



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOFÍSICA

**AEROSOL SECUNDARIOS EN SANTIAGO DE CHILE: ESTADO Y
TENDENCIAS**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN METEOROLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA

CAMILO FERNANDO MENARES MENARES

PROFESORA GUÍA:
LAURA GALLARDO KLENNER

PROFESOR COGUÍA:
NICOLAS HUNNEUS LAGOS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO SEGUEL ALBORNOZ
ROBERTO RONDANELLI ROJAS

SANTIAGO DE CHILE
2020

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR
AL GRADO DE MAGÍSTER EN METEOROLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA
POR: CAMILO FERNANDO MENARES MENARES
FECHA: 2020
PROF. GUÍA: LAURA GALLARDO KLENNER
PROF. COGUÍA: NICOLAS HUNNEUS LAGOS

AEROSOLES SECUNDARIOS EN SANTIAGO DE CHILE: ESTADO Y TENDENCIAS

A pesar de la reducción de la concentración de partículas, total ($MP_{2,5}$) y parcialmente (MP_{10}) respirables, observadas en Santiago de Chile desde mediados de los años 1990, informes recientes de la Organización mundial de la Salud (OMS), muestran que la ciudad de Santiago aún se mantiene entre las áreas urbanas más contaminadas del mundo. Los planes de descontaminación implementados desde 1997 han enfatizado medidas destinadas a frenar las actividades responsables de las emisiones primarias de aerosoles, pero, hasta ahora, poca atención se ha prestado a la contaminación fotoquímica. Sin embargo, las razones de mezcla de ozono (O_3) en el este de Santiago regularmente exceden 110 ppbv en verano, mientras que en invierno las razones de mezcla a menudo alcanzan máximos de 90 ppbv. Además, la suma de O_3 y dióxido de nitrógeno (NO_2), denominada O_x ($O_x = O_3 + NO_2$) y utilizada como un estimador de la actividad fotoquímica atmosférica, muestra una tendencia creciente de más de 3.5 ppbv por década en 5 de 8 estaciones en Santiago, donde se dispone de observaciones de estas especies. Esta tendencia es impulsada por el aumento de NO_2 , posiblemente asociado a las crecientes tasas de motorización en Santiago. A falta de datos de la especiación química a largo plazo para aerosoles, este trabajo utiliza la traza de monóxido de carbono (CO) como indicador de aerosoles primarios y los máximos diarios de ozono (O_{3max}) como indicador de la formación de aerosoles secundarios. Esto con el fin de generar una estimación empírica de la fracción secundaria de $MP_{2,5}$. Esta estimación es comparada con la provista por un modelo de dispersión y transporte químico de última generación (EMEP). Ambas aproximaciones son comparables y evidencian una fracción de aerosoles secundarios, que alcanza una contribución cercana al 50% en el total de $MP_{2,5}$ en los últimos años. Todo esto muestra la necesidad en la toma de nuevas medidas enfocadas a controlar la contaminación fotoquímica en el plan de descontaminación regional. Esto es relevante por los impactos sobre la salud y el clima regional.

"Hay personas que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos. Pero los hay que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles", Bertolt Brecht.

Por esas personas: Diego

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el marco del Centro del Clima y Resiliencia (FONDAP 15110009) y el proyecto PAPILA (Predicción de la contaminación del aire en América Latina y el Caribe) (ID: 777544, H2020-EU.1.3.3.).

Esta tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02), Santiago de Chile 2019

We acknowledge the free use of tropospheric NO₂ column data from the YYY sensor from www.temis.nl.

Tabla de Contenido

Esta tesis consiste en una Revisión general expuesta en los primeros 4 capítulos, además de un Material anexo y un Artículo, listados a continuación. El Material anexo y el Artículo son citados por sus nombres en los capítulos 2, 3 y 4 de la Revisión general

Revisión general	Página
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Sobre aerosoles, su emisión y formación	3
1.2.1. Aerosoles primarios	4
1.2.2. Aerosoles secundarios	4
1.3. Motivación y objetivos	5
2. Metodología	7
2.1. Fuente de datos y su procesamiento	7
2.2. Estimación empírica de aerosoles secundarios	10
2.2.1. Evolución en las tendencias atmosféricas de aerosoles y oxidantes . .	15
2.3. Aproximación mediante simulación para caracterizar aerosoles secundarios .	16
2.3.1. Emisiones:	18
3. Resultados	20
3.1. Estimación empírica de la evolución anual de Aerosoles secundarios	20
3.1.1. Cambios en la capacidad oxidativa de Santiago.	25
3.2. Aproximación mediante simulación para caracterizar aerosoles secundarios .	28
3.2.1. Validación de modelos	28
3.2.2. EMEP: Estimacion multi-modelo para aerosoles secundarios	36
4. Resumen y conclusiones	39

Material Anexo:	Página
5. Anexo	41
5.1. Metodo de Agrupamiento K-MEANS	41
5.2. Fracción MP _{2,5} a CO	42
5.3. Sensibilidad de la formación de ozono.	43
5.3.1. Datos detectados remotamente	43
5.3.2. Determinación del régimen foto-químico.	43
5.3.3. Evaluación de regímenes químicos.	43
5.4. WRF: Estimación en la cubierta de Nubes	45
5.5. EMEP: Estimación numérica para aerosoles secundarios	47

BIBLIOGRAFIA	Página
BIBLIOGRAFIA	50

Articulo I:	Página
--------------------	---------------

Índice de Tablas

1.1. Normativas nacionales (https://www.leychile.cl) y de la Organización Mundial de la Salud (OMS, www.who.int) para diferentes contaminantes atmosféricos en concentraciones diarias y anuales	2
2.1. Especies y técnicas de medición utilizadas en la red de monitoreo de Santiago. También se indican las estaciones de monitoreo donde se miden las especies (para la ubicación, ver Figura 1.1). Esta información se encuentra en sinca.mma.gob.cl/	10
2.2. Datos meteorológicos de entrada utilizados en el modelo EMEP.	17
2.3. Principales opciones de configuración aplicadas en el modelo meteorológico (WRF) tomado desde Mazzeo et al. (2018)	18
3.1. Composición química de aerosoles medida en Santiago en estudios previos. Los componentes secundarios de aerosol inorgánico y secundario se indican cuando están disponibles.	24
3.2. Tendencias y error en la tendencia estimadas para O ₃ , NO ₂ , O _x y MP _{2,5} observadas en las estaciones de monitoreo de Santiago Este (Las Condes) y Oeste (Pudahuel) para diferentes períodos, en base a observaciones medias mensuales. Fuente de datos: http://sinca.mma.gob.cl/	27
3.3. Comparación estadística entre observaciones y concentraciones de superficie de NO ₂ O ₃ y MP _{2,5} en las estaciones de Padahuel y Las Condes	33
5.1. Detalles para la modelación atmosférica realizada por EMEP https://www.emep.int/	48

Índice de Ilustraciones

1.1.	Características topográficas de la zona de estudio (izquierda) y calidad del aire (derecha) de Santiago. Las estaciones identificadas como: F (Independencia); L (La Florida); M (Las Condes); N (Parque O'Higgins); O (Pudahuel); P (Cerrillos); Q (El Bosque); R (Cerro Navia); S (Puente Alto); T (Talagante). Fuente de la topografía: ETOPO1 Global Relief Model www.ngdc.noaa.gov	2
1.2.	Evolución de las partículas $MP_{2,5}$ en $\mu g/m^3$ del centro de Santiago para el período 2001-2018. El panel muestra los promedios de 24 horas y en la línea roja se indica la normativa nacional diaria. El recuadro izquierdo (derecho) encierra los años 2001-2009 (2009-2018) identificando la tendencia decadal de $-9\mu g/m^3 \pm 5\mu g/m^3$ ($2\mu g/m^3 \pm 1\mu g/m^3$).	5
2.1.	Series temporales para la estación Pudahuel en el oeste de Santiago (puntos verdes) en promedios horarios: de ozono (panel a), dióxido de nitrógeno (panel b) y O_x (panel c) en ppbv, material particulado fino (panel d) en $\mu g/m^3$. Sobrepuesto en el panel superior está el promedio de ocho horas (puntos negros). También se indican los estándares chilenos de calidad del aire correspondientes para O_3 , NO_2 y $MP_{2,5}$. Los datos se obtuvieron de https://sinca.mma.gob.cl/ . Ver texto para detalles.	8
2.2.	Series temporales para la estación Las Condes en el este de Santiago en promedios horarios de (puntos verdes): de ozono (panel a), dióxido de nitrógeno (panel b) y O_x (panel c) en ppbv, material particulado fino (panel d) en $\mu g/m^3$. Sobrepuesto en el panel superior está el promedio de ocho horas (puntos negros). También se indican los estándares chilenos de calidad del aire correspondientes para O_3 , NO_2 y $MP_{2,5}$. Los datos se obtuvieron de https://sinca.mma.gob.cl/ . Ver texto para detalles.	9
2.3.	Relación entre promedios diarios de $MP_{2,5}$ (en $\mu g/m^3$) y CO (en ppmv) para la estación Las Condes en el oriente de Santiago, entre 2001 y 2018. Los datos se agrupan según la temporada: cálida (septiembre a febrero), que se muestra con puntos naranjas, y fría (marzo a agosto) que se muestra con puntos azules. Los datos también se agrupan de acuerdo con el rango máximo diario de ozono: el panel a), b), c) y d) muestra la correlación para la actividad fotoquímica baja, media, media alta y alta. También se muestran las líneas de regresión lineal correspondientes (que se muestran en negro) y los factores de correlación, así como el número de mediciones concurrentes de CO y $MP_{2,5}$ (n). El porcentaje se calcula como la relación entre los puntos de estación fría/cálida con respecto al número total de puntos de datos considerados en la regresión.	12

2.4.	Relación entre promedios diarios de $MP_{2,5}$ (en $\mu g/m^3$) y CO (en ppmv) para la estación Pudahuel en el oriente de Santiago, entre 2001 y 2018. Los datos se agrupan según la temporada: cálida (septiembre a febrero), que se muestra con puntos naranjas, y fría (marzo a agosto) que se muestra con puntos azules. Los datos también se agrupan de acuerdo con el rango máximo diario de ozono: el panel a), b), c) y d) muestra la correlación para la actividad fotoquímica baja, media, media alta y alta. También se muestran las líneas de regresión lineal correspondientes (que se muestran en negro) y los factores de correlación, así como el número de mediciones concurrentes de CO y $MP_{2,5}$ (n). El porcentaje se calcula como la relación entre los puntos de estación fría/cálida con respecto al número total de puntos de datos considerados en la regresión.	13
2.5.	Clasificación de agrupación kmeans 3-D realizada con los datos de la estación Las Condes para el periodo cálido (septiembre a febrero) entre los años 2001-2018. Kmeans es configurado con los datos horarios de O_{3max} (en ppbv), CO (en ppmv) y $MP_{2,5}$ (en $\mu g/m^3$) eligiendo una cantidad total de cuatro grupos (k=4). Los grupos son mostrados en 4 colores. Verde (entre 5 y 45 O_{3max} ppbv), Azul (entre 15 y 55 O_{3max} ppbv), Rojo (entre 30 y 65 O_{3max} ppbv) y Morado (superior a 65 O_{3max} ppbv).	14
2.6.	Dominios utilizados para las simulaciones WRF con resoluciones de 18 x 18 km denominadas STGO1 en el texto (arriba a la izquierda), 6 x 6 km referidos como STGO2 (arriba a la derecha) y STGO3 correspondientes a 2 x 2 km (abajo). Tabla desde Mazzeo et al 2008	18
3.1.	Evolución de la fracción secundaria de aerosol (en %) calculada por la metodología de (Chang y Lee, 2007). El panel superior (inferior) muestra los resultados (barras) para la estación Las Condes (Pudahuel) en el este (oeste) de Santiago, considerando los rangos sobre 45ppbv de O_{3max} . El rango de error se calcula como la desviación estándar de cada promedio de 2 años.	21
3.2.	Fracción promedio de aerosol secundario (en %) y su desviación estándar respectiva, agrupados por rango máximo de ozono diario, y por período de años, para las estaciones Las Condes (panel superior) y Pudahuel (panel inferior). Los diferentes períodos de tiempo considerados son 2001-2008 y 2009-2018 y se muestran en negro y gris, respectivamente.	22
3.3.	En el panel superior la evolución mensual en el año 2013 de la fracción secundaria de aerosol (en $\mu g/m^3$) estimada por la metodología empírica en Las Condes (línea negra). En el panel inferior la evolución mensual en el año 2013 de la fracción secundaria de aerosol (en $\mu g/m^3$), observada por Villalobos et al 2015 (línea azul) en La Florida vs la estimada por la metodología empírica (línea negra) en la estación la Florida. En sombreado varianza diaria (calculada como una desviación estándar) sobre el promedio mensual de la estimación empírica.	23

3.4. Ciclo diurno de masas observadas de $MP_{2,5}$ a CO en Pudahuel (a y b) y Las Condes (c y d) para los períodos 2001-2008 y 2009-2018 en días con $O_{3max} < 45$ ppbv. Los datos se presentan como gráficos de caja: la marca central en la caja indica la mediana de la distribución, los bordes de la caja son los percentiles 25 y 75, los bigotes se extienden a los puntos de datos más extremos no considerados atípicos. También se muestra la relación de masa correspondiente de emisiones del sector del transporte de acuerdo con (USACH, 2014) (línea horizontal discontinua).	25
3.5. Tendencias decadales (%) en O_3 , NO_2 y $O_x = O_3 + NO_2$ en Santiago para el período 2009-2018. Los círculos con un asterisco indican tendencias estadísticamente no significativas. Las tendencias se calculan sobre valores promedio mensuales desestacionalizados utilizando el enfoque de (Duncan et al., 2016)	26
3.6. Valores horarios observados (puntos negros) y simulados (líneas azules) de: Temperatura a 2m de altura (panel superior), magnitud en la velocidad del viento a 10 m de altura (solo simulaciones, panel central) y humedad relativa (panel inferior) en la estación Las Condes. En el cuadro de texto se indica, los estadísticos de Correlación (r), error relativo normalizado (Error), índice de acuerdo (IA) y sesgo (Sesgo) entre las curvas observadas y modeladas de cada variable	30
3.7. Valores horarios observados (puntos negros) y simulados (líneas azules) de: Temperatura a 2m de altura (panel superior), magnitud en la velocidad del viento a 10 m de altura (solo simulaciones, panel central) y humedad relativa (panel inferior) en la estación Pudahuel. En el cuadro de texto se indica, los estadísticos de Correlación (r), error relativo normalizado (Error), índice de acuerdo (IA) y sesgo (Sesgo) entre las curvas observadas y modeladas de cada variable	31
32figure.3.8	
3.9. Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de O_3 en ppbv, en Las Condes	34
3.10. Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea punteada negra) por hora de $MP_{2,5}$ en $\mu g/m^3$, en Las Condes	34
3.11. Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de NO_2 en ppbv, en Las Condes	34
3.12. Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de O_3 en ppbv, en Pudahuel	35
3.13. Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea punteada negra) por hora de $MP_{2,5}$ en $\mu g/m^3$, en Pudahuel	35
3.14. Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de NO_2 en ppbv, en Pudahuel	35
3.15. Concentraciones superficiales diarias de $MP_{2,5}$ secundario (barras azules) y $MP_{2,5}$ total (barras naranjas) en $\mu g/m^3$ simuladas por EMEP en enero del año 2016. Panel superior Las Condes, panel inferior Pudahuel	36
3.16. Porcentaje de aerosoles secundarios para el mes de enero del año 2016 en diferentes comunas de Santiago. En barras azules el modelo EMEP, en barras naranjas el modelo empírico. Las líneas de error indican la varianza en los datos promediados a partir de datos horarios	37

3.17. Concentraciones secundarias (en $\mu g/m^3$), estimadas mediante la metodología empírica (barras negras) y modeladas por EMEP (barras azules) en la estación de Pudahuel. para enero del año 2016	38
5.1. Ciclo diurno de masas observadas de $MP_{2,5}$ a CO en Pudahuel (a y b) y Las Condes (c y d) para los períodos 2001-2008 y 2009-2018 en todos los días. Los datos se presentan como gráficos de caja: la marca central en la caja indica la mediana de la distribución, los bordes de la caja son los percentiles 25 y 75, los bigotes se extienden a los puntos de datos más extremos no considerados atípicos. También se muestra la relación de masa correspondiente de emisiones del sector del transporte de acuerdo con (USACH, 2014) (línea horizontal discontinua).	42
5.2. Valores promedio anual para los años 2005, 2010 y 2015 en unidades de $10^{15}mol/cm^2$ para la ciudad de Santiago, mostrando H_2CO y NO_2 en el primer y segundo paneles respectivamente. El cuadro verde es el dominio de la ciudad de Santiago y los puntos indican las estaciones de Las Condes y Pudahuel.. . . .	44
5.3. Valores promediados anualmente para los años 2005, 2010 y 2015 en $10^{15}mol/cm^2$ en la ciudad de Santiago, para H_2CO y NO_2 en el primer y segundo paneles respectivamente. El cuadro verde es el dominio de la ciudad de Santiago y los puntos indican las estaciones de Las Condes y Pudahuel.	45
5.4. Coberturas nubosas observadas por MODIS/Terra (columna izquierda) y modeladas por WRF (Columna derecha), para los días 25, 26 y 27 de enero. La escala en la cobertura nubosa de WRF indica la fracción de nubosidad en el pixel	46
5.5. Concentraciones observadas (izquierda) y simuladas (derecha) de $MP_{2,5}$ a CO por hora en las estaciones O'Higgins Park (arriba) y Pudahuel (abajo)	47
5.6. Niveles de altura sigma (en Pascales) configuradas en EMEP para la distribución vertical de la atmósfera	49

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

La ciudad de Santiago (33.5S, 70.5W, 500 m snm.) se encuentra ubicada en el Valle Central de Chile al poniente de la Cordillera de los Andes y al oriente de la cordillera de la costa, cordones montañosos con alturas medias en torno a 4500 y 1500 m snm, respectivamente (ver Figura 1.1). Santiago tiene una población de aproximadamente unos 7 millones de habitantes y un área de 776 km² (Gallardo et al., 2018). El clima de Santiago es templado cálido (INE, 2016), con temperaturas medias mensuales que oscilan entre los 7 y 20 °C entre Julio y Enero, y precipitaciones con un promedio climatológico >300 entre años lluviosos y otros secos. También, se observan inversiones térmicas estacionales que determinan estabilidad en la tropósfera baja condicionada por el Anticiclón del Pacífico, y que se intensifican aún más, en otoño e invierno debido a la presencia de fenómenos subsinópticas conocidos como bajas costeras (Rutllant y Garreaud, 1995; Muñoz et al., 2010). Estos forzamientos más el radiativo resultan en cambios estacionales marcados en la altura máxima diaria de la capa de mezcla, con valores medios más bajos en invierno (\approx 200m) y valores medios más altos en verano (\approx 800m) (Muñoz et al., 2010). Gran parte de estos factores resultan favorables para la acumulación de contaminantes atmosféricos (Pérez et al., 2000). En esta región se constatan emisiones de múltiples contaminantes y de sus precursores (USACH, 2014), las cuales se asocian, entre otros, a la actividad industrial, la calefacción domiciliaria, el transporte, etc. Estas condiciones sumadas a la dificultad en la dispersión de contaminantes en el valle, determinan que Santiago sea catalogada entre las ciudades más contaminadas por material particulado del continente (WHO, 2016), a pesar de la mejoras alcanzadas en las últimas décadas (Gallardo et al., 2018).

