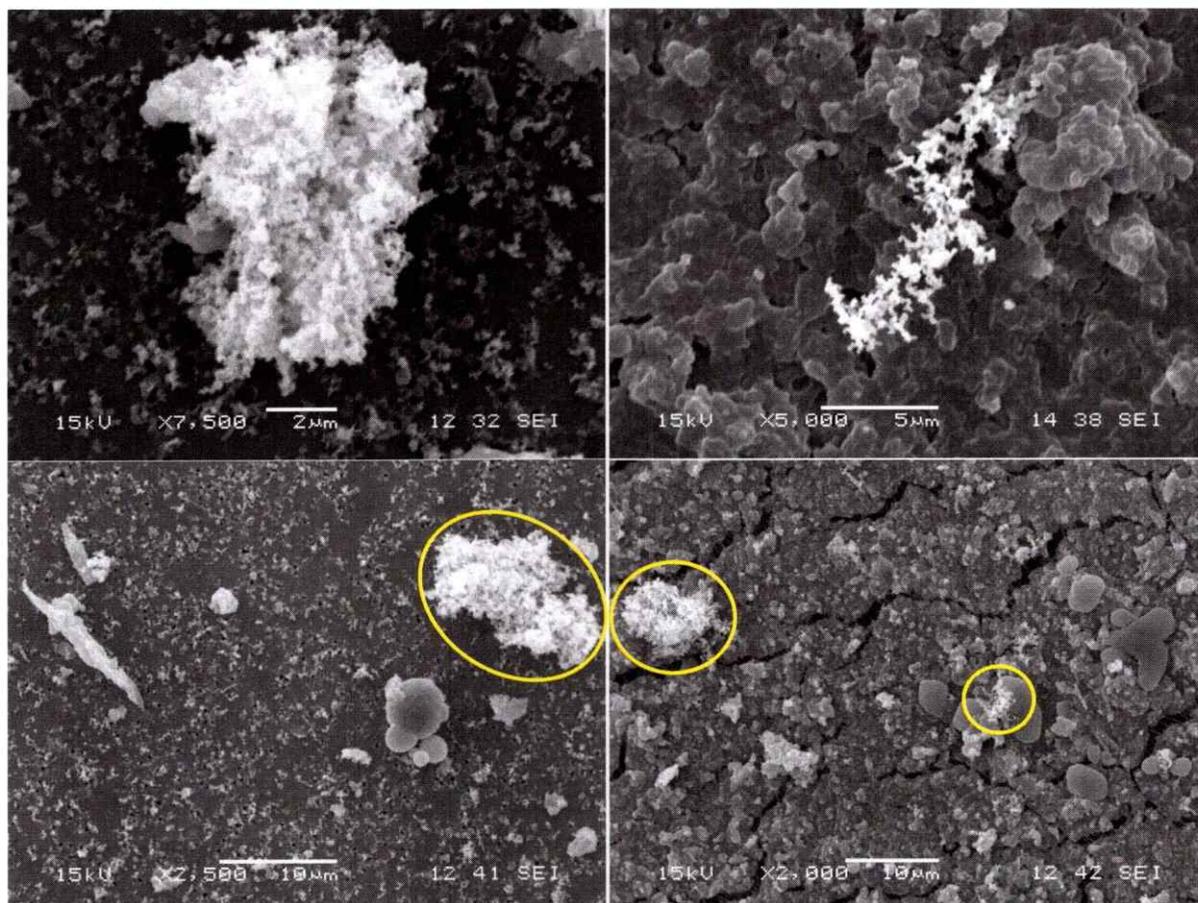


Figura 54. Aglomerados de partículas porosas correspondientes al grupo 5.

Las partículas de morfología esférica corresponden a los grupos 6 y 7. En este caso la clasificación se realiza en dos grupos distinguiendo partículas de Carbono en presencia y ausencia de Oxígeno. La abundancia y el tamaño promedio de ambos grupos es similar con partículas de alrededor de 3 μm . La composición elemental de las partículas de ambos grupos difiere principalmente por la presencia de Oxígeno en el grupo 7 y por un contenido mayor de Calcio, Cloro y Silicio en el grupo 6. La

morfología de ambos grupos es esférica y con superficie lisa, las partículas parecen ser frágiles ya que en algunos casos colapsan o se rompen producto del impacto del haz de electrones al registrar un espectro. La Figura 55 muestra algunos ejemplos de las partículas esféricas encontradas en la fracción fina.

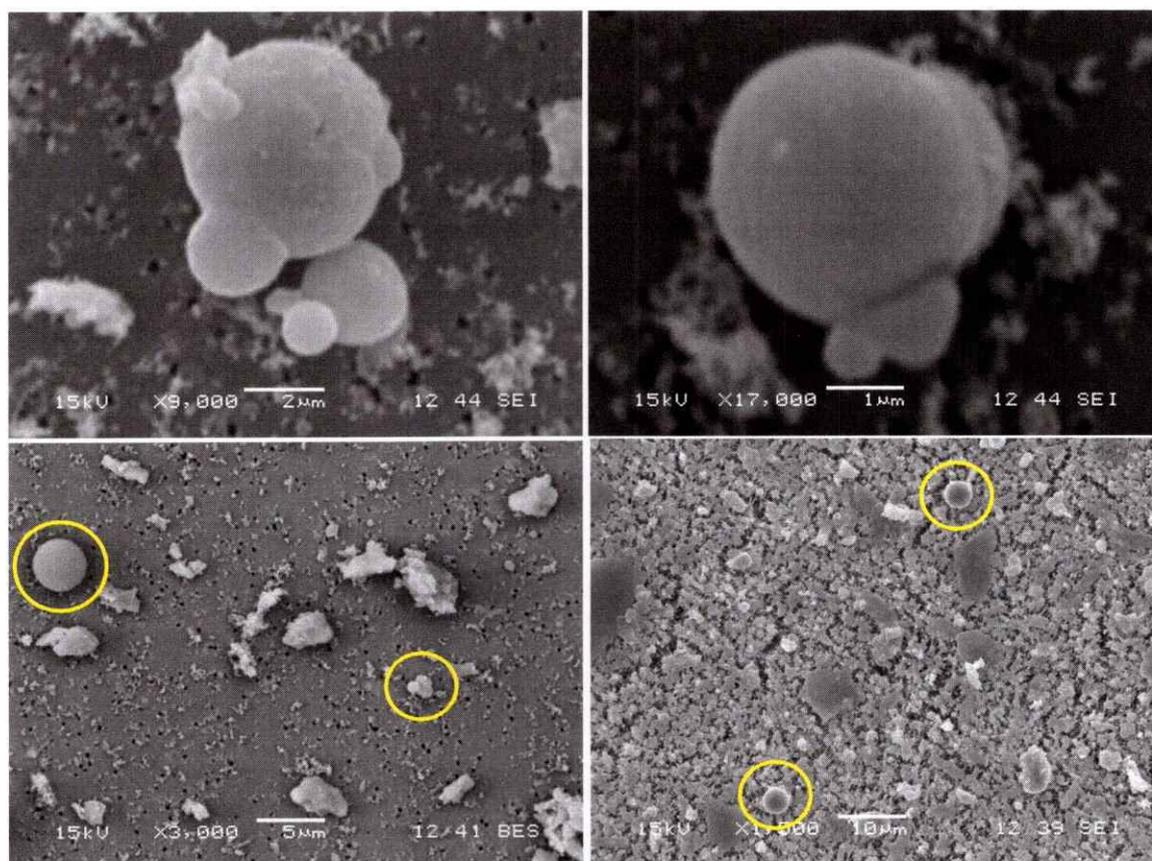
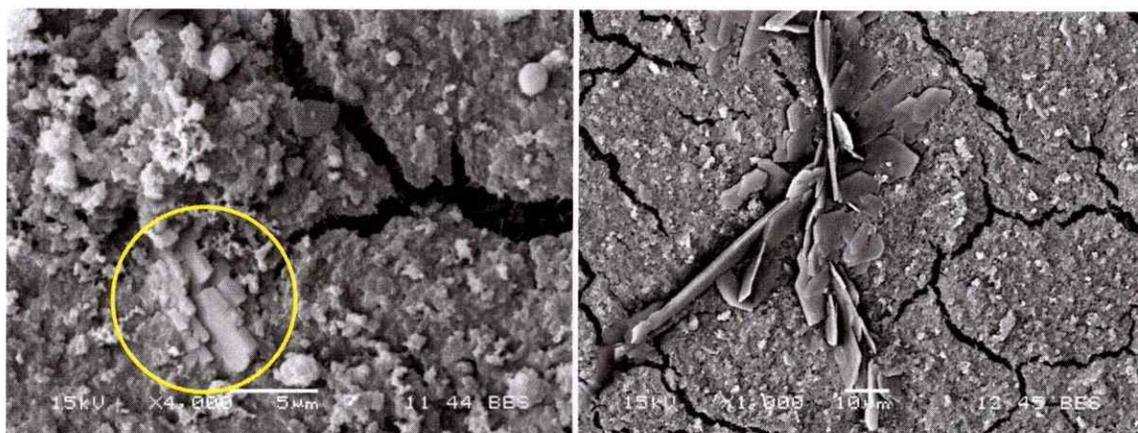


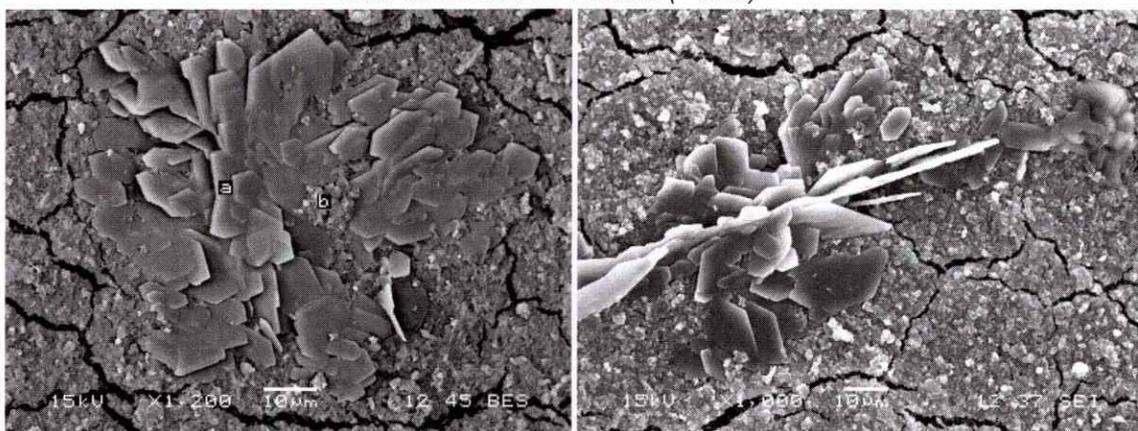
Figura 55. Partículas esféricas correspondientes a los grupos 6 y 7.