En los últimos 30 años se ha podido constatar, a través de mediciones, que mientras en invierno se presentan concentraciones diarias de material particulado total y parcialmente respirable (MP_{2,5} y MP₁₀) superiores a los 100 y 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, las que exceden las normativas nacionales e.g. (Mazzeo et al., 2018; Trehwela et al., 2019) (ver Tabla 1.1). En el verano se registran niveles de ozono (O₃) en concentraciones de 8 horas-promedio superiores a 61 ppbv e.g. (Gallardo et al., 2018), valores que superan las normativas internacionales y se encuentran en el límite de la normativa nacional. Esto ha llevado a las autoridades

ambientales a implementar planes de descontaminación para material particulado y planes de prevención para ozono, destinados al control y reducción de la contaminación atmosférica en la ciudad de Santiago (CONAMA, 1997; MMA, 2012, 2014, 2016). Estas medidas han generado una tasa decadal de descenso de $-22.5 \pm 11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{década}$ de MP_{10} entre los años 1987 y 2015 para la zona central de Santiago (Gallardo et al., 2018; Mena et al., 2014). Los mismos estudios en la misma zona indican que $\text{MP}_{2,5}$, muestra una tasa descendente de sólo $-8.4 \pm 5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{década}$ entre 1997 y 2014 que se invierte en hasta $2.2 \pm 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{década}$ en el período 2007-2014.

Sustancia	Estadística	Nacional	OMS
MP_{10}	Promedio de 24h	$195 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
	Promedio Anual	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$
$\text{MP}_{2,5}$	Promedio de 24h	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$25 \mu\text{g}/\text{m}^3$
	Promedio Anual	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
O_3	Promedio de 8h	61 ppbv	51 ppbv

Tabla 1.1: Normativas nacionales (<https://www.leychile.cl>) y de la Organización Mundial de la Salud (OMS, www.who.int) para diferentes contaminantes atmosféricos en concentraciones diarias y anuales

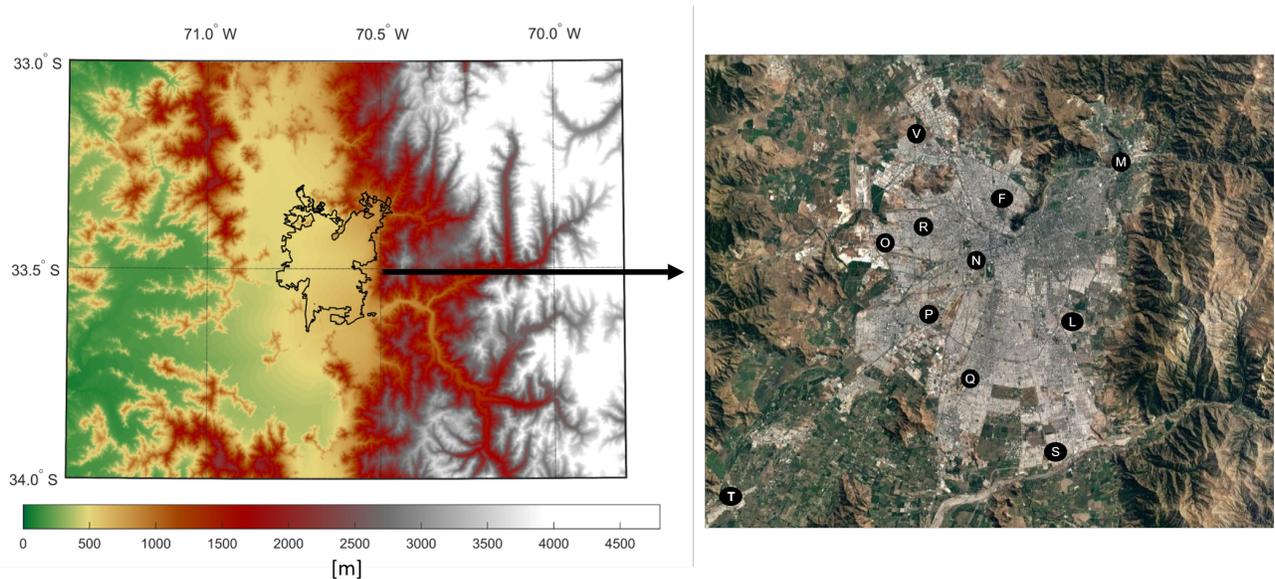


Figura 1.1: Características topográficas de la zona de estudio (izquierda) y calidad del aire (derecha) de Santiago. Las estaciones identificadas como: F (Independencia); L (La Florida); M (Las Condes); N (Parque O'Higgins); O (Pudahuel); P (Cerrillos); Q (El Bosque); R (Cerro Navia); S (Puente Alto); T (Talagante). Fuente de la topografía: ETOPO1 Global Relief Model www.ngdc.noaa.gov

De acuerdo a Barraza et al. (2017), el aumento en el parque automotriz –el cual se ha duplicado entre 2005 y 2015 – ha contrarrestado las medidas tecnológicas que han disminuido las emisiones de fuentes móviles por vehículo desde 1997. También observaciones satelitales indican un incremento en dióxido de nitrógeno (NO_2) de 29.5 ± 14.6 % entre 2005 y 2016 (Duncan et al., 2016), sugiriendo un crecimiento de emisiones del sector transporte, a pesar de estándares de emisiones más estrictos e inversiones significativas en el transporte público en las últimas tres décadas.

Los planes de descontaminación han sido principalmente tecnológicos (por ejemplo, calidad del combustible, convertidores catalíticos de tres vías, filtros de partículas diésel) y operativos (por ejemplo, nuevo sistema de transporte –Transantiago–, inspección vehicular obligatoria). Además, se han implementado herramientas eficientes de pronóstico de la calidad del aire que ayudan a prevenir eventos de alta contaminación en invierno (Saide et al., 2011, 2016). Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, Santiago sigue siendo una ciudad contaminada. De hecho, según la Organización Mundial de la Salud, Santiago se encuentra entre las 13 (23) ciudades más contaminadas de América por MP_{10} ($\text{MP}_{2.5}$) (WHO, 2016).

1.2. Sobre aerosoles, su emisión y formación

Los aerosoles atmosféricos pueden ser definidos como suspensiones en la atmósfera de cualquier sustancia existente en fase sólida y/o líquida, que se encuentren en condiciones normales y tengan una estabilidad mínima en el aire que asegura una vida atmosférica de al menos 1h (Seinfeld y Pandis, 2006), excluyendo de esta definición a los hidrometeoros, es decir copos de nieve, gotas de lluvia o cristales de nieve. Los aerosoles pueden ser generados por fuentes naturales (erupciones volcánicas, polvo del desierto, sal marina, aerosoles biogénicos) y/o actividades antropogénicas (emisiones industriales, agrícolas, combustiones fósiles o quema de biomasa). Si los aerosoles son emitidos desde la superficie terrestre hacia la atmósfera son denominados como aerosoles primarios, mientras los aerosoles formados en la atmósfera, a partir de sustancias precursoras son denominados aerosoles secundarios.

Las partículas de aerosoles también pueden variar en tamaño desde unos pocos nanómetros, aproximándose a los 10^{-3} Å hasta varias decenas de micras que no superan radios mayores a $100\mu\text{m}$ (Heintzenberg, 1994). El límite inferior de ese rango está definido por ejemplo en grupos de iones pequeños, moléculas más pequeñas a este límite se encuentran en la frontera física entre partículas y gases. Mientras que el límite superior ocurre debido a que partículas más grandes a $100\mu\text{m}$ son lo suficientemente masivas para no poder mantenerse suspendidas en la atmósfera por mucho tiempo como consecuencia de la atracción gravitacional (Seinfeld y Pandis, 2006). A continuación son descritas algunas de las fuentes o procesos responsables de la formación de aerosoles primarios y secundarios.

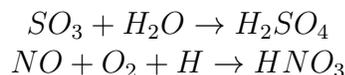
1.2.1. Aerosoles primarios

Los aerosoles primarios de origen natural son generados por fuentes como: (i) Océanos mediante emisiones de sales marinas, generando masas de aerosoles principalmente gruesos que son superadas solo en cantidades a escala global por las emisiones de polvo mineral. (ii) Desiertos, que proveen de polvo mineral como resultado del viento que moviliza estas partículas, principalmente en zonas subtropicales o tropicales como el desierto del Sahara. (iii) Volcanes mediante erupciones de aerosoles de sulfato. (iv) Quemadas forestales (bosques, sabanas y otros tipos de vegetación) con emisiones de biomasa, las que se componen por aerosoles como carbono elemental (EC, del inglés Elemental Carbon) y carbono orgánico (OC, del inglés Organic) junto con gases como NO_x , CO, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4). (v) Aerosoles biogénicos que pertenecen a partículas sólidas o líquidas liberadas por plantas o animales, como fragmentos de hojas, partículas microbianas, coloides marinos etc. Otra parte importante de los aerosoles presente en la tropósfera provienen de fuentes primarias de origen antrópico. Estas emisiones surgen principalmente debido a: (i) procesos de combustión, como residenciales, los que generan aerosoles carbonáceos como EC y OC, o combustiones generadas en el transporte (automóviles, aviones, barcos entre otros) generando emisiones principalmente de nitratos y elementos carbonáceos, (ii) Procesos industriales emitiendo, sulfatos, metales traza, nitratos etc. (iii) Desperdicios no industriales, y (iv) procesos agrícolas, como por ej la suspensión de fertilizantes o producción ganadera con emisiones de amoníaco (NH_3).

1.2.2. Aerosoles secundarios

Se pueden identificar tres familias principales de especies químicas en los procesos de conversión de precursores a aerosoles, que involucran compuestos gaseosos naturales que contienen azufre, nitrógeno (aerosoles secundarios inorgánicos) y moléculas orgánicas y carbónicas (aerosoles secundarios orgánicos). De hecho, varias sustancias orgánicas (que se originan, por ejemplo, de los gases emitidos por las plantas) también pueden aportar a la masa total de aerosoles (Seinfeld y Pandis, 1998). La concentración de masa de estas partículas puede variar considerablemente en función de las condiciones de humedad relativa del aire circundante. Debido a su concentración relativamente alta en lugares de todo el mundo, las partículas secundarias juegan un papel importante a nivel global controlando propiedades radiativas de la atmósfera (Myhre et al., 2008) (Tsigaridis y Kanakidou, 2007).

Los aerosoles secundarios de origen antrópico, que consisten en aerosoles secundarios inorgánicos (SIA) son generadas a partir de gases precursores de origen humano como compuestos de azufre o nitrógeno donde generalmente predomina la interacción por nucleación de las siguientes reacciones (Tomasi, 2016):



Por otra parte, la formación de aerosoles secundarios orgánicos (SOA) se debe a la emisión de compuesto orgánicos volátiles (COV) por fuentes antrópicas y a gases que contienen azufre

y nitrógeno, estas condiciones generan atmósferas fotoquímicamente contaminadas donde prolifera también la formación de otros gases importantes como O_3 el cual se vincula con la actividad fotoquímica atmosférica (Kley et al., 1994) (Crutzen y Lelieveld, 2001) y, además, resulta dañino para la salud humana y los ecosistemas (Levy et al., 1997; Hardy y Gucinski, 1989). En general, las partículas de SOA son amorfas y están compuestas de elementos ligeros, por lo que es muy difícil estudiar sus características estructurales (Pósfai y Buseck, 2010).

1.3. Motivación y objetivos

Si bien la contaminación por $MP_{2.5}$ en la ciudad de Santiago presenta un descenso significativo desde las primeras mediciones (\sim año 2001) al presente (Gallardo et al., 2018), esta tendencia no es sostenida a lo largo del tiempo. De hecho la tendencia observada desde el año 2001 al 2008 registra un valor decadal de $-9\mu g/m^3 \pm 5\mu g/m^3$, la cual se invierte en los años 2009 al 2018 a $2\mu g/m^3 \pm 1\mu g/m^3$ (ver Figura 1.2).

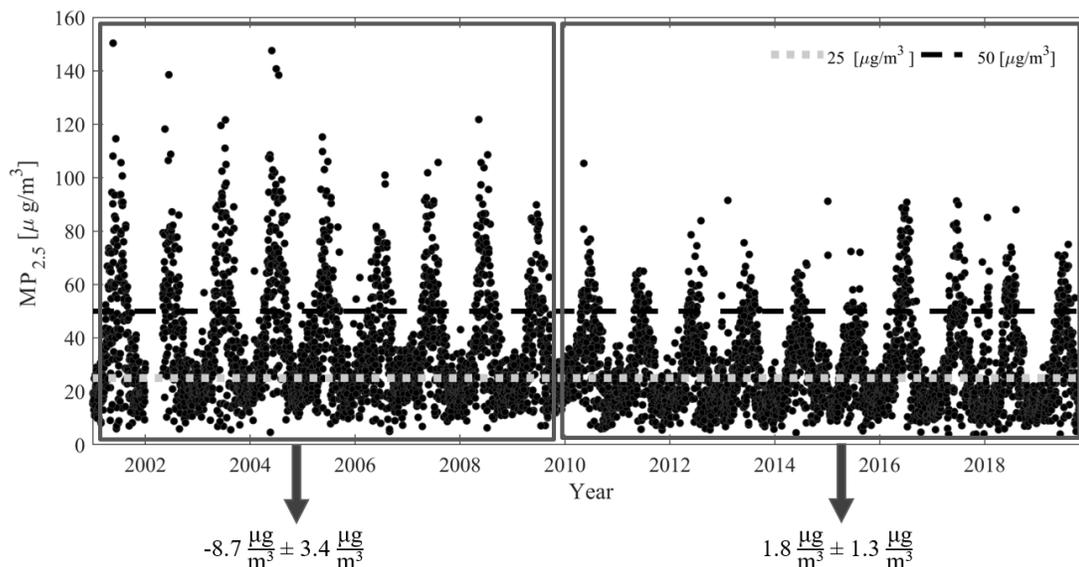


Figura 1.2: Evolución de las partículas $MP_{2.5}$ en $\mu g/m^3$ del centro de Santiago para el período 2001-2018. El panel muestra los promedios de 24 horas y en la línea roja se indica la normativa nacional diaria. El recuadro izquierdo (derecho) encierra los años 2001-2009 (2009-2018) identificando la tendencia decadal de $-9\mu g/m^3 \pm 5\mu g/m^3$ ($2\mu g/m^3 \pm 1\mu g/m^3$).

Hasta el momento la contaminación fotoquímica, que puede ser un precursor del aerosol secundario, no ha recibido mucha atención de la formulación de políticas en Santiago, ya que los esfuerzos se han dedicado en gran medida a los eventos de partículas primarias, tanto finas como gruesas en el invierno, (Gallardo et al., 2018). Relativamente pocos estudios han abordado procesos fotoquímicos, (Elshorbany et al., 2009, 2010; Rubio et al., 2002; Seguel et al., 2012, 2013). Además, la caracterización de compuestos orgánicos volátiles es escasa, (Kavouras et al., 1999; Préndez et al., 2013; Rubio et al., 2006). Sin embargo, a menudo en la zona este de Santiago, en la estación de Las Condes (Ver Figura 2.1), se registran promedios

móviles de 8 horas de O_3 superiores a 90ppbv en invierno y 110ppbv en verano, excediendo el promedio normado diario máximo de ocho horas definido en 61 ppbv de O_3 . Mientras que en la zona oeste de Santiago, en la estación de Pudahuel (Ver Figura 2.2), esta norma se excede ocasionalmente donde se llegan a observar máximos de O_3 en verano cercanos a las 80ppbv.

Los óxidos de nitrógeno ($NO_x=NO+NO_2$), en conjunto con los compuestos orgánicos volátiles (COV), son precursores de ozono y éste a su vez un indicador de la actividad fotoquímica. Vale entonces el esfuerzo investigar los cambios en la actividad fotoquímica de la atmósfera de Santiago y su influencia sobre la formación in situ de aerosoles (aerosoles secundarios). En efecto la abundancia de ozono define, en gran medida, el nivel oxidante y la actividad fotoquímica de la atmósfera (Saiz-Lopez et al., 2017; Prinn, 2003; Crutzen y Lelieveld, 2001), controlando la remoción y formación de múltiples especies así como la formación de aerosoles secundarios (Kley et al., 1994; Chang y Lee, 2007; Zhang et al., 2015). En condiciones de concentraciones relativamente altas de ozono (250ppbv), se estima que la producción in situ de aerosoles secundarios puede alcanzar al 80 % de los aerosoles totales (Turpin y Huntzicker, 1995). Entender estos procesos es relevante en tanto los aerosoles secundarios fuerzan directa e indirectamente el clima terrestre y son perjudiciales para la salud humana (Langner et al., 2012). En diversas ciudades del mundo se han logrado estimaciones sobre el aporte de aerosoles secundarios en atmósferas fotoquímicamente contaminadas (Turnbull y Harrison, 2000; Chang y Lee, 2007; Jia et al., 2017). Este trabajo otorga a Santiago de dicha estimación y permite entender la nueva tendencia creciente de aerosoles en los últimos años.

El objetivo principal de este trabajo ha sido explorar los cambios en la actividad fotoquímica de la atmósfera de Santiago y su influencia sobre la formación in situ de aerosoles. Específicamente, se ha estimado cuantitativamente, y basándose en un método empírico (Chang y Lee, 2007), la fracción de aerosoles secundarios en la ciudad de Santiago de Chile, esto es, formados in situ en la atmósfera. Esta estimación se contrasta con los resultados preliminares provistos por un modelo de la química atmosférica de última generación (Simpson et al., 2012) que simula la formación de aerosoles secundarios. Además, se hace un análisis de tendencias de material particulado completamente respirable, ozono, y óxidos de nitrógeno para determinar la evolución en la actividad fotoquímica de la atmósfera de Santiago y su influencia sobre la formación de aerosoles secundarios para el período en que se cuenta con observaciones, desde 2001 al presente.

En el próximo Capítulo, se describen los datos y metodologías usados en este trabajo. En el Capítulo 3 son presentados los resultados del método empírico más los resultados del modelo numérico, ambos para la estimación de aerosoles secundarios. El resumen y las conclusiones son mostradas en el Capítulo 4. Finalmente es anexado un artículo en estado de corrección en Tellus, denominado "Trend in photochemical activity and secondary aerosols in Santiago Chile". El cual aborda en detalle algunos resultados de este estudio

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se describen los dos métodos utilizados para la estimación de aerosoles secundarios en la ciudad de Santiago, tanto el modelo empírico y la fuente de datos requeridos por este, como la aproximación numérica y la configuración necesaria para esta modelación.

2.1. Fuente de datos y su procesamiento

Chile cuenta con un Sistema de Información Nacional para la Calidad del aire (SINCA, sinca.mma.gob.cl/), cuyos datos son administrados por el Ministerio de Medio Ambiente (MMA) y se encuentran disponibles en Internet a través de su sitio web. Este sitio contiene un registro histórico de variados contaminantes normados por la legislación chilena y variables meteorológicas de interés. Esta red de calidad del aire y los datos ya han sido descritas y evaluados por otros autores, y están documentados en (Gallardo et al., 2018; Osses et al., 2013; Toro A. et al., 2015). La distribución actual de las estaciones de monitoreo en Santiago se muestra en la Figura 1.1, y en la Tabla 2.1 se resumen las especies y métodos de medición, así como las estaciones donde se registra cada una de estas especies.

Este estudio se basa en información recogida el día 20 de marzo del 2019 para los periodos comprendidos desde el 1 de enero del 2001 hasta el 30 de diciembre del 2018, en 8 de las 11 estaciones ubicadas en la red de la región Metropolitana. Estas 8 estaciones son las únicas que poseen información continua de los contaminantes registrados en este periodo. De aquí son seleccionadas las concentraciones de partículas horarias de $MP_{2,5}$ y MP_{10} , así como las razones de mezcla horarias de (O_3), monóxido de carbono (CO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). Estos datos son usados para caracterizar las tendencias en $O_x = O_3 + NO_2$ siguiendo la metodología de (Lamsal et al., 2015; Duncan et al., 2016; Tiao et al., 1990), y la estimación de las concentración de aerosoles secundarios siguiendo las metodologías de (Chang y Lee, 2007). Estas dos metodologías son descritas en la Sección 2.2 y 2.3 respectivamente.

La estimación de aerosoles secundarios se centra en dos estaciones en la red de Santiago, Pudahuel (33.44S, 70.75W, 460 msnm) y Las Condes (33.38S, 70.52W, 712 msnm). Estas estaciones son escogidas ya que representan partes diferentes de la ciudad en cuanto a estrato

socioeconómico, emisiones, circulación atmosférica y concentraciones (ver Figura 2.1 y 2.2) (Gallardo et al., 2018; Henríquez et al., 2015; Osses et al., 2013). Además, estas estaciones tienen series de tiempo largas de O_3 y NO_2 (más de 15 años).

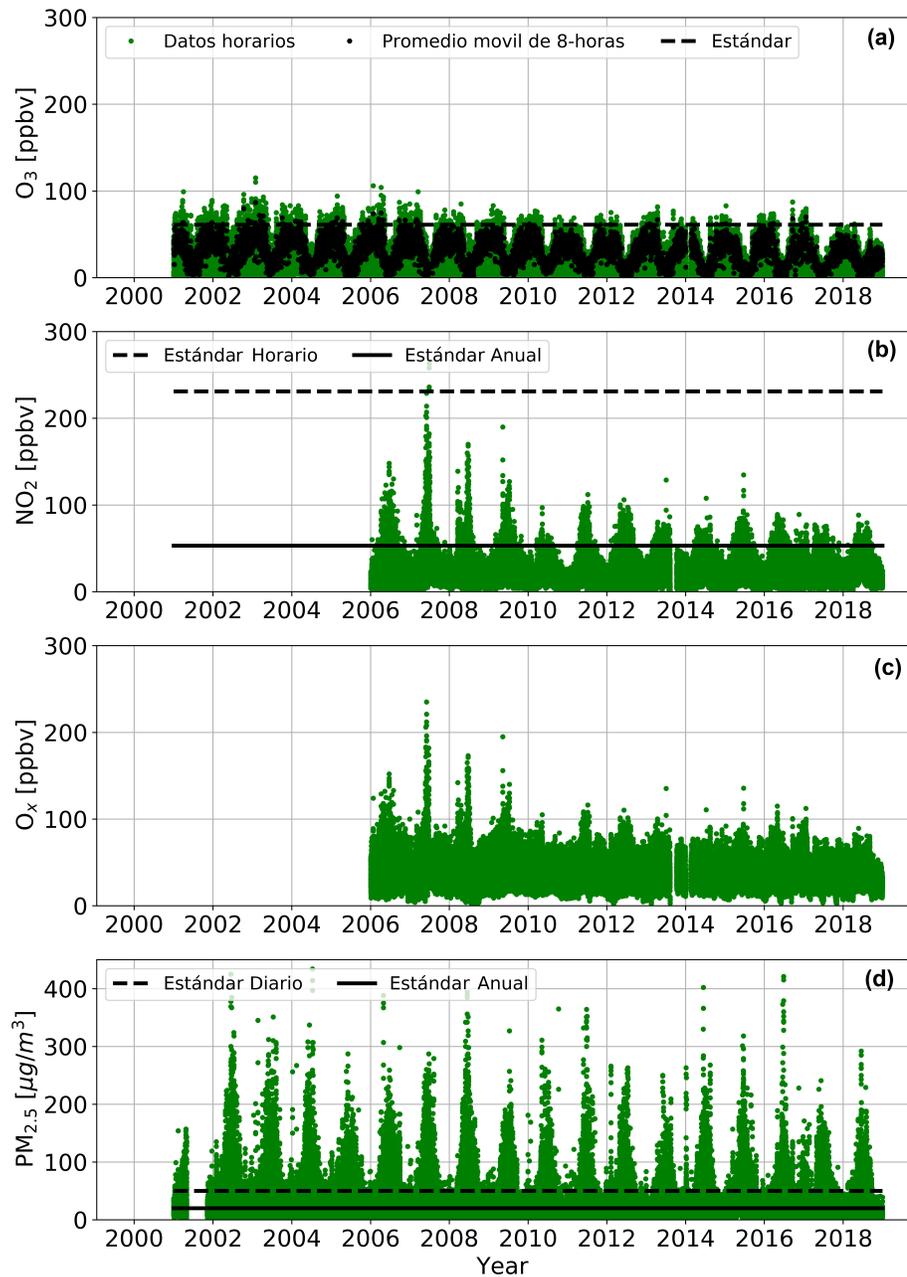


Figura 2.1: Series temporales para la estación Pudahuel en el oeste de Santiago (puntos verdes) en promedios horarios: de ozono (panel a), dióxido de nitrógeno (panel b) y O_x (panel c) en ppbv, material particulado fino (panel d) en $\mu g/m^3$. Sobrepuesto en el panel superior está el promedio de ocho horas (puntos negros). También se indican los estándares chilenos de calidad del aire correspondientes para O_3 , NO_2 y $MP_{2,5}$. Los datos se obtuvieron de <https://sinca.mma.gob.cl/>. Ver texto para detalles.

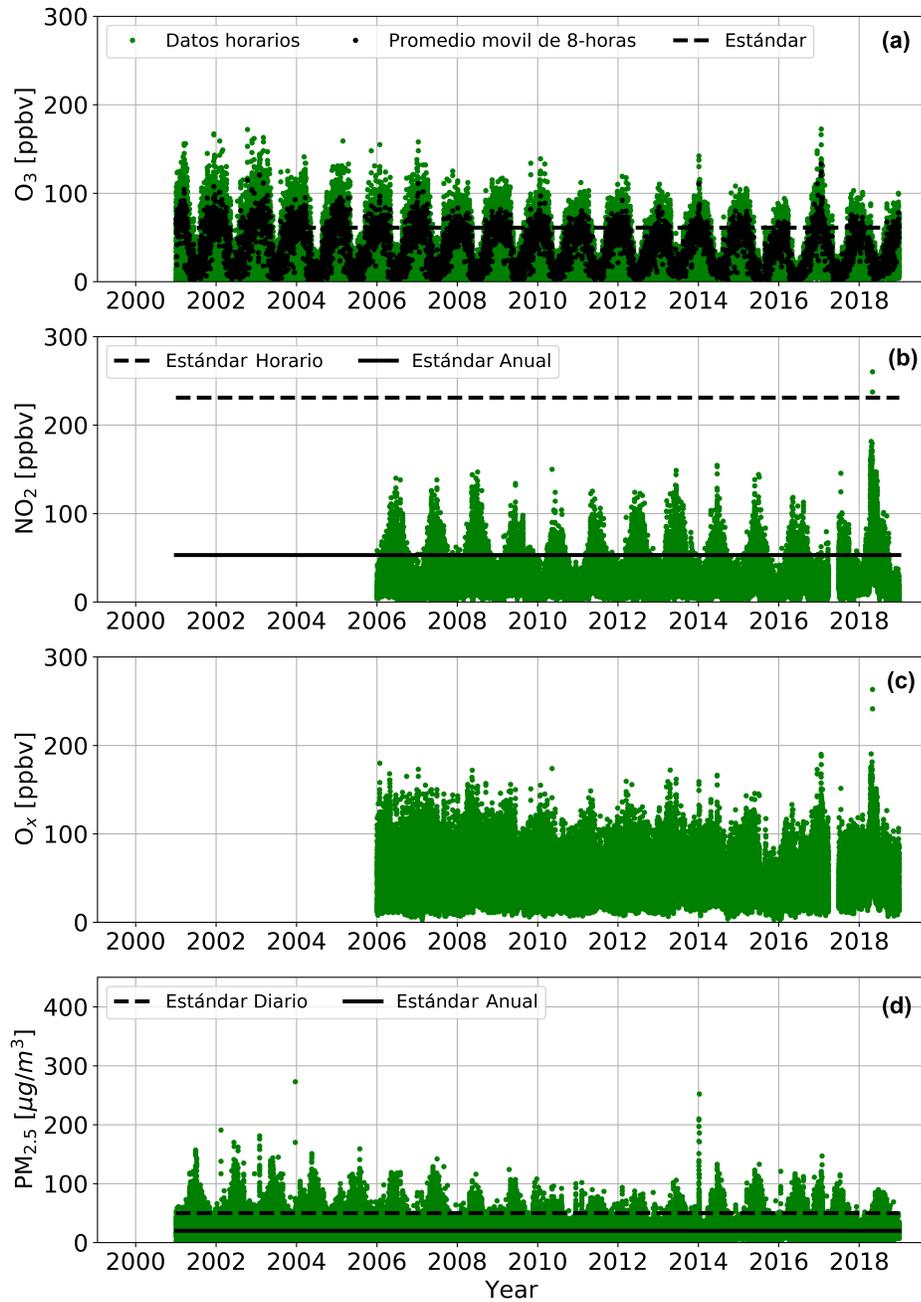


Figura 2.2: Series temporales para la estación Las Condes en el este de Santiago en promedios horarios de (puntos verdes): de ozono (panel a), dióxido de nitrógeno (panel b) y Ox (panel c) en ppbv, material particulado fino (panel d) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sobrepuesto en el panel superior está el promedio de ocho horas (puntos negros). También se indican los estándares chilenos de calidad del aire correspondientes para O_3 , NO_2 y $\text{MP}_{2,5}$. Los datos se obtuvieron de <https://sinca.mma.gob.cl/>. Ver texto para detalles.

No todos los datos obtenidos en marzo de 2019 fueron sujetos a revisión oficial del Ministerio de Medio Ambiente por lo cual los datos utilizados son sometidos a un control de calidad definido mediante diferentes criterios como: la sensibilidad instrumental de cada contaminante (son eliminados los datos inferiores a 2 veces los límites de detección), restricciones

Tabla 2.1: Especies y técnicas de medición utilizadas en la red de monitoreo de Santiago. También se indican las estaciones de monitoreo donde se miden las especies (para la ubicación, ver Figura 1.1). Esta información se encuentra en sinca.mma.gob.cl/.

Especie	Técnica de medición	Sitio de medición
Ozono (O_3)	Fotometría ultravioleta -Thermo 49i	O, R, N, F, Q, M, L, S
Monóxido de nitrógeno (NO)	Fase gaseosa quimioluminiscente -THERMO 42i	O, R, N, F, Q, M, L, S
Dióxido de nitrógeno (NO_2)	Fase gaseosa quimioluminiscente -THERMO 42i	O, R, N, F, Q, M, L, S
Monóxido de carbono (CO)	Correlación de Filtro de Gas -THERMO 48i	O, R, N, F, Q, M, L, S
Dióxido de azufre (SO_2)	Fluorescencia pulsante -THERMO 43i	O, R, N, F, Q, M, L, S
Material particulado (<10 mm) (MP_{10})	TEOM -THERMO 1400AB	V, O, R, N, F, Q, M, L, S
Material particulado (<2.5 mm) ($MP_{2.5}$)	Atenuación de radiación beta -Met One Bam1020	V, O, R, N, F, Q, M, L, S

físicas ($MP_{2.5} \leq MP_{10}$, $NO_2 + NO \leq NO_x$), y condiciones de significancia estadística (mediciones dentro del percentil 98 %, completitud del 75 % de la información para promedios diarios y mensuales, y datos horarios que no sobrepasen más de 6 veces la mediciones realizadas en su hora antecesora, mismos criterios que los utilizados en (Gallardo et al., 2018).

2.2. Estimación empírica de aerosoles secundarios

En ausencia de observaciones de la composición de $MP_{2.5}$, COV_s y oxidantes, salvo ozono y NO_2 , el impacto de la actividad fotoquímica, caracterizada por la presencia de ozono, sobre la formación de aerosoles secundarios ($MP_{2.5}$) en Santiago es evaluada mediante una metodología empírica descrita por (Chang y Lee, 2007). Esta se basa en trabajos anteriores (Grosjean, 1989; Kley et al., 1994; Na et al., 2004; Turpin y Huntzicker, 1995), y fue recientemente aplicado por (Jia et al., 2017). En este método, el $MP_{2.5}$ primario se estima a partir de su correlación con monóxido de carbono para condiciones de baja actividad fotoquímica. La actividad fotoquímica, a su vez, se caracteriza según el nivel de ozono.

En Santiago, durante períodos con máximos diarios de O_3 no superiores a los 45ppbv, existe una relación lineal entre $MP_{2.5}$ y CO que sugiere el origen primario de $MP_{2.5}$. Por otro lado, cuando los valores máximos de ozono de cada día aumentan, la relación entre CO y $MP_{2.5}$ se aleja de la linealidad sugiriendo la formación secundaria de $MP_{2.5}$. Lo anterior es ilustrado para las estaciones de Las Condes y Pudahuel (Figura 2.3 2.4), considerando promedios diarios de $MP_{2.5}$ y CO para el período entre 2001 y 2018, estratificados según niveles de ozono y temporada (cálida o fría). Cabe hacer notar que el valor de 45 ppbv de ozono corresponde al fondo característico de Chile central (Seguel et al., 2012).