En el octavo grupo seleccionado correspondiente a los cristales predominan las formas planas y rectas regulares, con superficies lisas y patrones de crecimiento uniforme. Representan el segundo grupo más abundante después de los cúmulos y se encuentran preferentemente en los filtros del año 2008. Además de tener carbono y oxígeno en su composición como componentes mayoritarios se caracterizan por la

presencia de un alto porcentaje de azufre, potasio y calcio en relación al resto de los grupos. El tamaño promedio de los cristales es de 6.5 μm por lo que en muchos casos es difícil determinar si su formación se produce en la atmósfera o con posterioridad al muestreo. No obstante, la presencia de un alto contenido de Azufre, Oxígeno y Potasio es determinante para pensar que se trata de material de origen secundario que se forma por la neutralización de ácidos presentes en la atmósfera en condiciones críticas de contaminación. Esta hipótesis se refuerza considerando que la mayor abundancia de este tipo de partículas se encuentra en los filtros P-09 F y P-21 F, que de acuerdo a la Figura 41 y la Figura 42 corresponden a períodos posteriores a los episodios de alerta y pre-emergencia, respectivamente, en los cuales se encuentra el mayor contenido de sales inorgánicas de origen secundario discutidos en el capítulo 2 (véase *Figura 22 y Figura 30, Capítulo 2*). La morfología de los cristales tiene algunas variaciones que están relacionadas con el contenido elemental, por ejemplo, cuando los cristales se ven planos y más anchos se observa un alto contenido de Potasio en relación al resto de los cristales, además de la presencia de otros elementos como Azufre y Oxígeno. En otros casos, se observan cristales con bordes rectos y apariencia de lingote, en los cuales el contenido de Calcio es relativamente mayor. La Figura 56 muestra imágenes de algunos de estos cristales precisando las diferencias morfológicas relacionadas con su composición elemental.



Alto contenido de Potasio (~15%)



Alto contenido de Calcio (>10%)

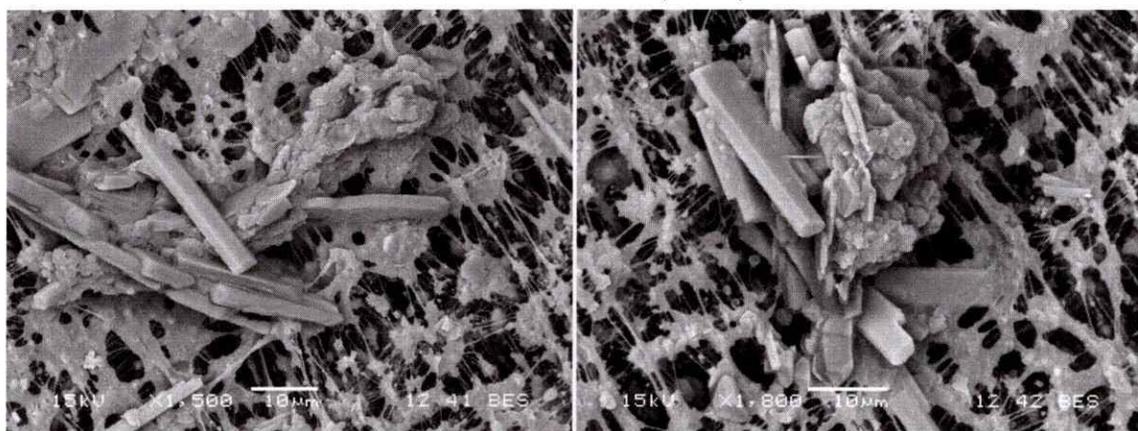


Figura 56. Cristales pertenecientes al grupo 8.

Los grupos 9 y 10 no poseen un patrón morfológico claramente distinguible, se caracterizan por tener una superficie lisa y por estar compuestos principalmente por Carbono. El grupo 9 presenta un alto contenido de Cloro (~12%) y trazas de Sodio, Magnesio, Aluminio, Silicio, Potasio, Calcio y Hierro. El grupo 10 presenta un contenido bajo de Cloro, pero aumenta en relación al anterior la cantidad de Carbono, Sodio, Silicio y Potasio, y además se encuentra también un contenido relativamente alto de Cobre. La Figura 57 muestra las partículas de superficie lisa encontradas en la fracción fina.

Alto contenido de Cloro

Bajo contenido de Cloro

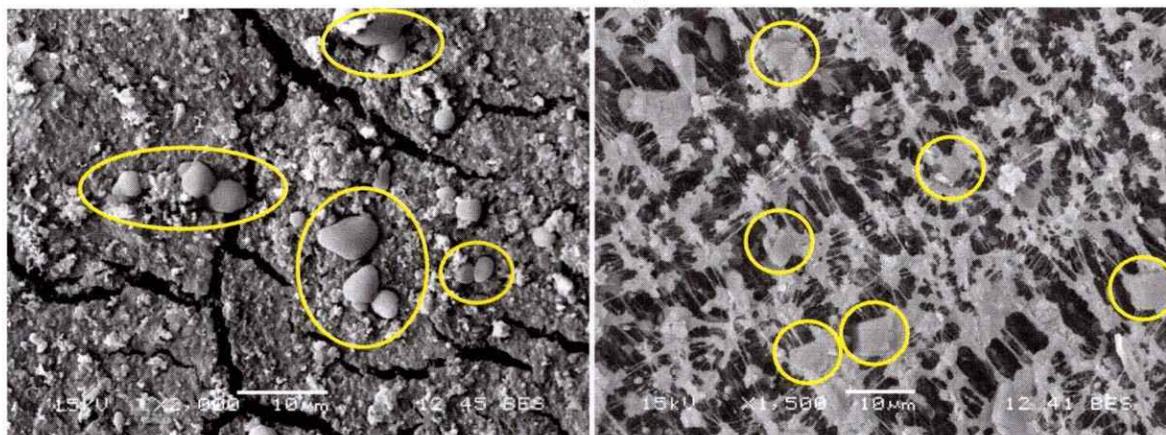


Figura 57. Partículas de superficie lisa de los grupos 9 y 10.

En la fracción fina la proporción de casos especiales es mayor que en la fracción gruesa. En esta sección se presentan los casos que por su morfología o por su composición elemental se alejan significativamente de las tendencias mostradas en los 11 grupos de la Tabla 40. Dado que se trata de 34 casos, se analizan solamente los que presentan un contenido muy alto de algún elemento en relación a los grupos clasificados o que presenta elementos que no figuran en la Tabla 40. Tal es el caso de la siguiente partícula que presenta un alto contenido de Zinc, elemento que fue encontrado en muy pocas partículas y en nivel de trazas.



Figura 58. Partícula con alto contenido de Azufre (16%) y Zinc (6%).

La Figura 59 muestra partículas con un contenido alto de Aluminio y Calcio

Carbono, Oxígeno (34%) y Aluminio (27%)

Oxígeno (20%) y Calcio (70%)³

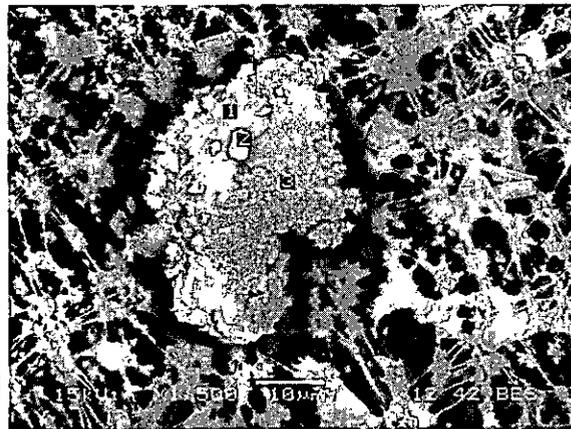
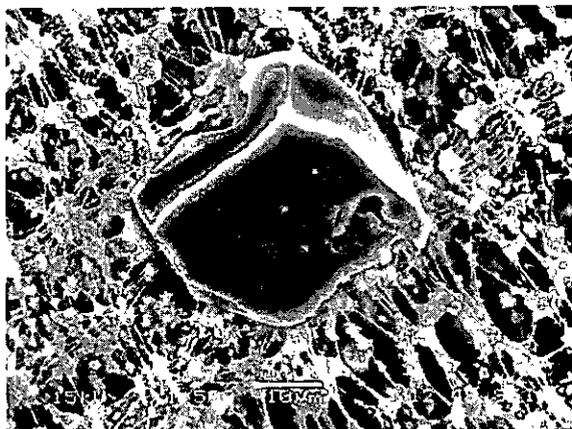


Figura 59. Partículas con alto contenido de Aluminio y Calcio.

Finalmente, la Figura 60 presenta casos de partículas que parecen tener un origen biológico y dado que se encontraron muy pocos casos se incluyen en esta categoría. La primera (izquierda) tiene apariencia de espora por su forma ovalada y una pequeña extensión en la parte inferior que parece ser un pedúnculo. La segunda (derecha) corresponde a un grano de polen cubierto con otras partículas de diversas características.

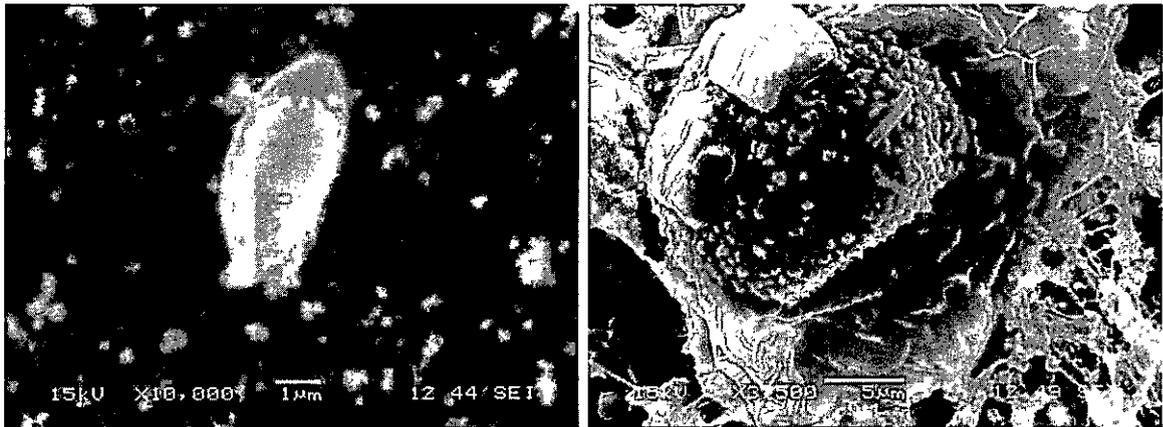


Figura 60. Partículas de origen biológico encontradas en la fracción fina.

Luego de observar y analizar 280 partículas en la fracción gruesa y 267 partículas en la fracción fina, se puede decir que existen patrones morfológicos asociados a la composición elemental del material particulado. Estos patrones son identificables con mayor claridad en la fracción gruesa del material, debido a que se requiere menor amplificación para observar el detalle de las partículas y además la saturación de los filtros en esta fracción es menor.

Dado que el muestreo de material particulado implica forzar un gran volumen de aire en un espacio muy reducido como es un filtro de sólo 37 mm de diámetro, la saturación de estos es significativa, sobre todo en la fracción fina. Esto provoca la formación de cúmulos y agregados de gran tamaño que suelen cubrir gran parte de la superficie de los filtros con una matriz continua de material, lo cual impide observar con claridad las características morfológicas de las partículas que lo componen. En condiciones de alta contaminación como son los episodios críticos este efecto es más notorio, haciendo que los grupos correspondientes a cúmulos de material sean muy frecuentes y que no representen la forma de las partículas en su estado natural en la atmósfera. Este problema se reduce en los períodos no críticos y en los filtros de policarbonato, en donde la morfología del material se distingue con mayor facilidad.

Una forma de reducir el efecto de saturación en la fracción fina durante los períodos críticos es programar muestreos nocturnos de menor duración que permitan distinguir con claridad las partículas, evitando la formación de la matriz continua de material que pierde algunas de sus características morfológicas. Debido a que los muestreos realizados en este trabajo tienen diferentes objetivos como la medición de sales secundarias por cromatografía, la cual requiere de una carga alta de material para obtener señales por sobre los límites de cuantificación de los equipos, se programaron tiempos de muestreo regulares de 24 horas, que permiten además hacerlos comparables entre los diferentes sitios.

Respecto al material de filtración, se recomienda la utilización de filtros de policarbonato para realizar la microscopía, ya que pese a que se produce la saturación en tiempos cortos, proporcionan una superficie plana regular apropiada para observar las partículas. Los filtros de teflón son los más indicados para el análisis de iones, sin embargo, bajo el microscopio presentan una matriz muy irregular que hace más difícil identificar la morfología de las partículas.

En síntesis, en la fracción gruesa se observan principalmente partículas de origen geológico con alto contenido de aluminosilicatos, partículas de origen biológico como granos de polen y esporas de hongos, partículas provenientes de procesos de combustión como esferas de Carbono y Hierro y aglomerados de nano partículas (hollín). Por otra parte, en la fracción fina se observan cristales de origen secundario, partículas esféricas de Carbono y Oxígeno también provenientes de procesos de combustión y una mayor cantidad de hollín que en gran parte de los filtros pierde su forma de pequeñas esferas nanométricas, depositándose en los filtros como una matriz asociada con materiales provenientes de la corteza terrestre.

Conclusiones

El análisis histórico de calidad de aire de la ciudad de Santiago durante los años 1999 y 2007 permite evaluar la distribución espacial y temporal del cumplimiento de los estándares de calidad de aire disponibles en Chile y el extranjero.

La concentración de partículas totales respirables (PM_{10}) muestra una tendencia temporal muy marcada y característica, ya que la superación de los estándares nacionales de calidad de aire se produce únicamente entre abril y agosto de cada año, siendo los meses de mayo y junio los que concentran el mayor número de episodios críticos de contaminación.

La concentración de partículas finas o totalmente respirables ($PM_{2.5}$) presenta una variación temporal similar a la anterior, sin embargo, al comparar los registros de la red MACAM-2 con estándares internacionales la superación de estos se produce entre marzo y octubre de cada año triplicando su valor en algunos períodos. Esto indica que el problema de contaminación de la ciudad está muy ligado a los niveles de concentración que presenta este componente ambiental. La distribución temporal de escala diaria también presenta una tendencia marcada y característica para ambas fracciones del material, con máximos nocturnos de concentración de partículas que alcanzan el máximo entre las 22:00 y las 02:00 hrs. En algunos casos se producen también máximos de menor intensidad durante la mañana. La duración de los máximos nocturnos de concentración es de entre ocho y doce horas y se pueden producir consecutivamente durante varios días e incluso semanas, lo que produce un aumento de los índices diarios de calidad de aire.

La distribución espacial de los niveles de concentración de ambas fracciones de partículas en la cuenca indica que los episodios críticos se producen con mayor frecuencia en la estación Pudahuel. En la medida que la peligrosidad de los episodios críticos aumenta, ésta tendencia se hace más clara. Al analizar con mayor detalle algunos años, se aprecia también que cuando mejoran los niveles de calidad de aire promedio registrados para un año, éste patrón espacial no se observa.

Los aportes de $PM_{2.5}$ sobre PM_{10} calculados y los niveles de concentración de partículas finas registrado durante todo el período de análisis en Santiago, sumado a la reciente reducción de los estándares internacionales para $PM_{2.5}$, imponen la necesidad de redirigir los esfuerzos y recursos por parte de las autoridades y la normativa nacional hacia el desarrollo de estrategias de gestión de calidad de aire que otorguen mayor importancia a la fracción fina del material particulado. Esto no sólo significa asignar mayores recursos para abatir y/o restringir las emisiones primarias de fuentes reconocidas de partículas finas, sino que además debe incorporar políticas y estrategias que incluyan los procesos de formación de partículas secundarias. Para incorporar esta nueva dimensión en los actuales planes y normativas de carácter ambiental, se debe primero asignar recursos para lograr un mayor entendimiento de la dinámica de los procesos de formación antes mencionados en la ciudad de Santiago.

Los niveles de concentración de especies secundarias en el material particulado fino de Santiago alcanzan valores por sobre todos los estándares internacionales de calidad de aire revisados, tanto en sus fracciones orgánica como inorgánica. La medición del contenido orgánico de origen secundario en el $PM_{2.5}$ presenta dificultades inherentes a la naturaleza del material, ya que se trata de cientos de compuestos individuales, por lo que la estimación de las especies secundarias a partir del total de especies orgánicas medidas parece una solución ampliamente aceptada en la

actualidad. Durante mayo y junio de cada año en la estación Pudahuel, se alcanzan máximos de concentración de aerosoles orgánicos secundarios que superan las normas de calidad de aire para $PM_{2.5}$ de diferentes instituciones y organismos internacionales.

Por otro lado, el contenido inorgánico de origen secundario se puede establecer con mayor certeza. Se trata únicamente de tres especies químicas que pueden ser medidas en el material particulado y cuyos precursores gaseosos están claramente establecidos, lo que se hace factible realizar seguimientos y estrategias de gestión bien orientadas. Las concentraciones de amonio, nitrato y sulfato encontradas permiten analizar la acumulación diaria que se produce durante el desarrollo de un episodio crítico de varios días y observar el efecto de las primeras precipitaciones intensas del año en el contenido de estas sales en el material particulado. Una mejor resolución temporal de los valores medidos permite también analizar el resultado de las estrategias de reducción de emisiones de los precursores y estudiar la dinámica del proceso de formación de micro cristales inorgánicos que puede producirse en el orden de las horas o del día y la noche.

El análisis de componentes principales sobre los valores medidos indica que los factores meteorológicos tienen influencia en la concentración de iones inorgánicos secundarios solubles del material particulado. No obstante, para estudiar en detalle los mecanismos con que estos actúan en la atmósfera se requiere de información con una mejor resolución temporal de las variables, de manera de formular modelos más cercanos a la realidad. Los resultados muestran también que hay otros factores, como la presencia de los precursores gaseosos, cambios en el patrón de emisiones o fenómenos de transporte, que también tienen una influencia tal vez más significativa en el proceso de formación de sales secundarias que las variables meteorológicas, cuya

variabilidad entre los diferentes sitios siempre fue menor que la variabilidad encontrada para los iones solubles de origen secundario. Así, las diferencias en el contenido de sales inorgánicas secundarias encontrado entre los diferentes sitios se explica fundamentalmente por las diferencias entre la concentración atmosférica de los precursores gaseosos de la formación de sales en el material particulado de los tres sitios, mientras que los factores meteorológicos tienen menor incidencia en el contenido final de sales secundarias registrado en las diferentes estaciones. Variables con mayor correlación con el contenido de sales secundarias como la temperatura o la humedad relativa son fundamentales para que el proceso de formación tenga lugar en ciertas condiciones ambientales, sin embargo, según los resultados analizados no determinan las diferencias en el contenido de sales que pueden existir entre los diferentes sectores de la cuenca.

El transporte de material desde el sector oriente y centro de la cuenca ha sido una hipótesis aceptada pero no demostrada para entender la distribución espacial de los episodios críticos en Santiago. Si bien el transporte aéreo por efecto del viento existe dentro de la cuenca durante los eventos de contaminación, su intensidad es muy baja y no presenta una dirección predominante cuando se producen los máximos nocturnos de concentración. Más aún, la dirección predominante del viento en las horas previas al máximo nocturno es Sur y Sur-suroeste, por lo que el transporte de material desde el centro de Santiago hacia Pudahuel se presenta como una explicación a lo menos insuficiente en cuanto a la mayor frecuencia de los eventos registrados en Pudahuel respecto a otras estaciones.