Además, un agrupamiento usando la técnica k-means (Alsabti et al., 1997) muestra resultados similares. Para esto k-means es configurado con los valores horarios de $MP_{2.5}$, CO y O_{3max} en un análisis $k = 4$ (ver Anexo 5.1 para detalles), los grupos son presentados en la Figura 2.5 y muestran por ejemplo una agrupación verde, donde interesantemente se observa una baja concentración de $MP_{2.5}$ (inferiores a $40 \mu g/m^3$) y CO (inferiores a 2 ppmv), para un bajo nivel de ozono ~ 45 ppbv. De igual forma se observa una agrupación purpura la cual muestra una creciente concentración de $MP_{2.5}$ con el aumento de O_3 , cuando O_{3max} está por encima de ~ 65 ppbv.

Por esta razón distinguimos cuatro categorías diarias con diferentes actividades fotoquímicas caracterizadas por las razones de mezcla de O_{3max} :

- B : Baja actividad fotoquímica en el rango $O_{3max} < 45$ ppbv.
- M : actividad fotoquímica moderada entre los rangos $45 \text{ ppbv} \leq O_{3max} < 55 \text{ ppbv}$
- MA : actividad fotoquímica moderadamente alta entre los rangos $55 \text{ ppbv} \leq O_{3max} < 65$ ppbv
- A : alta actividad fotoquímica en el rango $O_{3max} \geq 65$ ppbv.

Siguiendo la metodología descrita en (Chang y Lee, 2007), los días en que no se superan los rangos de actividad fotoquímicamente bajos (B , $O_{3max} < 45$ ppbv), la relación $\frac{MP_{2,5}}{CO}$ representa un buen indicador de la proporción de aerosoles primarios en la atmósfera, podemos definir entonces :

$$\left(\frac{MP_{2,5}}{CO}\right)_{p,B,h} \quad (2.1)$$

Donde el subíndice p representa la fracción primaria de aerosol. El índice h indica datos por hora.

Luego, la concentración de aerosol $MP_{2,5}$ primario se deriva con las observaciones de CO de la siguiente manera:

$$(MP_{2,5})_{p,X,h} = (CO)_{X,h} \left(\frac{MP_{2,5}}{CO}\right)_{p,B,\bar{h}} \quad (2.2)$$

Donde el subíndice $X = M, MA$ o A es utilizado para agrupar los datos en los diferentes niveles fotoquímicas definidos, moderada (M), moderadamente alta (MA) y alta (A) ya definidos. Las concentraciones horarias en un día dado y para condiciones de actividad fotoquímica Moderada a Alta se calculan en base al promedio horario de concentraciones para condiciones de actividad fotoquímica Baja

Así, finalmente la estimación del aerosol secundario de $MP_{2,5}$ es calculada con la diferencia entre la media horaria de $MP_{2,5}$ observado y $MP_{2,5}$ primario:

$$(MP_{2,5})_{sec,X,h} = (MP_{2,5})_{obs,X,h} - (MP_{2,5})_{p,X,h} \quad (2.3)$$

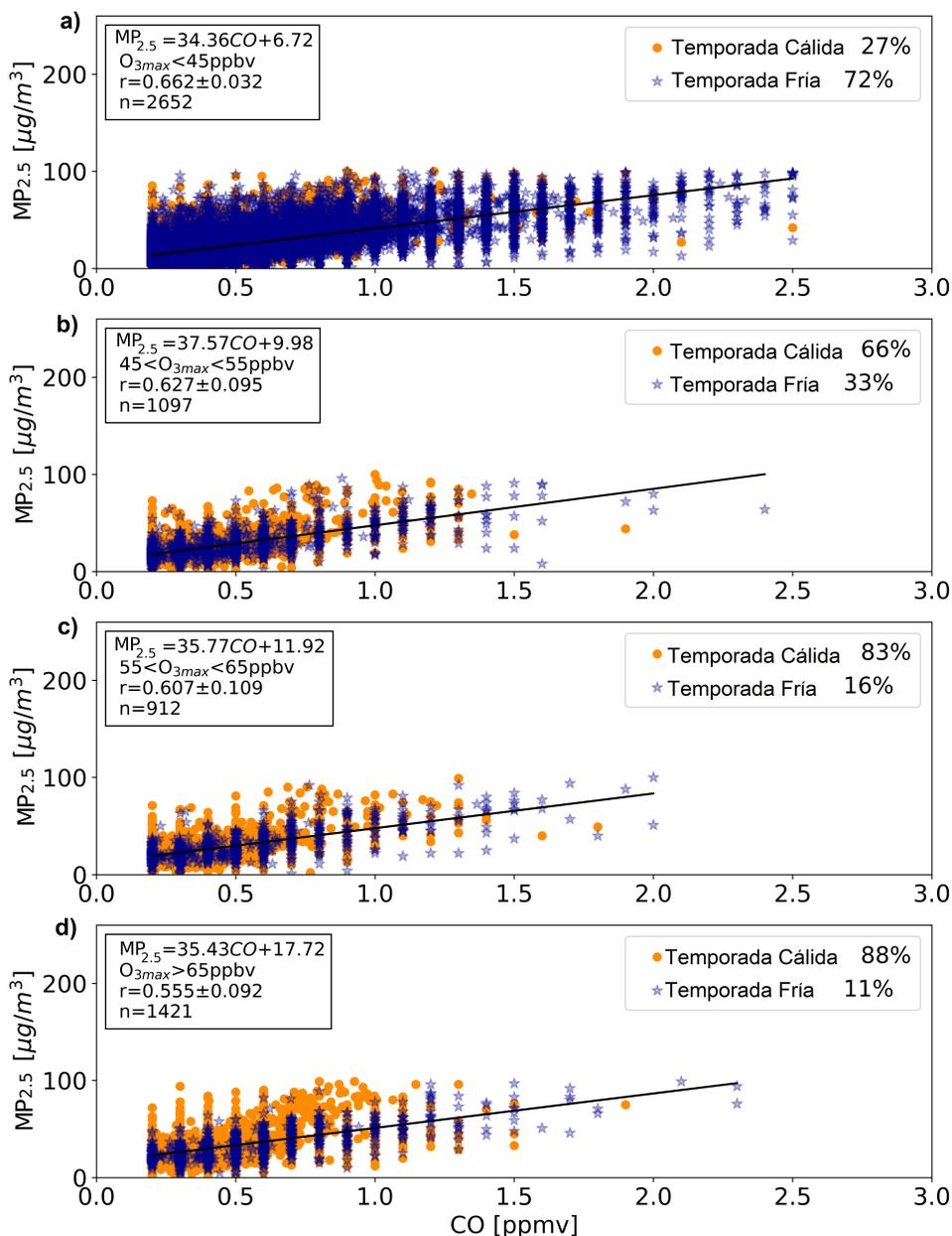


Figura 2.3: Relación entre promedios diarios de $MP_{2,5}$ (en $\mu g/m^3$) y CO (en ppmv) para la estación Las Condes en el oriente de Santiago, entre 2001 y 2018. Los datos se agrupan según la temporada: cálida (septiembre a febrero), que se muestra con puntos naranjas, y fría (marzo a agosto) que se muestra con puntos azules. Los datos también se agrupan de acuerdo con el rango máximo diario de ozono: el panel a), b), c) y d) muestra la correlación para la actividad fotoquímica baja, media, media alta y alta. También se muestran las líneas de regresión lineal correspondientes (que se muestran en negro) y los factores de correlación, así como el número de mediciones concurrentes de CO y $MP_{2,5}$ (n). El porcentaje se calcula como la relación entre los puntos de estación fría/cálida con respecto al número total de puntos de datos considerados en la regresión.

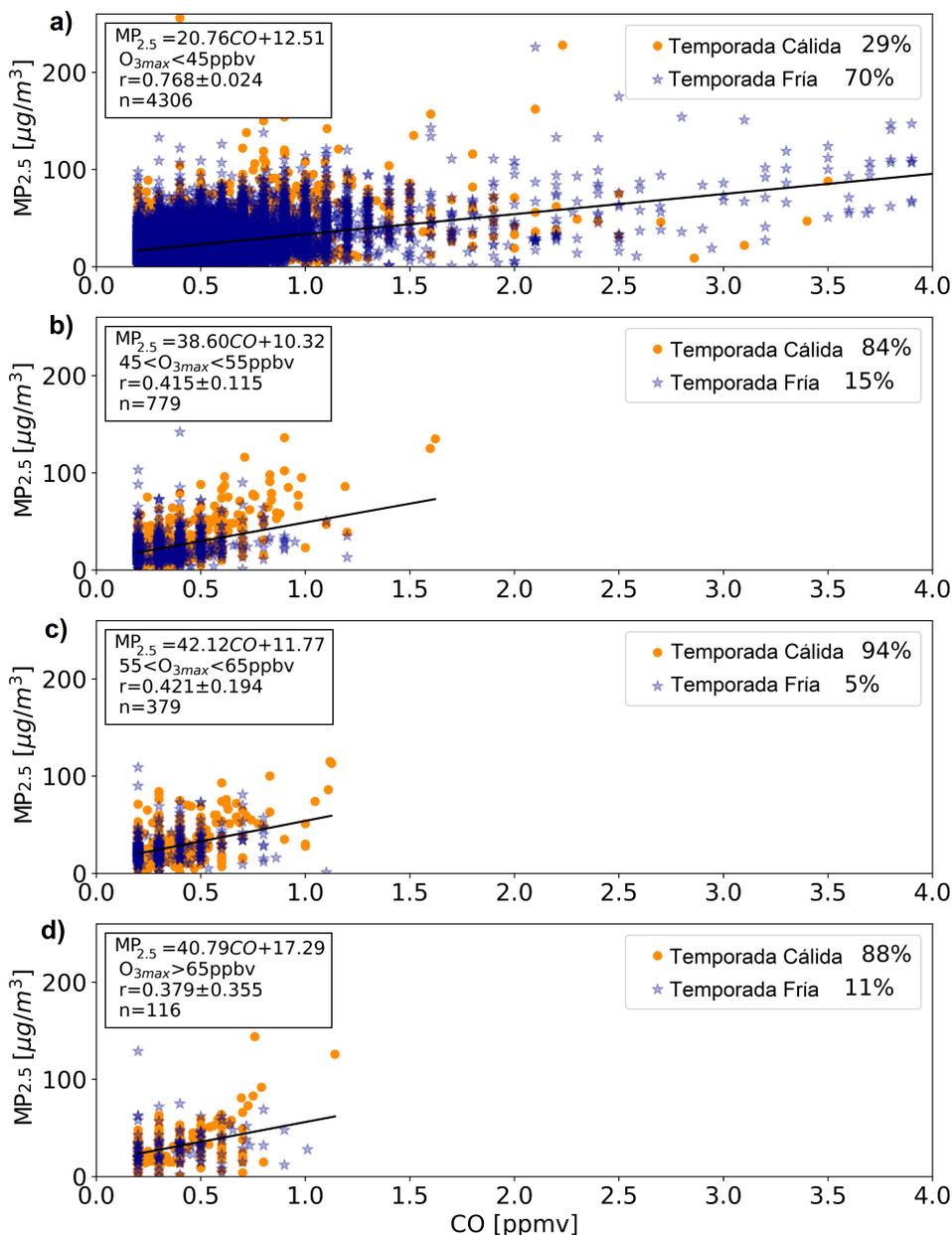


Figura 2.4: Relación entre promedios diarios de $MP_{2,5}$ (en $\mu g/m^3$) y CO (en ppmv) para la estación Pudahuel en el oriente de Santiago, entre 2001 y 2018. Los datos se agrupan según la temporada: cálida (septiembre a febrero), que se muestra con puntos naranjas, y fría (marzo a agosto) que se muestra con puntos azules. Los datos también se agrupan de acuerdo con el rango máximo diario de ozono: el panel a), b), c) y d) muestra la correlación para la actividad fotoquímica baja, media, media alta y alta. También se muestran las líneas de regresión lineal correspondientes (que se muestran en negro) y los factores de correlación, así como el número de mediciones concurrentes de CO y $MP_{2,5}$ (n). El porcentaje se calcula como la relación entre los puntos de estación fría/cálida con respecto al número total de puntos de datos considerados en la regresión.

Las Condes Kmeans 4 cluster, O_{3max} , CO and $PM_{2.5}$

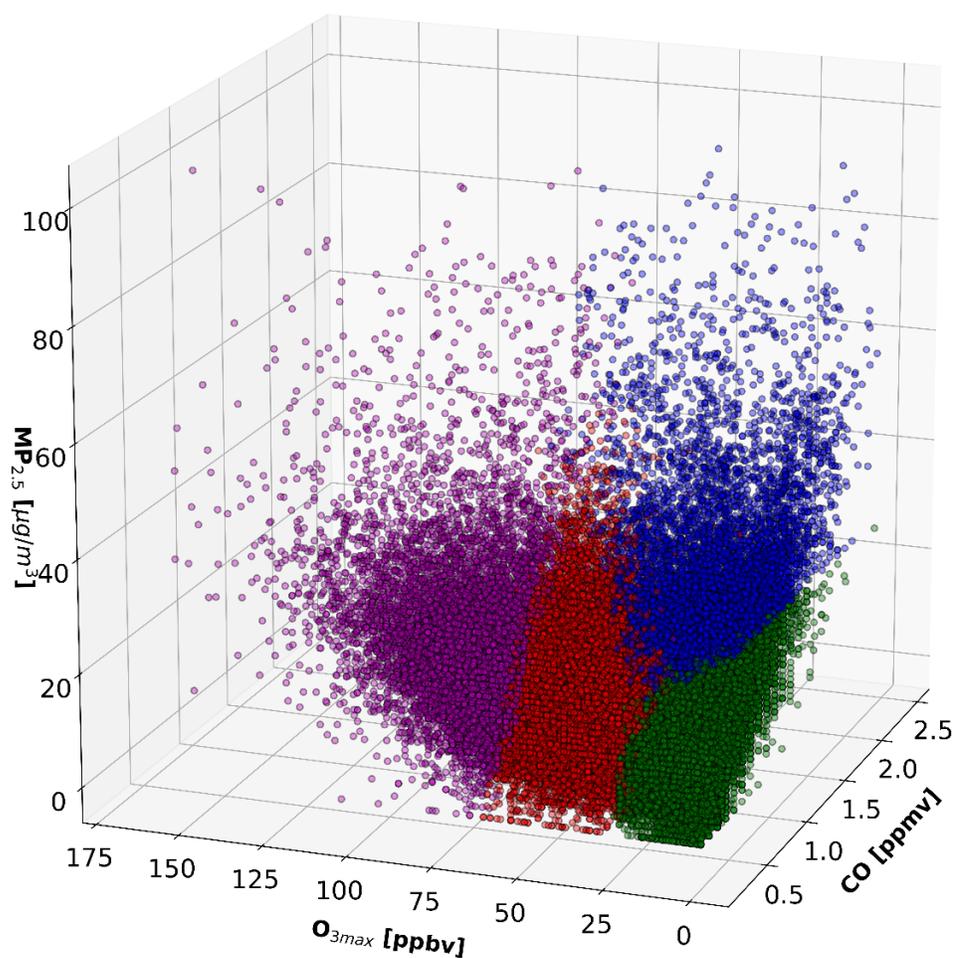


Figura 2.5: Clasificación de agrupación kmeans 3-D realizada con los datos de la estación Las Condes para el periodo cálido (septiembre a febrero) entre los años 2001-2018. Kmeans es configurado con los datos horarios de O_{3max} (en ppbv), CO (en ppmv) y $MP_{2.5}$ (en $\mu g/m^3$) eligiendo una cantidad total de cuatro grupos ($k=4$). Los grupos son mostrado en 4 colores. Verde (entre 5 y 45 O_{3max} ppbv), Azul (entre 15 y 55 O_{3max} ppbv), Rojo (entre 30 y 65 O_{3max} ppbv) y Morado (superior a 65 O_{3max} ppbv).

2.2.1. Evolución en las tendencias atmosféricas de aerosoles y oxidantes

Se estudian las tendencias respecto aerosoles de $MP_{2,5}$ primarios y secundarios, además de dióxido de nitrógeno (NO_2), ozono (O_3) y de oxidante dado por la suma de O_3 y NO_2 , i.e., $O_x = O_3 + NO_2$ (Guicherit, 1988; Clapp y Jenkin, 2001). Se considera la familia química O_x para dar cuenta de la producción de ozono y la actividad fotoquímica a partir de la fotólisis de NO_2 . En efecto, la fotólisis de dióxido de nitrógeno, que ocurre con una tasa de fotólisis J , da lugar a la formación de un átomo de oxígeno O^* y monóxido de nitrógeno (Seinfeld y Pandis, 2006):



A su vez, el átomo excitado de oxígeno se recombina con oxígeno molecular con una tasa de reacción K , formando ozono:



Entonces, como resultado neto se tiene que:



Las tendencias lineales en estos compuestos se calcularán utilizando un modelo de regresión de Fourier según (Lamsal et al., 2015; Tiao et al., 1990) para estimar las componentes estacionales y lineales en las distintas observaciones de los contaminantes atmosféricos de la red de observaciones de Santiago.