Un análisis detallado del proceso de formación de sales inorgánicas debe incorporar la modelación atmosférica que incluya los tiempos de mezclado del aire dentro de la cuenca de Santiago, así como también los tiempos de residencia de los

precursores gaseosos y la cinética del proceso de formación de sales secundarias. Las explicaciones planteadas en este trabajo suponen que los tiempos de residencia de los gases precursores y la dinámica de la formación de sales secundarias es más rápida que los tiempos de mezclado del aire dentro de la cuenca, haciendo que las emisiones locales de los precursores en diferentes sectores de la ciudad produzcan un contenido diferente de sales secundarias en las partículas.

El contenido de amoníaco presente en diversos puntos de la cuenca de Santiago presenta diferencias estadísticamente significativas. Este hecho es determinante para explicar las diferencias encontradas entre el contenido de sales secundarias en el material particulado fino de los tres sitios y por lo tanto puede contribuir al entendimiento de las características propias de algunos de los episodios críticos que ocurren en Santiago. Según la literatura, la razón amonio/sulfato condiciona el reparto de las especies insolubles en la fase líquida del aerosol, por lo que el alto contenido de amoníaco encontrado en las comunas del sector poniente determina el alto contenido de amonio, nitrato y sulfato en el material particulado fino del sitio de Pudahuel. De este modo, en ciertos eventos donde las condiciones fisicoquímicas y meteorológicas son propicias, un contenido mayor de especies secundarias en las partículas de Pudahuel determina un aumento mayor de la concentración de partículas totales respirables, produciendo episodios de mayor intensidad respecto a otros sectores de la ciudad. La resolución temporal de los registros de amoníaco (~1mes) y la ausencia de más sitios de muestreo de aerosoles en el sector poniente de la capital impiden un entendimiento mas acabado de los mecanismos involucrados en la formación de estas especies, no obstante, muestran las proyecciones que deben seguir las investigaciones en este tema.

El estudio de las partículas atmosféricas por microscopía acoplada con métodos espectrométricos permite encontrar características morfológicas comunes asociadas al contenido elemental del material, lo cual además hace posible de inferir el origen de las partículas presentes en las muestras. El análisis sobre el material particulado de la ciudad de Santiago muestra que existen patrones morfológicos asociados a la composición elemental de éste. Estos patrones son identificables con mayor claridad en la fracción gruesa del material, debido a que se requiere menor amplificación para observar el detalle de las partículas y a que la saturación de los filtros en esta fracción es menor.

La observación del material particulado con el microscopio electrónico revela que la contaminación atmosférica en la ciudad de Santiago es un fenómeno tan complejo, que difícilmente puede ser comprendido en toda su dimensión a través del estudio reduccionista de métodos que buscan dar explicaciones absolutas a una realidad llena de matices en permanente cambio. El conocimiento de los componentes primarios y secundarios presentes en el material particulado en tiempo real es un gran avance para establecer mejores y más claras estrategias de gestión de calidad de aire que permitan hacer de Santiago una ciudad libre de contaminación por partículas.

Bibliografía

1. "Air Quality: EPA's 2006 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard"; CRS Report for Congress; Robert Esworthy and James E. McCarthy; Specialists in Environmental Policy Resources, Science, and Industry Division; EPA, 2007.
2. D.S. No. 58 de 2003, "Reformula y actualiza el Plan de Prevención y descontaminación Atmosférica para la Región Metropolitana (PPDA); Ministerio Secretaría General de la Presidencia (DO 29.01.2004).
3. "Evaluaciones del desempeño ambiental - CHILE". Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) y Comisión Económica Para América Latina y el Caribe (CEPAL); (2005).
4. "Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre"; Actualización mundial 2005.
5. "Informe País, Estado del medio ambiente en Chile"; Comisión Nacional del Medio Ambiente; (2002); Capítulo 1.
6. Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., (1998). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Wiley, New York.
7. "The Particle Pollution Report, Current Understanding of Air Quality and Emissions through 2003"; EPA, 2004.
8. "The Partucle Pollution Report – Current Understanding of Air Quality and Emissions through 2003". U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Emissions, Monitoring, and Analysis Division (2003).
9. USEPA United States Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov>.
10. WHO air quality guidelines global update 2005; Report on a Working Group meeting, Bonn, Germany, 18-20 October 2005.
11. Aaltonen, E.T. & Francisco, J .S. "HOSO₂-H₂O radical complex and its possible effects on the production of sulfuric acid in the atmosphere". *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), 1216-1221.

12. Anderson N., Strader R., Davidson C., "Airborne reduced nitrogen: ammonia emissions from agriculture and other sources", *Environment International* **2003**, 29, 277–286.
13. Artaxo P., Oyola P., Martinez R.; "Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile"; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 (1999) 409-416.
14. Artaxo P.; "Aerosol Characterization Study in Santiago de Chile Wintertime 1998"; reported prepared for CONAMA-RM (1998).
15. Artaxo P.; "Aerosol Source Apportionment in Santiago de Chile Wintertime 1996"; reported prepared for CONAMA-RM (1996).
16. Atkinson, R. "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, *Atmospheric Environment* 24A (1990) 1-41.
17. Atkinson, R. J. "Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x". *Atmospheric Environment* 34 (2000), 2063-2101.
18. Baker K., Scheff P., "Photochemical model performance for PM_{2.5} sulfate, nitrate, ammonium, and precursor species SO₂, HNO₃, and NH₃ at background monitor locations in the central and eastern United States", *Atmospheric Environment* **2007**, 41, 6185–6195.
19. Baldasano J.M., Valera E., Jiménez P.; "Air quality data from large cities"; *The Science of the Total Environment* **307**, 141–165(2003).
20. Barone T.L., Zhu Y., "The morphology of ultrafine particles on and near major freeways", *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 6749-6758.
21. Battye W., Aneja V., Roelle P., "Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories", *Atmospheric Environment* **2003**, 37, 3873-3883.
22. Biskos G., Buseck P., Martin S., "Hygroscopic growth of nucleation-mode acidic sulfate particles", *Journal of Aerosol Science* **2008**, 40, 338-347.
23. Brook J., Wiebe A., Woodhouse S., Audette C., Dann T., Callaghan S., Piechowski M., Dabek-Zlotozynska E., J. Dlouhy; "Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity, sulphate, PM_{2.5} and PM₁₀ across multiple canadian locations"; *Atmospheric Environment* 31, N°24, pp 4223-4236 (1997).

24. Calvert, J.G., Stockwell, W.R., "Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry". *Environmental Science and Technology* 17 (1983), 428A-443A.
25. Cao J., Lee S., Ho K., Zou S., Fung K., Li Y., Watson J., Chow J.; "Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China"; *Atmospheric Environment* 38, 4447-4456 (2004).
26. Casuccio G., "Measurement of fine particulate matter using electron microscopy techniques", *Fuel Processing Technology* 2004, 85, 763-779.
27. Chan M. & Chan C., "Mass transfer effects on the hygroscopic growth of ammonium sulfate particles with a water-insoluble coating", *Atmospheric Environment* 2007, 41, 4423-4433.
28. Chang C., Hwang C., Wang P., Hu T., and Cheng T.; "Effects of concentrate ambient particles on heart rate, blood pressure, and cardiac contractility in spontaneously hypertensive rats"; *Inhalation Toxicology* 16, (2004), 421-429.
29. Chen S., "Characterization of atmospheric PM₁₀ and related chemical species in southern Taiwan during the episode days", *Chemosphere* 2003, 53, 29-41.
30. Chen Shui-Jen, Lien-Te Hsieh, Chi-Cheng Tsai, Guor-Cheng Fang; "Characterization of atmospheric PM₁₀ and related chemical species in southern Taiwan during the episode days".
31. Chow Judith C., Watson John G., Edgerton Sylvia A., Vega Elizabeth; "Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997"; *The Science of the Total Environment* 287 (2002) 177_201.
32. Christensen, P.S., Wedel, S. & Livbjerg, H. "The Kinetics of the Photolytic Production of Aerosols from SO₂ and NH₃ in Humid Air". *Chemical Engineering Science* 49 (1994), 4605-4614.
33. Chu S., "PM_{2.5} episodes as observed in the speciation trends network", *Atmospheric Environment* 2004, 38, 5237-5246.
34. Chu S., "Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method", *Atmospheric Environment* 39, 1383-1392(2005).
35. Conner T., Williams R., "Identification of possible sources of particulate matter in the personal cloud using SEM/EDX", *Atmospheric Environment* 2004, 38, 5305-5310.

36. Dan M., "The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing", *Atmospheric Environment* **38**, 3443-3452(2004).
37. Delfino, R. J. et ál., "Association of asthma symptoms with peak particulate air pollution and effect modification by anti-inflammatory medication use", *Environmental health perspectives* **110**, 607-617(2002).
38. Devlin R. and R. W.; "Particulate matter exposure in cars is associated with cardiovascular effects in healthy young men"; *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **169**, (2004), 934-940.
39. Didyk B., Simoneit B., Pezoa L., Riveros M., Flores A.; "Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization"; *Atmospheric Environment* **34** (2000) 1167-1179.
40. Donahue N., Robinson A. & Pandis S., "Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol", *Atmospheric Environment* **43**, 94-106(2009).
41. Duan F. et ál., "Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China", *Chemosphere* **60**, 355-64 (2005).
42. Dusek U., Leader P. & Pollution, "T.A. Interim Report IR-00-066: Secondary Organic Aerosol - Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe", *Source* (2000).
43. Eatough Delbert J., Long Russell W., Modey William K., Eatough Norman L.; "Semi-volatile secondary organic aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge"; *Atmospheric Environment* **37** (2003) 1277-1292.
44. Edgerton E., Saylor R., Hartsell B., Jansen J., Hansen D., "Ammonia and Ammonium measurements from the southeastern United States", *Atmospheric Environment* **2007**, **41**, 3339-3351.
45. Fisseha R., Dommen J., Sax M., Paulsen D., Kalberer M., Maurer R., F. Weingartner Ho fler E. and Baltensperger U.; "Identification of Organic Acids in Secondary Organic Aerosol and the Corresponding Gas Phase from Chamber Experiments"; *Analytical Chemistry* (2004), **76**,6535-6540.
46. Flechard, C.R. & Fowler,D. "Atmospheric ammonia at a moorland site. I: The meteorological control of ambient ammonia concentrations and the influence of local sources". *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **124** (1998), 733-757.

47. Flechard, C.R. & Fowler, D. "Atmospheric ammonia at a moorland site. II: Long-term surface- atmosphere micrometeorological flux measurements". *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 124 (1998), 759-791.
48. Fromme H., Diemer J., Dietrich S., et ál., "Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air", *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 6597-6605.
49. Gallardo L., Olivares G., Langner J., Aarhus B.; " Coastal lows and sulfur air pollution in Central Chile"; *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3829-3841.
50. Goss C., Newsom S., Schildcrout J., Sheppard L., and Kaufman J., "Effect of ambient air pollution on pulmonary exacerbations and lung function in cystic fibrosis"; *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 169, (2004), 816-821.
51. Hiranuma N., Brooks S. D., Auvermann B. W., Littleton R., "Using environmental scanning electron microscopy to determine the hygroscopic properties of agricultural aerosols", *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 1983-1994.
52. Hu M., Wu Z., Slanina J., et ál. "Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China", *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 6310-6320.
53. Huang Xia-Feng, Hua M., Hea Ling-Yan, Tang Xiao-Yan; "Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China"; *Atmospheric Environment* 39 (2005) 2819-2827.
54. Jang Myoseon, Czoschke Nadine M., Lee Sangdon, Kamens Richard M.; "Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions"; *Science* 298 (2002), 814-817.
55. Jeong C. et ál., "Measurement of real-time PM mass, sulfate, and carbonaceous aerosols at the multiple monitoring sites", *Atmospheric Environment* **2004**, 38, 5247-5256.
56. Jiang W., "Instantaneous secondary organic aerosol yields and their comparison with overall aerosol yields for aromatic and biogenic hydrocarbons", *Atmospheric Environment* **37**, 5439-5444(2003).
57. Kane S.M., Caloz F. & Leu M.T. "Heterogeneous uptake of gaseous N₂O₅ by (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, and H₂SO₄ aerosols" *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), 6465-6470.

58. Kleindienst T.E., Smith D.F., Li W., Edney E.O., Driscoll D.J., R.E. Speer, W.S. Weathers. "Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol". *Atmospheric Environment* 33 (1999) 3669-3681.
59. Kourtidis K. & Ziomas I., "Estimation of secondary organic aerosol (soa) production from traffic emissions in the city of Athens", *Physics* 1, 33-38(1999).
60. Kourtidis K., Ziomas I., "Estimation of secondary organic aerosols (SOA) production from traffic emissions in the city of Athens". *Global Nest: the Int. J.* Vol 1, No 1, pp 33-39, 1999.
61. Kroll J.H. & Seinfeld J.H., "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere", *Atmospheric Environment* 42, 3593-3624(2008).
62. Kuhns Hampden, Bohdan Val, Chow Judy C., Etyemezian Vicken, Green Mark C., Herlocker Douglas, Kohl Steven, McGown Michael, Ramsdell June, Stockwell William R., Toole Michael, Watson John; "The Treasure Valley secondary aerosol study I: measurements and equilibrium modeling of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho"; *Atmospheric Environment* 37 (2003) 511-524.
63. Kukkonen J., Pohjola M., Ssokhi R., Luhana L., Kitwiroon N., Fragkou L., Rantamaki M., Berge E., Odegaard V., Havardslordal L., "Analysis and evaluation of selected local-scale PM air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo", *Atmospheric Environment* 2007, 39, 2759-2773
64. Lai S., Zou S., Cao J., Lee S., Ho K., "Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, south China", *Journal of environmental sciences (China)*, 2007, 19, 939-47.
65. Li X., Shen Z., Cao J., Liu S., Zhu C. & Zhang T.; "Distribution of carbonaceous aerosol during spring 2005 over the Horqin Sandland in northeastern China"; *China Particuology* 4, 316-322 (2006).
66. Liu S., Hu M., Slanina S., et al., "Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China", *Atmospheric Environment*. 2008; 42(25):6284-6295.
67. M.J. Roadman, 1, J.R. Scudlarka, J.J. Meisinger, W.J. Ullmana.; "Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia

- concentrations in agricultural settings"; *Atmospheric Environment* **2003**, 37, 2317-2325.
68. Marcazzan G.M., G. Valli, R. Vecchi; "Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode"; *The Science of the Total Environment* 298 (2002) 65-79.
69. Molina, M.J. & Molina, L.T. "Megacities and atmospheric pollution". *Journal of the Air & Waste Management Association* 54 (2004), 644-680.
70. Moya Mireya, Castro Telma, Zepeda Monica, Báez Armando; "Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City"; *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3581-3591.
71. Mozurkewich, M. & Calvert, J.G. "Reaction Probability of N_2O_5 on Aqueous Aerosols"; *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 93 (1988) 15889-15896.
72. Na K., "Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California", *Atmospheric Environment* **38**, 1345-1355 (2004).
73. Na Kwangsam, Sawant Aniket A., Song Chen, David R. Cocker III; "Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California"; *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1345-1355.
74. Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., "Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields", *Environmental Science and Technology* 30 (1996), 2580-2585.
75. Olszyna K., Bairai S., Tanner R., "Effect of ambient NH_3 levels on $PM_{2.5}$ composition in the Great Smoky Mountains National Park", *Atmospheric Environment* **2005**, 39, 4593-4606.
76. Pankow, J.F., "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere". *Atmospheric Environment* 28 (1994a), 185-188.
77. Pankow, J.F., "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol". *Atmospheric Environment* 28 (1994b), 189-193.

78. Pavlovic R., Nopmongcol U., Kimura Y., Allen D., "Ammonia emissions, concentrations and implications for particulate matter formation in Houston, TX", *Atmospheric Environment* **2006**, 40, S538-S551.
79. Pope C.; "What do epidemiologic findings tell us about health effects of environmental aerosols?"; *Journal of Aerosol Medicine-Deposition Clearance and Effects in the lung* 13, (2000), 335-354.
80. Querol X., Alastuey A., Ruiz C., Artiñano B., Hansson H., Harrison R., Buringh E., Brink H., Lutz M., Bruckmann P., Straehl P., Schneider J., "Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities", *Atmospheric Environment* **2004**, 38, 6547-6555.
81. Rappengluck B., Schmitza R., Bauerfeinda M., F. Cereceda-Balib, D. von Baerc, H. Jorquerad, Y. Silvae, P. Oyola; "An urban photochemistry study in Santiago de Chile"; *Atmospheric Environment* 39 (2005) 2913-2931.
82. Rubio M. A., Lissi E., Villena G.; "Nitrite in rain and dew in Santiago city, Chile. Its possible impact on the early morning start of the photochemical smog"; *Atmospheric Environment* 36 (2002) 293-297.
83. Russell M., "Seasonal and spatial trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas", *Atmospheric Environment* **38**, 3225-3239(2004).
84. Rutllant J., Garreaud R.; "Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: Towards an objective episode forecasting"; *Environmental Monitoring and Assessment* 34, (1995), 223-244.
85. Schmitz Rainer; "Modelling of air pollution dispersion in Santiago de Chile"; *Atmospheric Environment* 39 (2005) 2035-2047.
86. Seinfeld J.; "Urban air pollution - State of the Science"; *Science* 243, (1989), 745-752.
87. Solórzano Lucia, Institute of Marine Resources, University of California, San Diego "Determination of Ammonia in Natural Waters by the Phenolhypoclorite Methods", Notes and Coments, 799-801.
88. Stephanou E.G. Kavouras I.G., "Atmospheric secondary organic aerosol formation through heteromolecular nucleation", *Society* **5**, (2003).
89. Stockwell William R., Hampden Kuhns, Vicken Etyemezian, Mark C. Green, Judith C. Chow, John G. Watson; "The Treasure Valley secondary aerosol study

- II: modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho"; *Atmospheric Environment* 37 (2003) 525–534.
90. Strader Ross, Lurmann Fred, Pandis Spyros N.. "Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter". *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4849-4863.
91. Takekawa H., "Secondary Organic Aerosol Formation from Photochemical Reaction of Aromatic Hydrocarbons", *Review Literature And Arts Of The Americas* 38, 57-62
92. Takekawa Hideto, Minoura Hiroaki, Yamazaki Satoshi; "Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons"; *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3413–3424.
93. Tan J., Duan J., He K., et ál., "Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou", *Journal of Environmental Sciences* 2009, 21, 774-781.
94. Tsapakis M. et ál., "The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile", *Atmospheric Environment* 36, 3851-3863(2002).
95. Tsapakis Manolis, Lagoudakia Evaggelia, Stephanou Euripides G., Kavouras Ilias G. Koutrakis Petros, Oyola Pedro, von Baer Dietrich; "The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile"; *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3851–3863.
96. Tsapakis Manolis, Stephanou Euripides G.; "Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling"; *Atmospheric Environment* 37 (2003) 4935–4944.
97. Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., "Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin, a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations" *Atmospheric Environment Part A, General Topics* 25, 207–215 (1991).
98. Urch B., Brook J., Wasserstein D., Brook R., Rajagopalan S., Corey P. And Silverman F.; "Relative contributions of PM_{2.5} chemical constituents to acute arterial vasoconstriction in humans"; *Inhalation Toxicology* 16, (2004), 345-352.

99. Vecchi R. et ál., "Organic and inorganic sampling artefacts Assessment", *Atmospheric Environment* **2008**, 43, 1713-1720.
100. Walker J., Whitall D., Robarge W., Paerl H., "Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density", *Atmospheric Environment* **2004**, 38, 1235-1246.
101. Yang H. et ál., "The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM in Nanjing, China", *Atmospheric Environment* **2005**, 39, 3735-3749.
102. Yu S., et ál., "Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios", *Atmospheric Environment* **38**, 5257-5268(2004).