De acuerdo a (Lamsal et al., 2015), al suponer que la serie temporal de los valores medios mensuales en las observaciones de la red está compuesta por tres sub-componentes aditivos, podemos descomponer nuestra regresión como:

$$\Omega = \alpha(t) + bT + R(t) \quad (2.4)$$

Donde $(\alpha(t))$ es la componente estacional dependiente del tiempo (t) , (b) una componente de tendencia lineal y (R) un residuo o ruido. Así se puede estimar la mayoría de las curvas para los contaminantes atmosféricos al definir $\alpha(t)$ como una serie de Fourier con coeficientes n_j y m_j para una cantidad de datos c , como:

$$\alpha(t) = \sum_j^c = 1 = n_j \sin\left(\frac{2\pi jt}{12}\right) + m_j \cos\left(\frac{2\pi jt}{12}\right) \quad (2.5)$$

Entonces dichas magnitudes representadas por la componente en la tendencia lineal (b) permitirán cuantificar la evolución en la concentraciones de los contaminantes analizados. El

error en la regresión es calculado según (Tiao et al., 1990), al cual es obtenido mediante una función no lineal dependiente de la autocorrelación y el número total de datos.

2.3. Aproximación mediante simulación para caracterizar aerosoles secundarios

Para comparar la estimación en la componente secundaria de aerosoles en la atmósfera de Santiago, mediante otra metodología independiente, este trabajo hace uso del modelo European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) desarrollado en Meteorological Synthesizing Centre - West (MSC-W) (<http://www.emep.int>) con el fin de calcular la composición de $MP_{2,5}$ de forma numérica. EMEP es un desarrollo de modelos eulerianos EMER anteriormente documentados en (Berge y Jakobsen, 1998; Jonson et al., 1998), y completamente documentado por (Simpson et al., 2012).

En resumen, EMEP es un modelo de tres dimensiones (3D) de dispersión atmosférica Euleriano para simular el transporte a larga distancia de trazas atmosféricas durante varios años. El modelo fue desarrollado principalmente para su uso con una resolución horizontal de $50 \times 50 \text{ km}^2$ (Simpson et al., 2006), pero también se utiliza en una resolución de $5 \times 5 \text{ km}^2$ (Vieno et al., 2009). El esquema químico implementado por EMEP hace uso de la fotoquímica y el acoplamiento químico de azufre y nitrógeno, utilizando aproximadamente 140 reacciones entre 70 especies (Simpson et al., 2012). Este mecanismo químico se basa en (Simpson et al., 2012). La versión EMEP ctm rv4-18 es la versión de EMEP adaptada para alta resolución en Santiago de Chile, y es capaz de diferenciar dos fracciones de aerosol, aerosol fino ($MP_{2,5}$) y aerosol grueso (MP_{10}). Estos aerosoles son calculados mediante la suma relativa de: SO_4 , NO_3 , NH_4 , aerosoles antropogénicos de origen primario, SOA (Aerosoles Orgánicos Secundarios) y sal marina. Esta última no está incluida en nuestra configuración.

Para nuestro estudio, es utilizada la versión EMEP ctm rv4-18 con la finalidad de cubrir el dominio de la Región Metropolitana en una proyección geográfica de $[33.0^\circ \text{ N}- 34.0^\circ \text{ S}] \times [69.5^\circ \text{ O}- 70.5^\circ \text{ E}]$. El modelo tiene una resolución horizontal de $0.05^\circ \times 0.05^\circ$ (lat-lon), y una resolución temporal horaria, entre los días 1 y 31 de enero del año 2016. El "spin-up" del modelo para la estabilización se configura con 3 días, para lo cual el modelo se inicializa el día 30 de diciembre del año 2015. En cuanto a la resolución vertical, EMEP utiliza 20 niveles definidos como coordenadas sigma, de los cuales los 10 niveles más bajos están definidos dentro de la capa límite atmosférica (estos niveles se encuentran graficados en el Anexo 5.2 y más información, se puede consultar en la Tabla 5.1).

EMEP requiere como valores de entrada campos meteorológicos que se describen en la Tabla 2.2 y se obtienen a través de la integración de Weather Research and Forecast Model (WRF), versión 3.7.1 (Skamarock et al., 2008). En este trabajo se usa la configuración de (Mazzeo et al., 2018) y se integra para una simulación de verano en un período de 1 al 31 de enero del año 2016, este modelo cuenta con un spin-up de 1 mes para favorecer la estabilización

La simulación de WRF se realiza en tres dominios de resolución: $18 \times 18 \text{ km}^2$ (STGO1), 6×6

km^2 (STGO2) y $2x2 km^2$ (STGO3). Los dos últimos dominios (STGO2 y STGO3), incorporan topografía menos suavizada para describir relieves característicos de Chile central. En STGO3 se incluye la cordillera de los Andes y la cordillera de la costa (ver Figura 2.6). En STGO1 se incorpora el dominio necesario para la meteorología regional y se inicializa con las condiciones de contorno proporcionadas por el Modelo Operacional Global desarrollado por National Center for Atmospheric Research, University Corporation for Atmospheric Research (NCEP-FNL) (FNL, 2000). Finalmente STGO3 es utilizado por EMEP como campos meteorológicos de entrada, los datos son re-grillados por el modelo en un resolución de $1x1 km^2$. La resolución vertical es de 24 niveles por debajo de 1000 m, 22 hasta el nivel más alto a 50 hPa (Mas información sobre la configuración de WRF en la Tabla 2.3).

Las condiciones de bordes para EMEP en Santiago de Chile, en cuanto a los campos contaminantes son obtenidos en el proyecto PAPILA (<http://papila-h2020.eu>), por corridas de $20x20km^2$ en el continente sudamericano y el caribe de EMEP-MSW, mientras tanto que las condiciones de borde meteorológicas para EMEP en Santiago de Chile, son obtenidas por datos de European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF, <https://www.ecmwf.int>) los que cuentan con una resolución de $20x20km^2$

Tabla 2.2: Datos meteorológicos de entrada utilizados en el modelo EMEP.

Parámetro	Unidades	Descripción
Campos 3D		
u,v	m/s	Componentes de velocidad del viento horizontal
q	kg/kg	Humedad específica
θ	K	Temperatura potencial
CW	kg/kg	Agua de nube
CL	%	Cobertura de nube 3D
$cnvuf$	kg/sm^2	Flujo de corriente ascendente convectiva
$cnvdf$	kg/sm^2	Flujo descendente convectivo
PR	mm	Precipitación
Campos 2D		
PS	hPA	Presión superficial
T_2	K	Temperatura a 2m de altura
Rh_2	%	Humedad relativa a 2m de altura
SH,LH	W/m^2	Flujos calor sensible y latente
SST	K	Temperatura superficie del mar
cpr	mm	Precipitación convectiva
$u_{10} v_{10}$	m/s	Velocidad a 10m de altura

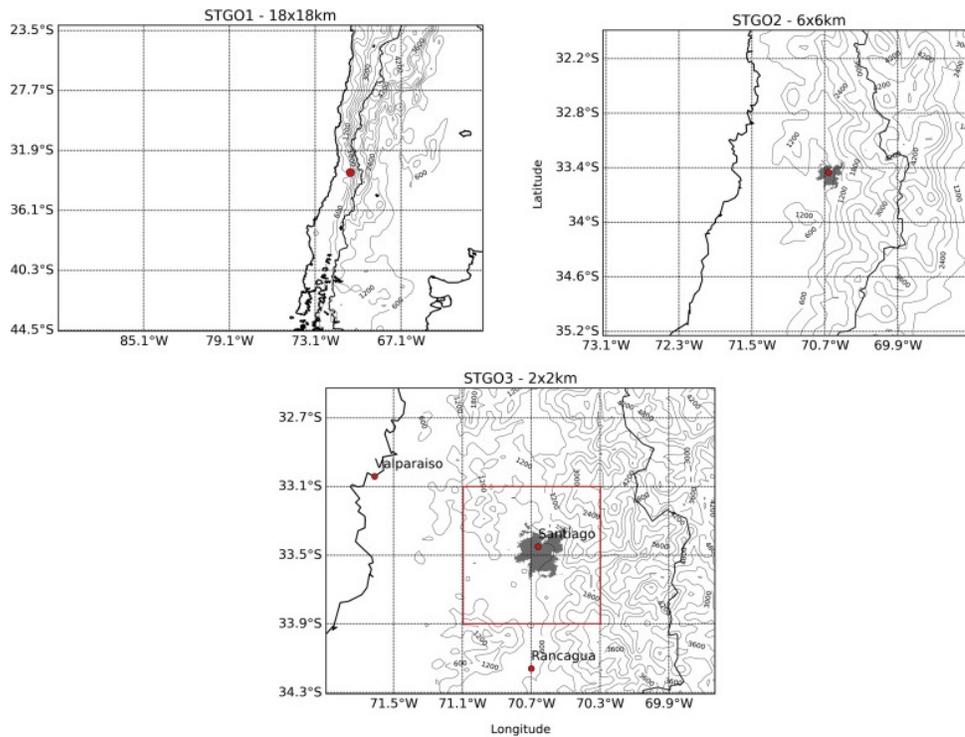


Figura 2.6: Dominios utilizados para las simulaciones WRF con resoluciones de 18 x 18 km denominadas STGO1 en el texto (arriba a la izquierda), 6 x 6 km referidos como STGO2 (arriba a la derecha) y STGO3 correspondientes a 2 x 2 km (abajo). Tabla desde Mazzeo et al 2008

Tabla 2.3: Principales opciones de configuración aplicadas en el modelo meteorológico (WRF) tomado desde Mazzeo et al. (2018)

Referencia	Tipo de procesos	Parámetros
Wu et al. (2002)	Condiciones iniciales y de borde	GFS final analysis FNLs
Nenes et al. (1998)	PBL parametrización	MYNN2
Zhao et al. (2016)	Uso de suelo	GEPLU
Collins et al. (2004)	Esquema de radiación	CAM

2.3.1. Emisiones:

EMEP utiliza datos grillados de emisiones para los compuestos: CO , NH_3 , NO_x , $MP_{2,5}$, MP_{10} , SO_x y COV . En este trabajo es utilizado, el inventario antropogénico local para la Región metropolitana (USACH, 2014), y el inventario global Hemispheric Transport of Air Pollution version 2.2 (HTAPv2.2) (Janssens-Maenhout et al., 2015), elaborados por (Mazzeo et al., 2018).

El inventario local fue desarrollado en 2014 por (USACH, 2014) para el Ministerio de Medio Ambiente. Este inventario consta con una resolución de $1 \times 1 \text{ km}^2$, el cual incorpora las

emisiones de los compuestos requeridos por EMEP, estimadas para los años 2012-2013 en la Región metropolitana. (Mazzeo et al., 2018) nota que las emisiones de MP_{10} para el sector del transporte se calculan en un 20% más alta que las emisiones de $MP_{2,5}$, y que además no se incluye la resuspensión de polvo en la estimación de aerosoles.

HTAPv2.2 es un inventario global con una resolución de $0.1 \times 0.1^\circ$ que proporciona flujos de gases anuales CO , NH_3 , NO_x , $MP_{2,5}$, MP_{10} , SO_x y VOC , en los años 2008 y 2010. En este trabajo usamos las emisiones estimadas para el año 2010 de HTAPV2.2 para incorporar los sectores rurales y ciudades aledañas al dominio en la región metropolitana, como Valparaíso y Rancagua, ciudades que no se incorporan en (USACH, 2014). Sin embargo no se consideran las emisiones de aerosoles marinos.

Capítulo 3

Resultados

Aquí se muestran los resultados obtenidos por la estimación empírica de (Chang y Lee, 2007) para aerosoles secundarios en las comunas de las Condes y Pudahuel, entre los años 2001 y 2018. También, es presentada la validación y los resultados por la aproximación numérica de aerosoles secundarios obtenida mediante EMEP (Simpson et al., 2006), para el verano de Enero del año 2016 en la ciudad de Santiago.

3.1. Estimación empírica de la evolución anual de Aerosoles secundarios

Usando las observaciones horarias de $MP_{2,5}$, CO y O_3 , para aplicar la metodología discutida en la sección 2.2, se estiman las fracciones primarias y secundarias de $MP_{2,5}$ para Santiago entre los años 2001 y 2018. Los resultados son ordenados en la Figura 3.1 sobre una base anual que incluye todos los promedios diarios en conjuntos de dos años consecutivos para asegurar significancia estadística. La Figura 3.1 muestra el porcentaje de aerosoles secundarios para las estaciones de Pudahuel y Las Condes en el período entre 2001 y 2018 en todos los días sobre 45ppbv de O_{3max} . Los datos evidencian que las tendencias y contribuciones del aerosol secundario muestran una distribución espacial heterogénea. Así en Pudahuel, zona poniente de Santiago, esta fracción permanece constante en algunas unidades porcentuales por encima del 30 %, en Las Condes, al oriente de Santiago, este porcentaje ha evolucionado desde el 35 % a principios de la década de 2000 hasta casi el 50 % en 2018. Además, se observa en la Figura 3.1 que en la estación cálida (barras rojas) existen más aerosoles secundarios que en la estación fría (barras azules) debido a las mayores razones de mezcla de ozono.

En la Figura 3.2 al igual que en la sección Interannual variability del Artículo I, se muestran los promedios de la fracción secundaria de $MP_{2,5}$ para los tres diferentes niveles de fotoquímica (moderada, moderadamente alta y alta) descritos en las ecuaciones (2.2). Así es verificada la consistencia del enfoque para los promedios horarios y diarios de los datos de $MP_{2,5}$ y CO, concluyendo que a mayor nivel de ozono, mayor es la contribución de la fracción en aerosoles secundarios. Aquí fracción secundaria se clasifica según los rangos de ozono y considerando

dos períodos (2001-2008 y 2009-2018, donde se invierte la tendencia de $MP_{2.5}$ en el centro de Santiago, ver figura 1.2). También, es estimado el aumento de la fracción de aerosol secundario en los meses cálidos, y en las horas de la tarde, cuando las razones de mezcla de ozono son altas (Ver Figura 8 del Artículo I). Los resultados son consistentes con la noción de que a más actividad fotoquímica es mayor la fracción de aerosoles secundarios.

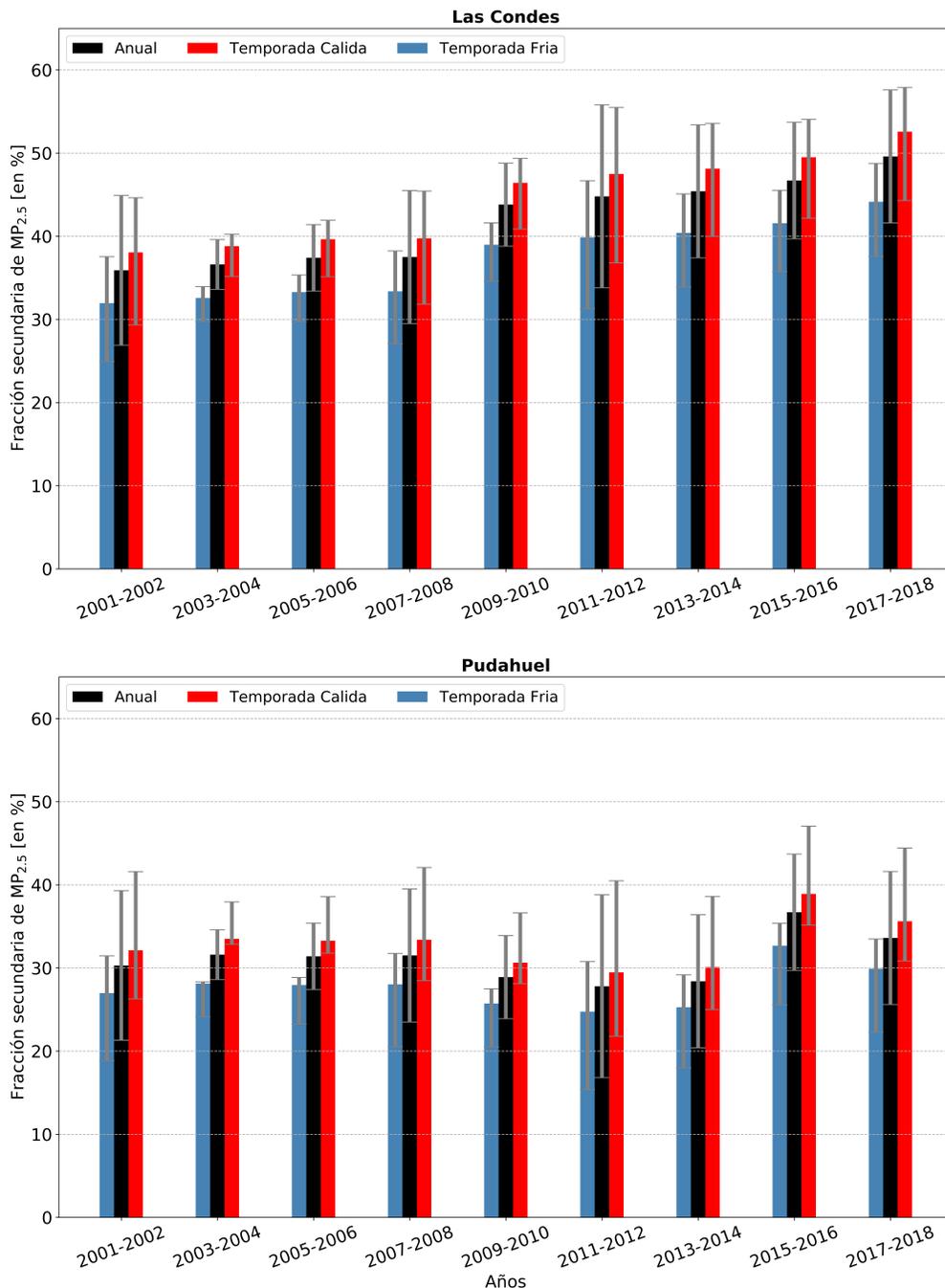


Figura 3.1: Evolución de la fracción secundaria de aerosol (en %) calculada por la metodología de (Chang y Lee, 2007). El panel superior (inferior) muestra los resultados (barras) para la estación Las Condes (Pudahuel) en el este (oeste) de Santiago, considerando los rangos sobre 45ppbv de O_{3max} . El rango de error se calcula como la desviación estándar de cada promedio de 2 años.

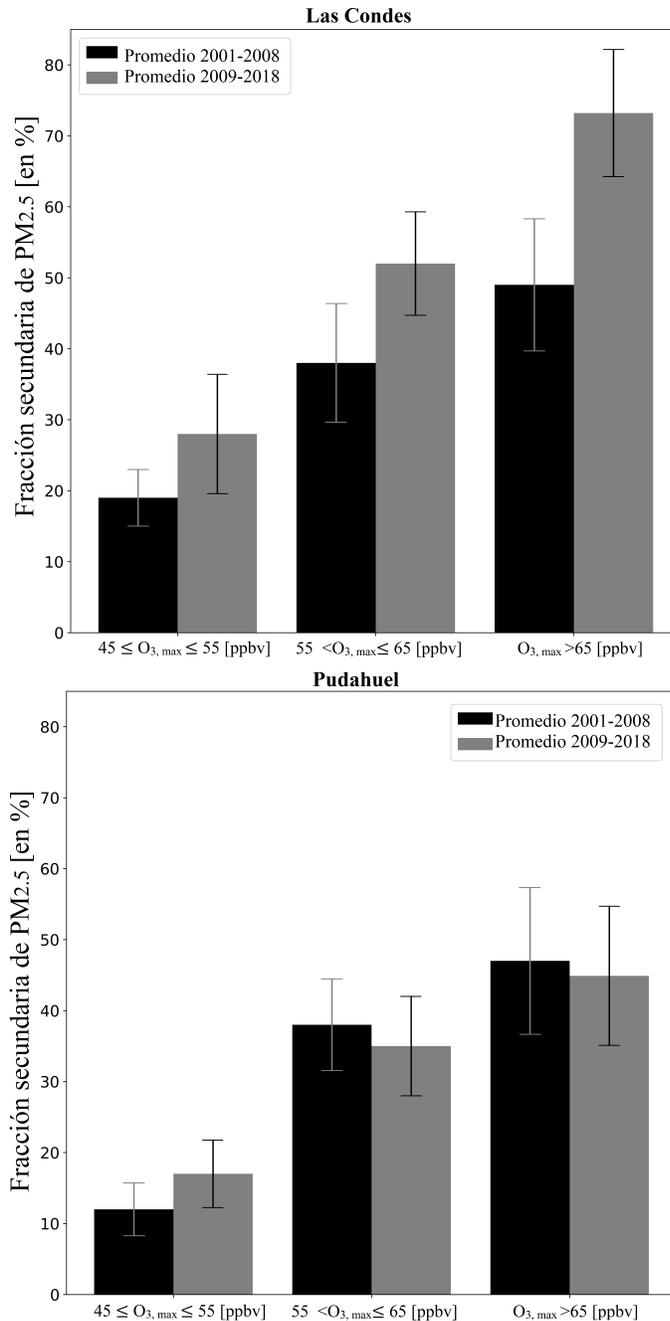


Figura 3.2: Fracción promedio de aerosol secundario (en %) y su desviación estándar respectiva, agrupados por rango máximo de ozono diario, y por período de años, para las estaciones Las Condes (panel superior) y Pudahuel (panel inferior). Los diferentes períodos de tiempo considerados son 2001-2008 y 2009-2018 y se muestran en negro y gris, respectivamente.

La fracción estimada se condice con observaciones disponibles y detalladas en la Tabla 3.1. En la Figura 3.3 es mostrado en particular los resultados obtenidos en La Florida, donde se cuenta con una medición más completa de aerosoles secundarios (SIA y SOA) y además se reporta una evolución de valores mensuales por más de tres meses.

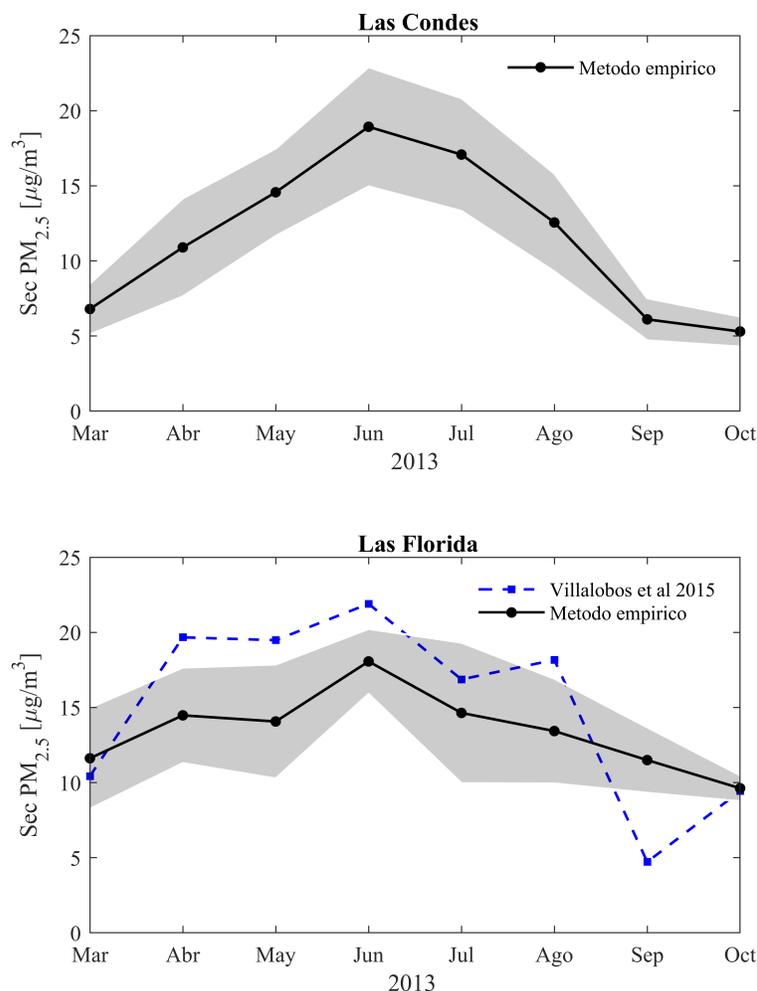


Figura 3.3: En el panel superior la evolución mensual en el año 2013 de la fracción secundaria de aerosol (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) estimada por la metodología empírica en Las Condes (línea negra). En el panel inferior la evolución mensual en el año 2013 de la fracción secundaria de aerosol (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), observada por Villalobos et al 2015 (línea azul) en La Florida vs la estimada por la metodología empírica (línea negra) en la estación la Florida. En sombreado varianza diaria (calculada como una desviación estándar) sobre el promedio mensual de la estimación empírica.

La Figura 3.3 muestra en el panel superior la estimación realizada para el año 2013 en Las Condes y en el panel inferior la realizada con fines de comparación en la estación de La Florida, este último panel también muestra las mediciones realizadas por (Villalobos et al., 2015) en la misma comuna mediante un análisis elemental generado con fluorescencia de rayos X. La estimación realizada en La Florida por la metodología empírica, se compara con una correlación de 0.84 y un error relativo del 22 % con las mediciones de (Villalobos et al., 2015), logrando así la estimación reproducir la magnitud y la variabilidad de las observaciones en esta zona. No obstante, el mes de septiembre la metodología empírica sobrestima en más de

Localización	Fecha	SIA [$\frac{\mu g}{m^3}$]	SOA [$\frac{\mu g}{m^3}$]	MP Total [$\frac{\mu g}{m^3}$]	Referencia
La Florida (33.49S, 70.617W)	Marzo-Abril-Oct 2013	5.63 (23 %)	7.58 (30 %)	25.3	(Villalobos et al., 2015)
USACH (33.45S, 70.68W)	Primavera 2011	9.9 (34 %)	-	29.8	(Carbone et al., 2013)
Pudahuel (33.44S, 70.75W)	Primavera 2016	5.35 (28 %)	-	18.6	(Tagle et al., 2018)
Las Condes (33.38S, 70.52W)	Primavera 2016	7.52 (28 %)	-	26.94	(Tagle et al., 2018)
Pudahuel (33.44S, 70.75W)	Invierno 2016	10.59 (21 %)	-	48.31	(Tagle et al., 2018)
Las Condes (33.38S, 70.52W)	Invierno 2016	17.8 (43 %)	-	41.5	(Tagle et al., 2018)

Tabla 3.1: Composición química de aerosoles medida en Santiago en estudios previos. Los componentes secundarios de aerosol inorgánico y secundario se indican cuando están disponibles.

un 50 % las observaciones en la Florida, en este mes, el cual da comienzo a la primavera, los autores solo reportan aerosoles SIA, lo que podría marcar la diferencia con la metodología empírica.

(Seguel A. et al., 2009) utilizó el enfoque del carbono elemental (CE) por (Turpin y Huntzicker, 1995) y estimó que hasta el 20 % de la materia de aerosol orgánico total se atribuyó al aerosol orgánico secundario (SOA), para el verano del 2004 en Las Condes, mientras que en Pudahuel esta contribución solo representó el 6 %, confirmando la distribución heterogénea encontrada en este estudio. (Tagle et al., 2018) también observa una diferencia en las mismas comunas en cuanto a los aerosoles inorgánicos (SIA) para el invierno del año 2016 cercana al 20 % (ver Tabla 3.1). Resultados similares sobre esta atmósfera heterogénea son encontrados mediante datos remotos tomados desde el satélite OMI descritos en la sección 5.3.1 del Anexo y pos-procesados mediante la metodología descrita por (Duncan et al., 2010) en la sección 5.3.2. Estas observaciones sugieren de una sensibilidad química diferente en la formación de ozono entre sector oriente y poniente de Santiago.

Consistencia de las estimaciones e inventario de emisiones

Buscando entender si el método sobrestima o subestima la fracción secundaria, es utilizado el mismo enfoque que (Chang y Lee, 2007), en el cual es verificada la relación ($\frac{MP_{2.5}}{CO}$) con el inventario de emisiones local. En la región Metropolitana, las emisiones de monóxido de carbono suelen estar dominadas en un 90 % por el sector transporte (USACH, 2014), mientras tanto que las emisiones del transporte en $MP_{2.5}$ representan un 40 % del total, siendo las emisiones residenciales e industriales las otras fuentes significativas (Barraza et al., 2017; USACH, 2014).

En el inventario mostrado por (Mazzeo et al., 2018) elaborado a partir del trabajo (USACH, 2014), para el sector transporte en la región Metropolitana se encuentra una fracción de ($\frac{MP_{2.5}}{CO}$) con un valor de 0.019. Este valor es generalmente más bajo que la mediana de las relaciones observadas los días de baja actividad fotoquímica (ver la Figura 3.4). Por lo tanto, las

relaciones observadas utilizadas para estimar la fracción primaria en la metodología pueden conducir a una subestimación de la fracción secundaria, en las comunas donde sea aplicada la metodología. Si es que las fuentes de emisión de $MP_{2,5}$ y CO son diferentes y tienen alta variabilidad en los días, se podrían inducir errores en el cálculo de la fracción secundaria. En el caso de Santiago, este método puede representar mejor la fracción secundaria en comunas donde $MP_{2,5}$ provenga principalmente del transporte tal como CO.

La metodología usada por (Chang y Lee, 2007), también se puede aplicar a la variación diurna de $MP_{2,5}$, CO y O_3 . El valor promedio de la fracción ($\frac{MP_{2,5}}{CO}$) encontrado en los días de baja fotoquímica, coincide con los valores promedios encontrados todos los días en horas de baja radiación (ver Figura 5.1), por lo cual puede ser remplazado por este conduciendo a valores similares, esta metodología resulta útil para la estimación secundaria cuando se cuenta con series cortas o intermitentes en las observaciones.

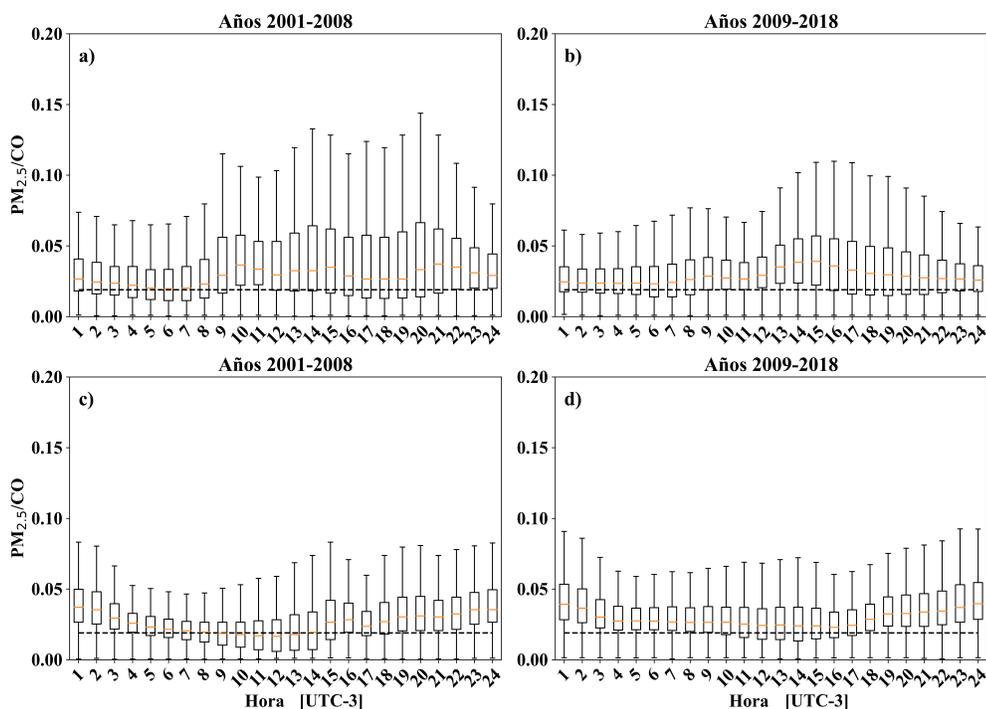


Figura 3.4: Ciclo diurno de masas observadas de $MP_{2,5}$ a CO en Pudahuel (a y b) y Las Condes (c y d) para los períodos 2001-2008 y 2009-2018 en días con $O_{3max} < 45$ ppbv. Los datos se presentan como gráficos de caja: la marca central en la caja indica la mediana de la distribución, los bordes de la caja son los percentiles 25 y 75, los bigotes se extienden a los puntos de datos más extremos no considerados atípicos. También se muestra la relación de masa correspondiente de emisiones del sector del transporte de acuerdo con (USACH, 2014) (línea horizontal discontinua).

3.1.1. Cambios en la capacidad oxidativa de Santiago.

Para comprender la tendencia del aerosol secundario de $MP_{2,5}$ y sus diferencias entre Santiago la zona poniente y oriente, examinamos los cambios en la relación de mezcla de O_3

y NO_2 como indicadores de primer orden en los cambios de la actividad fotoquímica.

La capacidad oxidativa de la atmósfera está determinada, en gran medida, por la presencia del radical hidroxilo (OH) durante el día. La relación entre los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno (COV/NO_x) se usa comúnmente como indicador del régimen de formación de ozono, es decir, si el radical OH se elimina a través de las reacciones de terminación o se regenera de manera óptima a través de la oxidación de COV que lleva a cabo la formación de ozono y otros productos secundarios (Seinfeld y Pandis, 2006). A falta de observaciones de COV en la ciudad de Santiago, aquí se analizan las tendencias en la capacidad oxidativa, expresada como $\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$ y observada en nueve de las once estaciones en Santiago para el período 2001 y 2018 (Ver Figura 3.5).