Anexo A: Validación analítica del método

La validación del método se realizó evaluando parámetros como linealidad, precisión, exactitud, sensibilidad y límites de detección y cuantificación, para lograr con esto un mayor grado de confianza estadística acerca de las mediciones. En esta sección se incluye la validación del método analítico a través de la determinación de parámetros analíticos como la precisión del método, exactitud, límite de detección y cuantificación. La metodología empleada para determinar cada uno de estos parámetros y los resultados obtenidos se detalla a continuación.

Linealidad

Para establecer el rango de linealidad del método se elaboraron curvas de calibración para los distintos iones mediante la aplicación de concentraciones del estándar entre 1 y 100 ppm para aniones y de 3 a 40 ppm para cationes. Las inyecciones se realizaron en triplicado, calculando un promedio entre sus valores. Para los aniones la respuesta del equipo resultó ser lineal en un rango amplio de concentración (3-100 ppm), pero se seleccionó entre 3 y 40 ppm de acuerdo al análisis del error encontrado en las mediciones de mayor concentración y en función de los valores medidos en los extractos de material particulado. Para los cationes se encontró un amplio rango lineal entre 1 y 40 ppm, de los cuales se utilizó valores entre 1 y 30 ppm para Potasio y Magnesio, 1 y 20 ppm para Calcio y entre 1 y 40 ppm para amonio, debido a las mismas razones expuestas anteriormente. Estos rangos se eligieron ya que estudios preliminares han mostrado que los valores encontrados se encuentran en estos rangos de concentración. La Figura 61 y la Figura 62 presentan las curvas de calibración para todas las especies medidas:

Curvas de Calibración Cationes

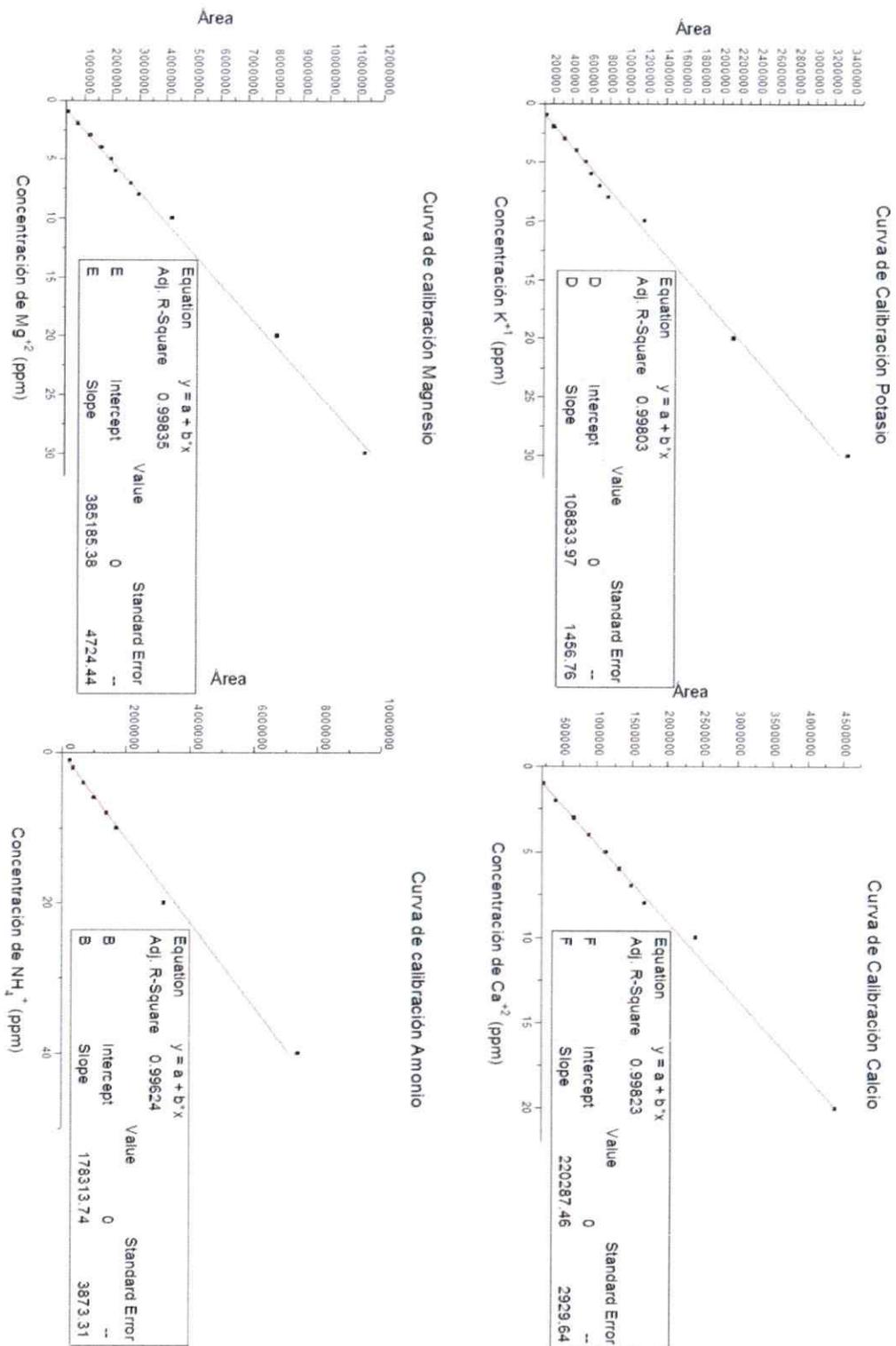


Figura 61. Curvas de calibración cationes.

Curvas de Calibración Aniones

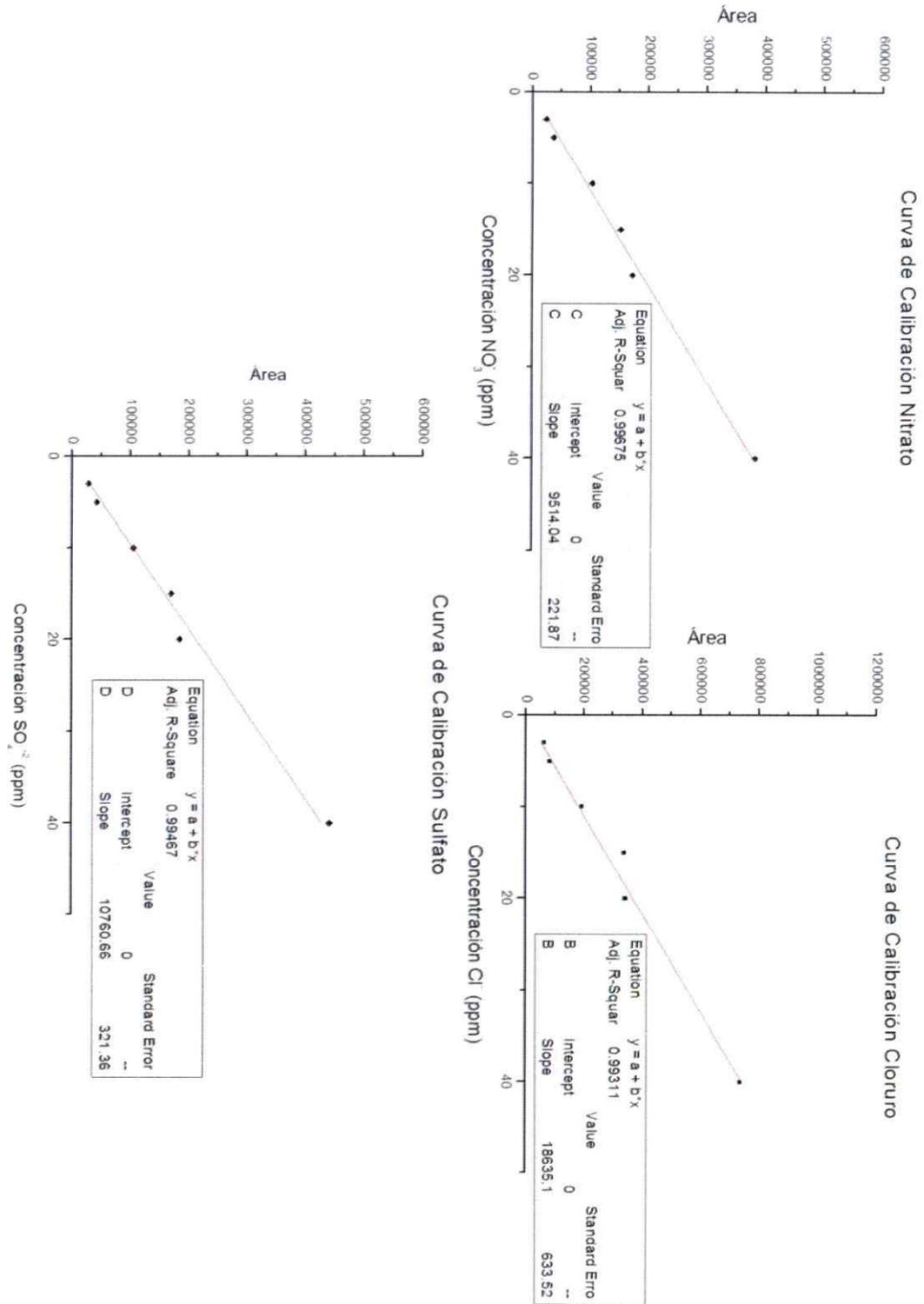


Figura 62. Curvas de calibración aniones.