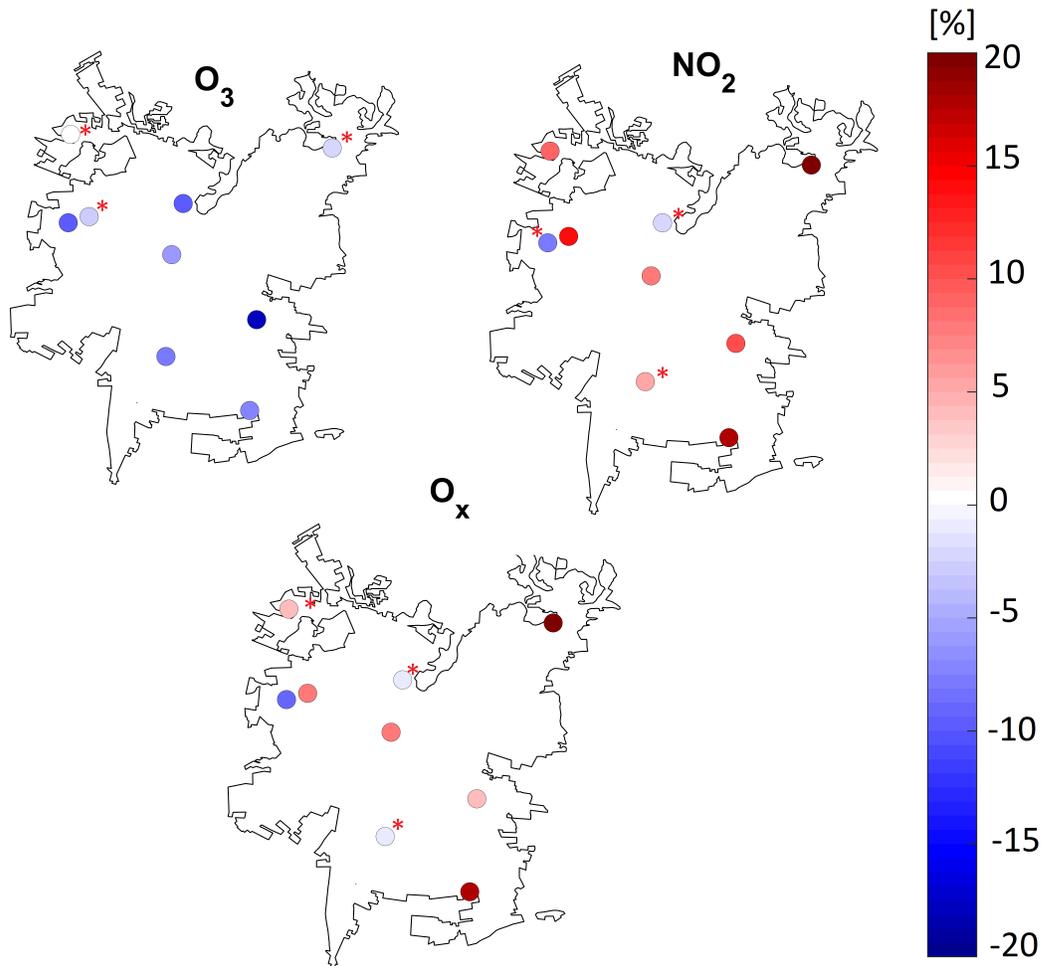


Figura 3.5: Tendencias decadales (%) en O_3 , NO_2 y $\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$ en Santiago para el período 2009-2018. Los círculos con un asterisco indican tendencias estadísticamente no significativas. Las tendencias se calculan sobre valores promedio mensuales desestacionalizados utilizando el enfoque de (Duncan et al., 2016)

Estas estaciones son seleccionadas por poseer las series de tiempo más largas de ozono

y dióxido de nitrógeno. El ozono muestra tendencias decrecientes en todas las estaciones, con la mayor tendencia negativa observada en la estación La Florida (33.44S, 70.59W, 590 m a.s.l) al oriente de Santiago. El aumento de las tendencias en los óxidos de nitrógeno se puede observar en 5 de 8 sitios de la ciudad. En general, el aumento en NO₂ causa un crecimiento estadísticamente significativo de O_x en el oriente de Santiago, exceptuando a Pudahuel.

Estacion/Especie	Periodo		
	2001-2008	2009-2018	2001-2018
Santiago Este (Las Condes)			
O ₃	-5.1 ± 1.1 (n=96)	-0.4 ± 1.9 (n=110)	-1.4 ± 1.7 (n=206)
NO ₂	6.2 ± 1.7 (n=33)	7.3 ± 3.1 (n=107)	4.2 ± 2.7 (n=140)
O _x	2.9 ± 1.3 (n=32)	6.2 ± 3.1 (n=99)	4.2 ± 1.2 (n=131)
MP _{2,5}	-3.5 ± 1.2 (n=93)	2.2 ± 1.4 (n=117)	-2.6 ± 1.5 (n=210)
MP _{2,5} Secundario	0.7 ± 0.4 (n=93)	2.3 ± 0.7 (n=117)	1.6 ± 0.6 (n=210)
MP _{2,5} Primario	-3.6 ± 0.7 (n=93)	0.5 ± 1.4 (n=117)	-3.8 ± 1.1 (n=210)
Santiago Oeste (Pudahuel)			
O ₃	-0.8 ± 0.7 (n=95)	-4.6 ± 1.0 (n=110)	-2.7 ± 1.9 (n=205)
NO ₂	-3.7 ± 3.1 (n=33)	1.2 ± 1.8 (n=105)	1.1 ± 2.3 (n=138)
O _x	-3.6 ± 1.3 (n=33)	-3.9 ± 1.6 (n=97)	-3.7 ± 2.0 (n=138)
MP _{2,5}	-2.3 ± 2.5 (n=93)	-2.0 ± 1.9 (n=118)	-2.7 ± 2.5 (n=211)
MP _{2,5} Secundario	-0.2 ± 0.8 (n=93)	0.7 ± 0.2 (n=118)	-0.9 ± 1.0 (n=211)
MP _{2,5} Primario	-2.4 ± 2.2 (n=93)	-2.5 ± 1.8 (n=118)	-3.5 ± 2.3 (n=211)

Tabla 3.2: Tendencias y error en la tendencia estimadas para O₃, NO₂, O_x y MP_{2,5} observadas en las estaciones de monitoreo de Santiago Este (Las Condes) y Oeste (Pudahuel) para diferentes períodos, en base a observaciones medias mensuales. Fuente de datos: <http://sinca.mma.gob.cl/>

Durante la última década (2009-2018), la tendencia de O_x en Santiago oriente (Las Condes) es de 6.2 ± 3.3ppbv/década, lo que resulta el doble del valor de años anteriores (2.9 ± 1.3 ppbv/década entre 2001 y 2008, ver Tabla 3.2). El crecimiento puede explicarse en gran medida por el aumento en NO₂ (6.4 ± 3.1 ppbv/década). Esto es consistente con los hallazgos mostrados en la sección anterior, y con el aumento NO₂ observado desde el espacio (Duncan et al., 2016). Nuestra estimación para el período 2004-2014 es de 16 ± 9 %, en (Duncan et al., 2016) este valor es de 29.5 ± 16.6 %, lo cual resulta una comparación alentadora al considerar los diferentes tipos de datos. Santiago además registra un aumento considerable en el número de vehículos en los últimos años, así desde 2007 a 2017 pasan de existir 1.2 millones a más 2 millones de unidades vehiculares (INE, 2016). Sin embargo, las estimaciones actuales de emisiones para fuentes móviles no muestran emisiones crecientes de NO_x debido a la creciente participación de tecnologías estrictas en la flota de vehículos (Gallardo et al., 2018; Tolvett Caro et al., 2016). Puesto que el tráfico es responsable del 80 % de las emisiones NO_x de acuerdo con el inventario oficial más reciente de Santiago (USACH, 2014), no resulta sencillo conciliar el aumento observado en el dióxido de nitrógeno con las estimaciones actuales de emisiones. El crecimiento de NO₂ en Santiago por otra parte, puede estar influenciando en los niveles observados de O₃. A relaciones bajas de COV/NO_x, con relaciones relativamente altas de mezcla de NO_x, NO₂ reacciona con radicales OH que forman ácido nítrico, en lugar

de ser fotolizados para conducir a la formación de O_3 , desfavoreciendo así la formación de ozono (Im y Kanakidou, 2012), esto es discutido con más detalle en la sección Changes in oxidative capacity del Artículo I.

Los datos disponibles de $MP_{2,5}$ en Las Condes muestran una tendencia positiva de $2.2 \pm 1.4 \mu g/m^3/década$ entre los años 2009 y 2018. Aquí, el crecimiento en $MP_{2,5}$ entre 2009 y 2018 se debe al aumento de la fracción secundaria (Ver la segunda columna en las últimas dos filas para Santiago Este en la Tabla 3.2). De hecho, durante todo el período (2001-2018) la fracción secundaria ha mostrado una tendencia creciente. Sobre el oeste de Santiago en Pudahuel, la tendencia $MP_{2,5}$ sigue siendo negativa durante todo el período, pero esta reducción se va invirtiendo en los últimos años. Aquí, también hay una tendencia positiva en el aerosol secundario entre 2009 y 2018 (Ver la segunda columna en las últimas dos filas para Santiago Oeste en la Tabla 3.2). Por lo tanto esto sugiere, que si la tendencia en O_x sigue en aumento, podemos esperar un crecimiento de la fracción secundaria también al oeste de Santiago, y por lo tanto, un cambio hacia el aumento de $MP_{2,5}$. En la "Changes in oxidative capacity" del Artículo I y su material complementario adjunto, se describe en detalle el cálculo y el análisis de estas tendencias, concluyendo la importancia de prestar atención a la contaminación fotoquímica en los futuros planes de descontaminación regional.

Por otra parte el calentamiento observado y proyectado para Chile central (Boisier et al., 2018) puede repercutir en el incremento de la capacidad oxidativa y la formación de ozono mediante dos mecanismos principales: las temperaturas relativamente altas que aceleran las reacciones químicas que conducen a la formación de ozono (Bloomer, Stehr, Piety, Salawitch, y Dickerson, 2009; Sillman y Samson, 1995; Walcek, Yuan, Walcek, y Yuan, 1995) , o también, las emisiones biogénicos de COV que pueden incrementarse con el aumento de las temperaturas, lo que repercute en ocasiones a una mayor formación de ozono (Atkinson y Arey, 2003b; Pacifico et al., 2012). Además, las olas de calor pueden conducir a incrementar la producción fotoquímica (Hou y Wu, 2016; Langner et al., 2012).

3.2. Aproximación mediante simulación para caracterizar aerosoles secundarios

En esta sección son presentados los resultados preliminares obtenidos por el modelo de transporte químico EMEP sobre la estimación de aerosoles secundarios en Santiago. La siguiente subsección (3.2.1) está destinada a la validación del modelo WRF el cual propicia los campos meteorológicos para la integración de EMEP y consecutivamente la validación del modelo EMEP. Las subsección 3.2.2 mientras tanto, examina los resultados obtenidos por EMEP para la concentración de aerosoles secundarios sobre Santiago

3.2.1. Validación de modelos

En este trabajo son utilizadas diferentes métricas estadísticas para evaluar el rendimiento de los modelos utilizados para la representación química (EMEP) y meteorológica de la

atmósfera (WRF). Estos se definen a continuación y son descritos con mayor detalle por (Borrego et al., 2008).

Para estimar la precisión y el sesgo de la simulación, se evalúan los siguientes parámetros estadísticos:

El error porcentual normalizado:

$$NPE_t = \frac{\langle |y_{Dp} - y_{Da}| \rangle}{\langle y_{Da} \rangle} \times 100 \quad (3.1)$$

El coeficiente de Correlación de Pearson:

$$Corr_D = \frac{\langle (y_{Dp} - \langle y_{Dp} \rangle) \rangle \langle (y_{Da} - \langle y_{Da} \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle y_{Dp} - \langle y_{Dp} \rangle \rangle \langle y_{Dp} - \langle y_{Dp} \rangle \rangle}} \quad (3.2)$$

Donde el paréntesis triangular es el promedio de la muestra, y_{Dp} es el valor real, y_{Da} el valor simulado, la normalización porcentual del error NPE_t es usada para eliminar la distorsión en el caso de bajas concentraciones.

El índice de acuerdo:

$$IA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{Da} - y_{Dp})^2}{\sum_{i=1}^N (|y_{\bar{D}a} - y_{Dp}| + |y_{\bar{D}p} - y_{Dp}|)^2} \quad (3.3)$$

Los términos $y_{\bar{D}a}$ y $y_{\bar{D}p}$ son los promedios temporales de las variables observadas y simuladas respectivamente.

La desviación estándar normalizada:

$$NSD = \frac{\sigma_{ya}}{\sigma_{yp}} \quad (3.4)$$

En donde σ_{ya} y σ_{yp} corresponden a la desviación estándar de las observaciones y simulaciones respectivamente.

Sesgo fraccional:

$$FB = \frac{y_{\bar{D}a} - y_{\bar{D}p}}{0,5(y_{\bar{D}a} + y_{\bar{D}p})} \quad (3.5)$$

Validación de simulaciones WRF

La validación de WRF se enfoca en el análisis de las variables meteorológicas registradas en las estaciones de Las Condes y Pudahuel, estos datos son encontrados en la red de monitoreo de calidad del aire y descargados desde <http://sinca.mma.gob.cl>. Las variables presentes en estas estaciones consisten en: La temperatura observada a 2 metros de la superficie (T2), magnitud en la velocidad del viento y humedad relativa.

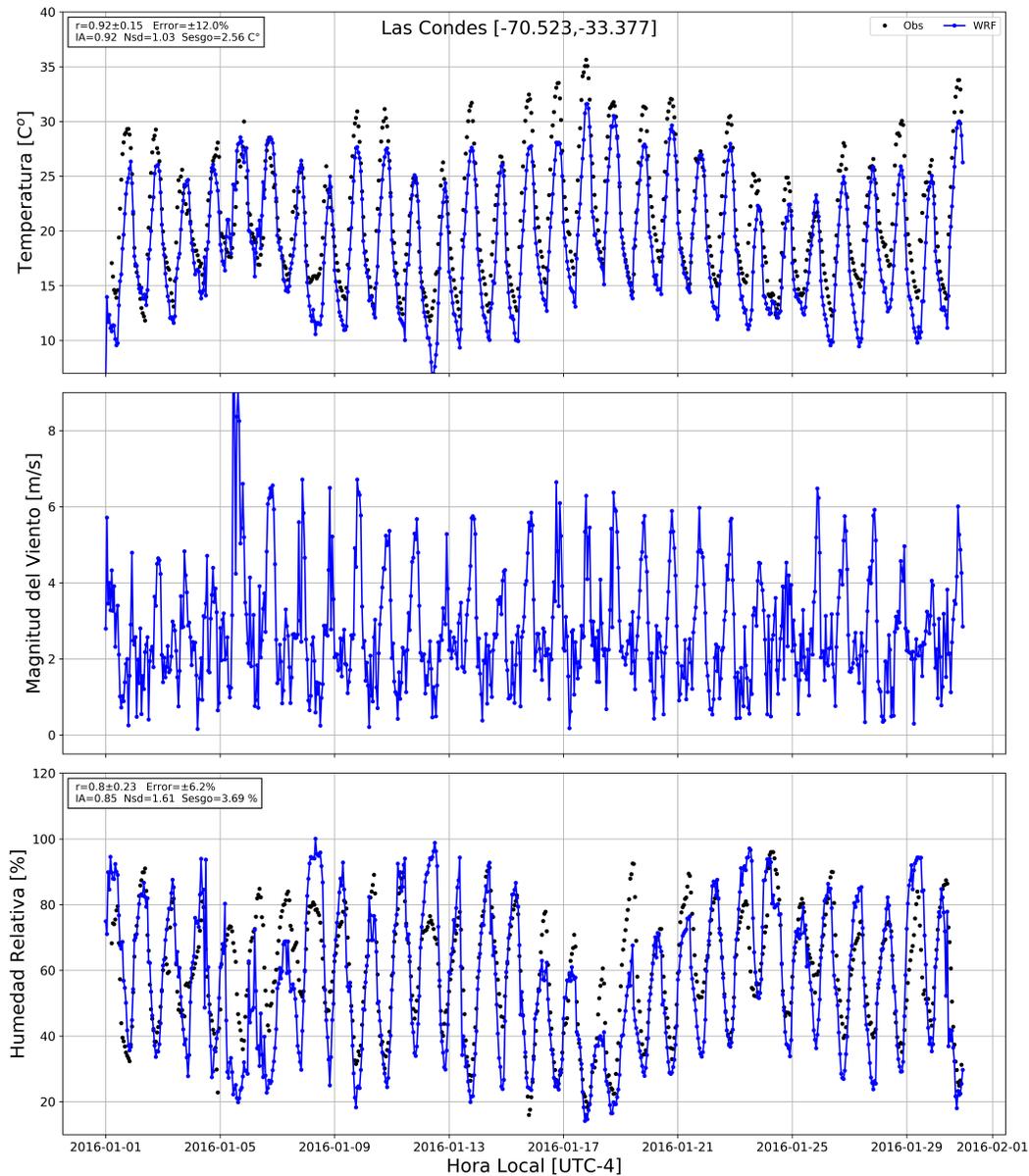


Figura 3.6: Valores horarios observados (puntos negros) y simulados (líneas azules) de: Temperatura a 2m de altura (panel superior), magnitud en la velocidad del viento a 10 m de altura (solo simulaciones, panel central) y humedad relativa (panel inferior) en la estación Las Condes. En el cuadro de texto se indica, los estadísticos de Correlación (r), error relativo normalizado (Error), índice de acuerdo (IA) y sesgo (Sesgo) entre las curvas observadas y modeladas de cada variable