De estas curvas se obtienen las siguientes ecuaciones de la recta junto con su R^2 :

Tabla 41. Datos de curva de Calibración.

| Cationes | | R^2 |
|----------------|------------------|--------|
| Calcio | $Y = 220287,46X$ | 0,9982 |
| Magnesio | $Y = 385185,38X$ | 0,9983 |
| Potasio | $Y = 108833,97X$ | 0,9980 |
| Amonio | $Y = 178313,74X$ | 0,9962 |
| Aniones | | |
| Sulfato | $Y = 10760,66X$ | 0,9947 |
| Nitrato | $Y = 9514,04X$ | 0,9968 |
| Cloruro | $Y = 18635,09X$ | 0,9931 |

Precisión

Para evaluar la precisión del método se prepararon dos soluciones de concentraciones conocidas, una con los diversos cationes y otra para los aniones, cada una de las cuales se inyectó ocho veces para calcular la desviación estándar del método, la ecuación utilizada fue:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (A1)$$

Donde

x_i = Valor i -ésimo de medición

\bar{x} = Promedio de valores medidos

N = Cantidad de medidas realizadas

Posterior a éste cálculo se estudió el porcentaje de variación referido al área promedio generada por el equipo. La precisión del método se evaluó determinando la proximidad de valores obtenidos por inyecciones sucesivas de estándares, tanto para cationes como para aniones.

Las soluciones de concentración conocida se prepararon con 20ppm de amonio, 3ppm de potasio, 1ppm de magnesio y 5ppm de calcio, y otra con 20ppm de sulfato, 30ppm de nitrato y 3ppm de cloruro. Estas soluciones se inyectaron ocho veces generando las siguientes áreas:

Tabla 42. Áreas medidas en ocho replicas para aniones.

| Repetición | Nº de cuentas | | |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| | cloruro | nitrito | sulfato |
| 1º | 64202 | 330546 | 242488 |
| 2º | 62139 | 338415 | 278549 |
| 3º | 63234 | 360964 | 271435 |
| 4º | 51236 | 302256 | 217644 |
| 5º | 59612 | 395482 | 242529 |
| 6º | 68104 | 322984 | 246990 |
| 7º | 69338 | 346185 | 242395 |
| 8º | 70922 | 351635 | 218814 |
| ÁREA PROMEDIO | 63598 | 343558 | 245106 |

Tabla 43. Áreas medidas en ocho replicas para cationes.

| Repetición | Nº de cuentas | | | |
|----------------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| | amonio | potasio | magnesio | calcio |
| 1º | 6745264 | 105696 | 275631 | 1228532 |
| 2º | 6762500 | 110421 | 272934 | 1161801 |
| 3º | 6239352 | 101657 | 242637 | 1024422 |
| 4º | 6801080 | 104176 | 260165 | 1147399 |
| 5º | 6570129 | 136553 | 309059 | 1325641 |
| 6º | 5589863 | 107828 | 285610 | 1076950 |
| 7º | 6251000 | 112937 | 264399 | 1084085 |
| 8º | 6673991 | 109802 | 283313 | 1230098 |
| ÁREA PROMEDIO | 6454147 | 111134 | 274219 | 1159866 |

Junto con la desviación estándar, se calculó el porcentaje de variación que poseen cada uno de los iones, los cuales se presentan a continuación:

Tabla 44. Variación porcentual aniones

| | Nº de cuentas | | |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | cloruro | nitrito | sulfato |
| ÁREA PROMEDIO | 63598 | 343558 | 245106 |
| Desviación estándar | 6304 | 27765 | 21651 |
| Porcentaje Variación | 9,9 | 8,1 | 8,8 |

Tabla 45. Variación porcentual cationes

| | Nº de cuentas | | | |
|----------------------|---------------|---------|----------|---------|
| | amonio | potasio | magnesio | calcio |
| ÁREA PROMEDIO | 6454147 | 111134 | 274219 | 1159866 |
| Desviación estándar | 413412 | 10892 | 19717 | 98743 |
| Porcentaje Variación | 6,4 | 9,8 | 7,2 | 8,5 |

Para todos los aniones en estudio se observa una variación de entre un 8% y un 10%.

El caso de los cationes, potasio presentó el porcentaje de variación más alto, el cual no supera el 10%.

Los porcentajes de variación no superan el 10%, siendo suficientes para el análisis, ya que valores sobre 10% son considerados no confiables.

Exactitud

Error del Método

El error asociado al método se evaluó realizando estándares con concentración conocida para posteriormente determinar la concentración entregada por la curva de calibración. Con esta determinación se procede a determinar el error absoluto del método, el cual se realiza utilizando la Ec.2:

$$Ea = \bar{\chi} - \chi_t \quad (A2)$$

Donde:

$\bar{\chi}$ = Valor promedio de mediciones.

χ_t = Valor aceptado como verdadero.

Posteriormente se estudió el error relativo para cada uno de los iones en estudio, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación:

$$Er = \frac{Ea}{\chi_t} * 100 \quad (A3)$$

Donde:

χ_t = Valor aceptado como verdadero.

Los estándares utilizados corresponden a los de la curva de calibración. La medición en el equipo de los estándares de concentración conocida permite generar las siguientes áreas promedio:

Tabla 46. Áreas promedio para cationes.

| Cationes Concentración (ppm) | Nº de cuentas | | | |
|---------------------------------|---------------|----------|---------|---------|
| | Potasio | Magnesio | Calcio | Amonio |
| 1 | 110371 | 356864 | 213655 | 228038 |
| 2 | 191978 | 704747 | 387153 | 325410 |
| 3 | 308801 | 1164660 | 657224 | n/r |
| 4 | 436945 | 1573630 | 874691 | 661711 |
| 5 | 537536 | 1948550 | 1112710 | n/r |
| 6 | 593305 | 2115460 | 1302050 | 989250 |
| 7 | 685411 | 2660600 | 1478380 | n/r |
| 8 | 775739 | 2948510 | 1656420 | 1381830 |
| 10 | 1162180 | 4184400 | 2390770 | 1700940 |
| 20 | 2116890 | 8044750 | 4387020 | 3175110 |
| 30 | 3339680 | 11296500 | n/r | n/r |
| 40 | n/r | n/r | n/r | 7375190 |

- n/r = No realizado
- n/d = No detectado

Tabla 47. Áreas promedio para aniones

| Aniones Concentración (ppm) | Nº de cuentas | | |
|--------------------------------|---------------|---------|---------|
| | Cloruro | Nitrato | Sulfato |
| 3 | 63344 | 25932 | 29602 |
| 5 | 82840 | 37740 | 43907 |
| 10 | 193551 | 104442 | 107502 |
| 15 | 339045 | 153323 | 172171 |
| 20 | 342565 | 173935 | 186016 |
| 40 | 737087 | 383854 | 442454 |

De esta forma se obtienen las concentraciones calculadas y teóricas para cada uno de los iones presentes.

Tabla 48. Concentraciones determinadas por curva calibración para cationes.

| Cationes | | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Concentración Teórica (ppm) | Potasio Calculado (ppm) | Magnesio Calculado (ppm) | Calcio Calculado (ppm) | Amonio Calculado (ppm) |
| 1 | 1,01 | 0,93 | 0,97 | 1,28 |
| 2 | 1,76 | 1,83 | 1,76 | 1,82 |
| 3 | 2,84 | 3,02 | 2,98 | n/r |
| 4 | 4,01 | 4,09 | 3,97 | 3,71 |
| 5 | 4,94 | 5,06 | 5,05 | n/r |
| 6 | 5,45 | 5,49 | 5,91 | 5,55 |
| 7 | 6,30 | 6,91 | 6,71 | n/r |
| 8 | 7,13 | 7,65 | 7,52 | 7,75 |
| 10 | 10,68 | 10,86 | 10,85 | 9,54 |
| 20 | 19,45 | 20,89 | 19,91 | 17,81 |
| 30 | 30,69 | 29,33 | n/r | n/r |
| 40 | n/r | n/r | n/r | 41,36 |

Tabla 49. Concentraciones determinadas por curva calibración para aniones.

| Aniones | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Concentración Teórica (ppm) | Cloruro Calculado (ppm) | Nitrato Calculado (ppm) | Sulfato Calculado (ppm) |
| 3 | 3,40 | 2,73 | 2,75 |
| 5 | 4,45 | 3,97 | 4,08 |
| 10 | 10,39 | 10,98 | 9,99 |
| 15 | 18,19 | 16,12 | 16,00 |
| 20 | 18,38 | 18,28 | 17,29 |
| 40 | 39,55 | 40,35 | 41,12 |

Con los datos presentados en la Tabla 48 y la Tabla 49 se calculó el error absoluto del método para cada ión en estudio. Esto se realizó utilizando la ecuación A2, los valores obtenidos se presentan en tabla A.10 y A.11:

Tabla 50. Errores Absolutos para cationes.

| Concentración Teórica (ppm) | Cationes | | | | Error Absoluto | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------|----------------|--------------|--------------|
| | Potasio Calculado (ppm) | Magnesio Calculado (ppm) | Calcio Calculado (ppm) | Amonio Calculado (ppm) | Potasio (ppm) | Magnesio (ppm) | Calcio (ppm) | Amonio (ppm) |
| 1 | 1,01 | 0,93 | 0,97 | 1,28 | 0,01 | 0,07 | 0,03 | 0,28 |
| 2 | 1,76 | 1,83 | 1,76 | 1,82 | 0,24 | 0,17 | 0,24 | 0,18 |
| 3 | 2,84 | 3,02 | 2,98 | n/r | 0,16 | 0,02 | 0,02 | n/r |
| 4 | 4,01 | 4,09 | 3,97 | 3,71 | 0,01 | 0,09 | 0,03 | 0,29 |
| 5 | 4,94 | 5,06 | 5,05 | n/r | 0,06 | 0,06 | 0,05 | n/r |
| 6 | 5,45 | 5,49 | 5,91 | 5,55 | 0,55 | 0,51 | 0,09 | 0,45 |
| 7 | 6,30 | 6,91 | 6,71 | n/r | 0,70 | 0,09 | 0,29 | n/r |
| 8 | 7,13 | 7,65 | 7,52 | 7,75 | 0,87 | 0,35 | 0,48 | 0,25 |
| 10 | 10,68 | 10,86 | 10,85 | 9,54 | 0,68 | 0,86 | 0,85 | 0,46 |
| 20 | 19,45 | 20,89 | 19,91 | 17,81 | 0,55 | 0,89 | 0,09 | 2,19 |
| 30 | 30,69 | 29,33 | n/r | n/r | 0,69 | 0,67 | n/r | n/r |
| 40 | n/r | n/r | n/r | 41,36 | n/r | n/r | n/r | 1,36 |

Tabla 51. Errores Absolutos para aniones.

| Concentración Teórica (ppm) | Aniones | | | Error Absoluto | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------|---------------|
| | Cloruro Calculado (ppm) | Nitrato Calculado (ppm) | Sulfato Calculado (ppm) | Cloruro (ppm) | Nitrato (ppm) | Sulfato (ppm) |
| 3 | 3,40 | 2,73 | 2,75 | 0,40 | 0,27 | 0,25 |
| 5 | 4,45 | 3,97 | 4,08 | 0,55 | 1,03 | 0,92 |
| 10 | 10,39 | 10,98 | 9,99 | 0,39 | 0,98 | 0,01 |
| 15 | 18,19 | 16,12 | 16,00 | 3,19 | 1,12 | 1,00 |
| 20 | 18,2 | 17,9 | 17,5 | 1,62 | 1,72 | 2,71 |
| 40 | 39,9 | 39,7 | 40,7 | 0,45 | 0,35 | 1,12 |

Finalmente se calculó el error relativo utilizando la ecuación A3:

$$Er = \frac{Ea}{\chi_i} * 100$$

Tabla 52. Errores relativos para cationes.

| Concentración Teórica (ppm) | Error Relativo (%) | | | |
|-----------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Potasio | Magnesio | Calcio | Amonio |
| 1 | 1,0 | 7,0 | 3,0 | 28,0 |
| 2 | 12,0 | 8,5 | 12,0 | 9,0 |
| 3 | 5,3 | 0,7 | 0,7 | n/r |
| 4 | 0,3 | 2,3 | 0,8 | 7,3 |
| 5 | 1,2 | 1,2 | 1,0 | n/r |
| 6 | 9,2 | 8,5 | 1,5 | 7,5 |
| 7 | 10,0 | 1,3 | 4,1 | n/r |
| 8 | 10,9 | 4,4 | 6,0 | 3,1 |
| 10 | 6,8 | 8,6 | 8,5 | 4,6 |
| 20 | 2,8 | 4,5 | 0,5 | 11,0 |
| 30 | 2,3 | 2,2 | n/r | n/r |
| 40 | n/r | n/r | n/r | 3,4 |
| PROMEDIO ERROR | 5,14 | 4,46 | 3,80 | 9,23 |

Tabla 53. Errores relativos para aniones.

| Concentración Teórica (ppm) | Error Relativo (%) | | |
|-----------------------------|--------------------|------------|------------|
| | Cloruro | Nitrato | Sulfato |
| 3 | 13,3 | 9,0 | 8,3 |
| 5 | 11,0 | 20,6 | 18,4 |
| 10 | 3,9 | 9,8 | 0,1 |
| 15 | 21,3 | 7,5 | 6,7 |
| 20 | 8,1 | 8,6 | 13,6 |
| 40 | 1,1 | 0,9 | 2,8 |
| PROMEDIO ERROR | 9,8 | 9,4 | 8,3 |

Los errores encontrados son aceptables, ya que tanto para cationes como para aniones, el error relativo promedio no supera el 10% del valor.

Límite de detección

El límite de detección se analizó preparando curvas de calibración para cationes y aniones de baja concentración, utilizando el intercepto obtenido de estas curvas para estimar la señal del blanco generada por el equipo (\bar{S}_{bl}). Luego se realizó una segunda curva la que incluyó la desviación estándar para cada uno de los valores versus concentración, utilizando el intercepto esta curva para estimar el valor de la desviación estándar del blanco (s_{bl}). La ecuación a utilizar es la siguiente:

$$LD = \frac{(\bar{S}_{bl} + 3 * s_{bl})}{b} \quad (A4)$$

Donde:

b = Pendiente de la primera curva de calibración realizada con concentraciones bajas.

\bar{S}_{bl} = Señal del blanco estimada

s_{bl} = Desviación estándar del blanco estimada.

Para la determinación del límite de detección se realizó una nueva curva de calibración inyectando en triplicado estándares de baja concentración, 0,2 - 2 ppm para cationes y de 1 - 5 ppm para aniones. A continuación se presentan las ecuaciones de la recta obtenidas para cada ión en estudio:

Tabla 54. Ecuación de la recta para baja concentración – cationes.

| Cationes | Ecuación de la recta para baja concentración |
|----------|--|
| Amonio | $Y = 176530x + 7567$ |
| Potasio | $Y = 96634x + 7928$ |
| Magnesio | $Y = 309676x + 31067$ |
| Calcio | $Y = 164975x + 16731$ |

Tabla 55. Ecuación de la recta para baja concentración – aniones.

| Aniones | Ecuación de la recta para baja concentración |
|---------|--|
| Cloruro | $Y = 18552x + 1134,4$ |
| Nitrato | $Y = 6819,9x + 117,87$ |
| Sulfato | $Y = 8439,1x - 478,1$ |

Donde el intercepto asociado a cada una de las curvas corresponde a la estimación de la señal generada por un blanco inyectado.

Posterior a la obtención de estas curvas se determinó la desviación estándar para cada una de las concentraciones estándares inyectadas, utilizando para esta determinación la ecuación A1.

Con las desviaciones estándar calculadas, se realizó una nueva curva, la cual incluyó las concentraciones versus las desviaciones estándar calculadas, esto generó nuevas ecuaciones de la recta, en las cuales el intercepto corresponderá a la estimación de la desviación estándar del blanco:

Tabla 56. Ecuación de la recta para desviación estándar-cationes.

| Cationes | Ecuación de la Recta para Desviación Estándar |
|----------|---|
| Amonio | $Y = 18040x + 1546,6$ |
| Potasio | $Y = 14014x + 2646,4$ |
| Magnesio | $Y = 11112x + 16087$ |
| Calcio | $Y = 6667,6x + 4369,4$ |

Tabla 57. Ecuación de la recta para desviación estándar-aniones.

| Aniones | Ecuación de la Recta para Desviación Estándar |
|---------|---|
| Cloruro | $Y = 1163,7x + 1952,7$ |
| Nitrato | $Y = 749,42x + 397,3$ |
| Sulfato | $Y = 560,5x + 1050,7$ |

Finalmente se utiliza la Ec.4 para calcular el límite de detección, definido como la mínima concentración detectada por el equipo, con un nivel de confianza dado. Los límites obtenidos son los siguientes:

Tabla 58. Límites de detección para cationes y aniones.

| | LD ($\mu\text{g/mL}$) |
|----------|----------------------------|
| Amonio | 0,07 |
| Potasio | 0,16 |
| Magnesio | 0,26 |
| Calcio | 0,18 |

| | LD ($\mu\text{g/mL}$) |
|---------|----------------------------|
| Cloruro | 0,38 |
| Nitrato | 0,19 |
| Sulfato | 0,32 |

Los límites de detección obtenidos son suficientes para la medición de iones de origen secundario en muestras de material particulado, es decir, amonio, nitrato y sulfato, ya que las concentraciones en extractos acuosos se encuentran por sobre estos valores.

Límite de cuantificación

El límite de cuantificación se calculó de manera similar al límite de detección del equipo, sólo que el valor de constante utilizado es 10:

$$LC = \frac{\bar{S}_{bl} + 10 * s_{bl}}{b} \quad (A5)$$

Se obtuvieron los siguientes límites:

Tabla 59. Límites de cuantificación para cationes y aniones.

| Cationes | LC ($\mu\text{g/ml}$) | Aniones | LC ($\mu\text{g/ml}$) |
|----------|-------------------------|---------|-------------------------|
| Amonio | 0,13 | Cloruro | 1,11 |
| Potasio | 0,36 | Nitrato | 0,60 |
| Magnesio | 0,62 | Sulfato | 1,19 |
| Calcio | 0,37 | | |

Los límites de cuantificación obtenidos son suficientes para los iones secundarios amonio, nitrato y sulfato, ya que estudios preliminares indican que los valores obtenidos se encuentran sobre este límite. En el caso de potasio, magnesio, calcio y cloruro los valores medidos en las muestras se encuentran cercanos a este límite, por lo que la determinación de estos analitos es menos confiable en determinadas muestras.

Sensibilidad del método

La sensibilidad permite conocer el estado de un sistema analítico y los cambios de condiciones del sistema en el tiempo.

Para conocer la sensibilidad del método se utilizó las pendientes de las curvas de calibración de rango bajo, donde la pendiente generada en ellas corresponderá a la sensibilidad del método.

Este parámetro se determinó con la pendiente de la curva de calibración realizada para la determinación del límite de detección, de la cual se puede determinar que la sensibilidad del método corresponderá a la pendiente de las respectivas curvas, los valores se presentan a continuación:

Tabla 60. Sensibilidad de sistema analítico para cationes y aniones.

| Cationes | Sensibilidad (UA/ μ g/mL) | Aniones | Sensibilidad (UA/ μ g/mL) |
|----------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| Amonio | 176530 | Cloruro | 18552 |
| Potasio | 96634 | Nitrato | 6820 |
| Magnesio | 309676 | Sulfato | 8439 |
| Calcio | 164975 | | |

Para el caso de los aniones nitrato y sulfato, las variaciones de área por unidad de concentración son muy pequeñas, por esto existe un mayor error asociado al procesamiento de datos a partir de los cromatogramas obtenidos y además el equipo responde de manera menos eficiente que para los cationes a los posibles cambios en la concentración presente en las muestras.

Síntesis Anexo A

La validación indica que el método elegido brinda un nivel de confianza estadísticamente aceptable y suficiente en todos los parámetros estudiados.

En cuanto a la linealidad requerida, este trabajo y otros preliminares han mostrado que las concentraciones de los iones en estudio se encuentran dentro el rango lineal de las curvas de calibración.

La precisión del método es buena, ya que la variación entre mediciones realizadas el mismo día y por el mismo analista no entrega mayores desviaciones.

El error del método es bajo para los iones en estudio no superando el 10%, siendo más importantes para los aniones.

Los límites de detección y cuantificación son adecuados para los niveles de concentración de iones de origen secundario en el material particulado de Santiago. Los iones minoritarios como Mg^{+2} y Ca^{+2} poseen valores de concentración cercanos al límite de cuantificación, aumentando con ello la incertidumbre de la medición.