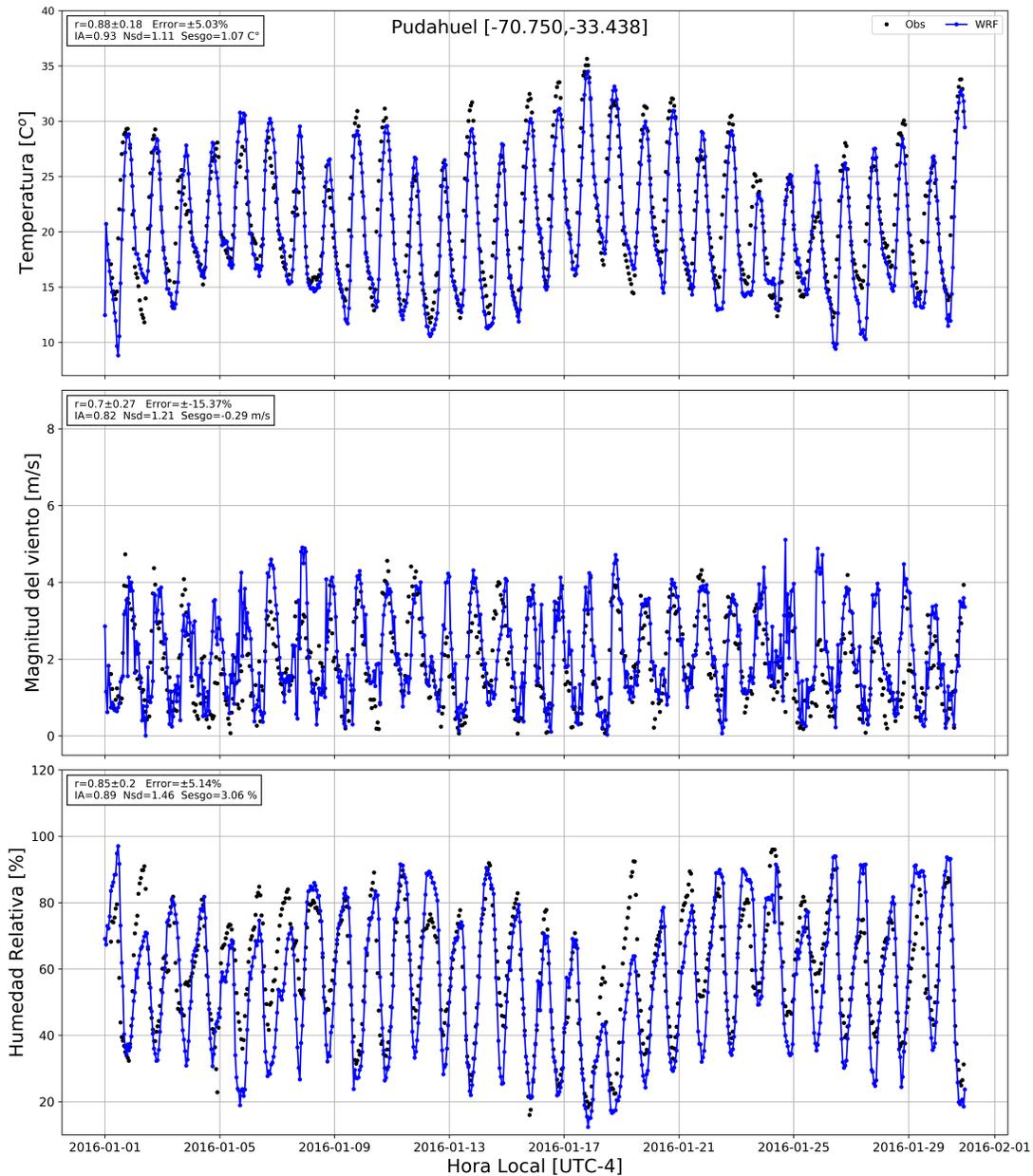


Figura 3.7: Valores horarios observados (puntos negros) y simulados (líneas azules) de: Temperatura a 2m de altura (panel superior), magnitud en la velocidad del viento a 10 m de altura (solo simulaciones, panel central) y humedad relativa (panel inferior) en la estación Pudahuel. En el cuadro de texto se indica, los estadísticos de Correlación (r), error relativo normalizado (Error), indice de acuerdo (IA) y sesgo (Sesgo) entre las curvas observadas y modeladas de cada variable

Además son utilizados datos del ceilómetro Vaisala CL31, el cual otorga perfiles medios de retrodispersión atenuada en una resolución vertical de 20m. Este instrumento esta operativo desde el año 2007 en dependencias del Departamento de Geofísica de la universidad de Chile (-33.457,-70.664) y es capaz de proporcionar la distribución vertical de aerosoles y una altura estimada de la capa de mezcla (Muñoz et al., 2010).

En las Figuras 3.6 y 3.7 se muestran parámetros meteorológicos, para la estación de las Condes y Pudahuel. En general, el modelo reproduce la variabilidad horaria de la humedad relativa, temperatura y magnitud en la velocidad del viento en ambas estaciones (ver correlación (r), índice de acuerdo (IA) y la desviación estándar normalizada (NSD) en los recuadros ubicados en la esquina superior izquierda de las Figuras 3.6 y 3.7). Para la temperatura en ambas estaciones el error relativo está por debajo del 15 % y la correlación supera 0.85, mientras que la magnitud de la velocidad del viento obtiene en Pudahuel, una correlación de 0.7 y un error relativo cercano al 15 %. En las Condes no existen registros para la magnitud de la velocidad del viento en ese periodo. La humedad relativa presenta un error porcentual por debajo del 6 % en ambas estaciones y un sesgo ligeramente positivo ($FB=0.18$), exceptuando los días 19 y 21 de Enero donde tanto en Las Condes como en Pudahuel, son subestimadas las observaciones de Humedad relativa por WRF.

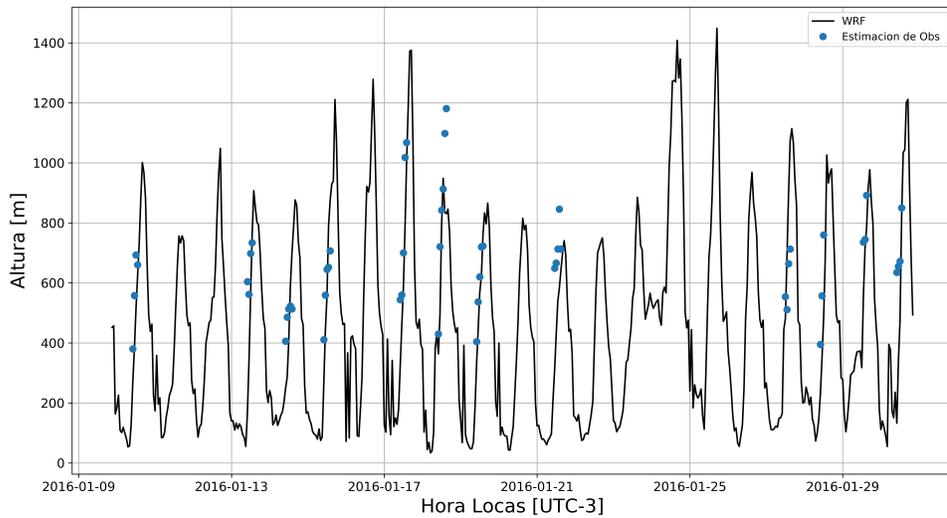


Figura 3.8: Valores horarios estimados por (Muñoz et al., 2010) (puntos azules) y simulados (líneas negras) de la capa límite atmosférica en azotea de la facultad de geofísica en la Universidad de Chile (-33.457,-70.664)

La altura en la capa límite atmosférica mostrada en la Figura 3.7 es estimada en base a las observaciones obtenidas por el ceilómetro y calculadas por (Muñoz et al., 2010). Estas estimaciones resultan más consistentes mientras en la atmósfera existan una abundancia mayor de aerosoles, por la cual en los días de verano se encuentran menos estimaciones diarias. El método descrito por (Muñoz et al., 2010) estima que la capa límite atmosférica alcanza alturas que varían entre 400 y 1200 m de altura durante el mes de enero del 2016. El modelo reproduce principalmente la variabilidad diaria observada al ser comparada con la estimación obtenida por el ceilómetro, subestimando algunos valores el día 18 de enero. El modelo, en promedio para horas del día, tiene un error relativo porcentual del 22 % y reproduce parte de la variabilidad con una correlación de 0.71. No obstante no se cuentan con mediciones o estimaciones nocturnas de la capa límite atmosférica para evaluar los resultados del modelo.

Validación de simulaciones EMEP

La validación EMEP para este trabajo se enfoca en el análisis de las concentraciones superficiales de $MP_{2,5}$ y la razón de mezcla de O_3 y NO_2 para las estaciones al este (Las Condes) y oeste (Pudahuel) de la ciudad. Los datos para la validación se obtienen de las estaciones del Ministerio del Medio Ambiente de Chile (MMA) y se describen en la Sección 2.1.

EMEP puede capturar los registros de ozono máximos y mínimos todos los días de la semana, tanto al este como al oeste de la ciudad (ver primer panel de las Figura 3.6 y 3.7). En las estaciones de Pudahuel y Las Condes, los valores de ozono modelados frente a los observados se correlacionan con más 0.8, en general EMEP sobrestima las observaciones de ozono ($FB=0.31$), que muestran, por ejemplo, algunos eventos no existentes en las observaciones de monitoreo de Las Condes y Pudahuel, para día 22, 26 y 27 de enero. Particularmente estos días muestran una cubierta de nubes no representada por el modelo meteorológico WRF, utilizado por EMEP para recrear la cobertura nubosa (ver Figura 5.4 del anexo). El porcentaje de error relativo (NPE_t) no supera el 23% en todo el período modelado para O_3 tanto en Las Condes como en Pudahuel (ver Tabla 3.3)

Las concentraciones modeladas versus observadas de $MP_{2,5}$ (ver Figura 3.9 y 3.12) muestran un error relativo mayor (NPE_t) que las generadas en ozono. El modelo subestima las concentraciones de $MP_{2,5}$ durante la mayor parte del período en Las Condes, principalmente algunos máximos de concentraciones, como los registrados el 16 y 26 de enero, el modelo en estos días captura menos de la mitad de los valores de las concentraciones horarias en esa estación, generando un sesgo positivo ($FB=0.55$). El modelo en Las Condes alcanza 0.53 de correlación y $NPE_t = 48\%$. Hacia el oeste en Pudahuel, el modelo muestra una mayor subestimación en las concentraciones de material particulado durante todo el período ($FB=0.91$), lo que sugiere la falta de una fuente constante de emisión que el modelo no incluye, Pudahuel registra un $NPE_t = 72\%$

La simulación de NO_2 de EMEP, captura la variabilidad tanto al este ($R=0.58, IA=0.68, NSD=0.8$) como al oeste de Santiago ($R=0.66, IA=0.63, NSD=1.1$). EMEP no puede reproducir algunos registros máximos de las estaciones como el día 20 de Enero en Pudahuel y 18 de Enero en las Condes, pero logra representar valores con máximos repentinos para el 13 y el 30 de enero en ambas estaciones. En general EMEP tiene un sesgo ligeramente positivo ($FB=0.1$) con un $NPE_t = 43\%$ en Las Condes y un sesgo positivo ($FB=0.71$) con un $NPE_t = 55\%$ en Pudahuel. La Tabla 3.3 muestra un resumen de parámetros estadísticos

$MP_{2,5}$	NPE	R	IA	FB/NSD	O_3 Estaciones	NPE	R	IA	FB/NSD
Las Condes	0.59	0.45	0.55	0.53/1.2	Las Condes	0.23	0.81	0.88	-0.31/0.2
Pudahuel	0.72	0.38	0.49	0.91/1.7	Pudahuel	0.21	0.82	0.89	-0.32/0.28

NO_2	NPE	R	IA	FB/NSD
Las Condes	0.43	0.58	0.68	0.10/0.8
Pudahuel	0.55	0.66	0.63	0.71/1.1

Tabla 3.3: Comparación estadística entre observaciones y concentraciones de superficie de NO_2 , O_3 y $MP_{2,5}$ en las estaciones de Pudahuel y Las Condes

para ambas estaciones de la Región Metropolitana

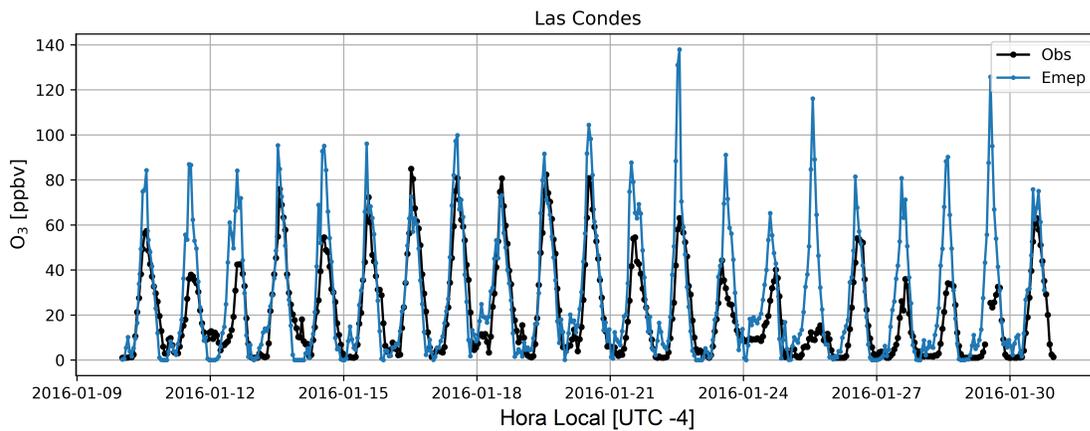


Figura 3.9: Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de O_3 en ppbv, en Las Condes

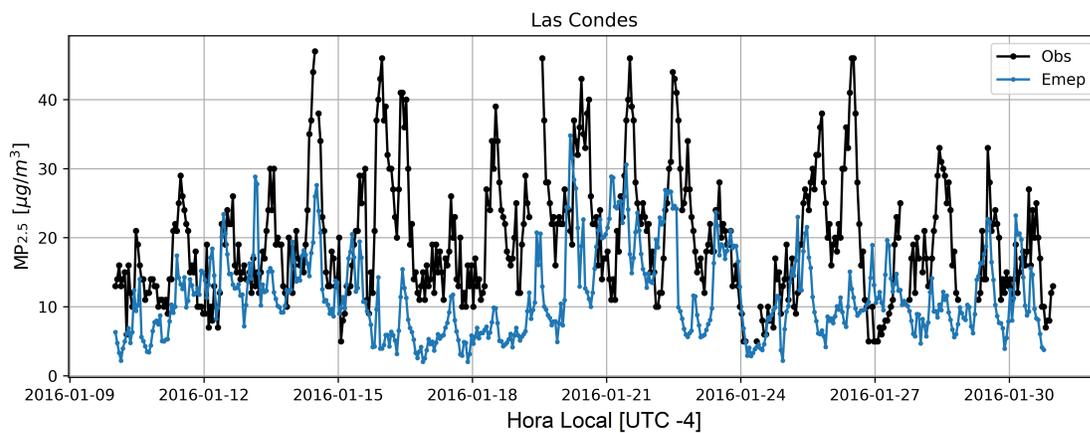


Figura 3.10: Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea punteada negra) por hora de $MP_{2,5}$ en $\mu g/m^3$, en Las Condes

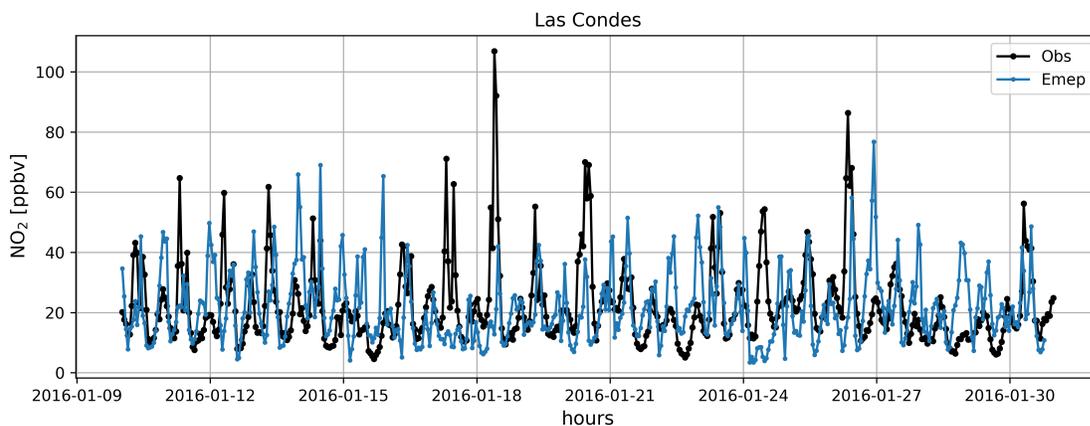


Figura 3.11: Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de NO_2 en ppbv, en Las Condes

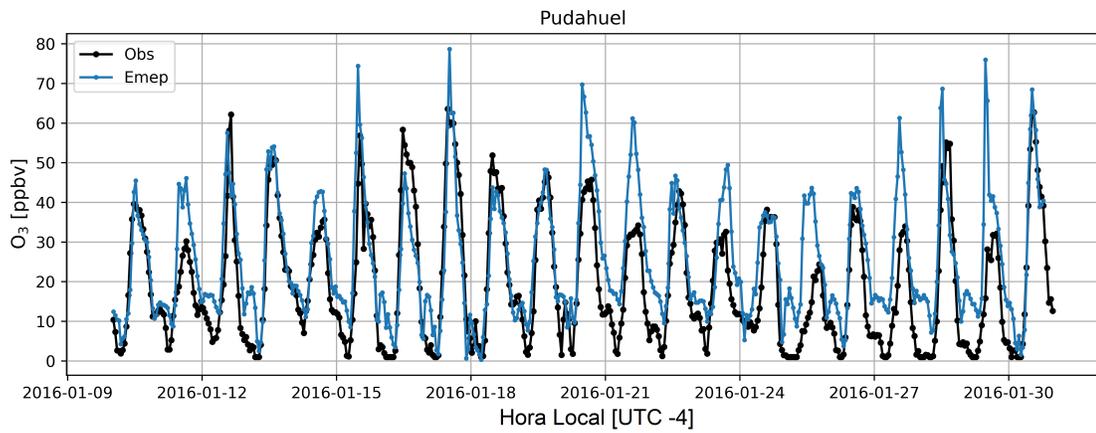


Figura 3.12: Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de O_3 en ppbv, en Pudahuel

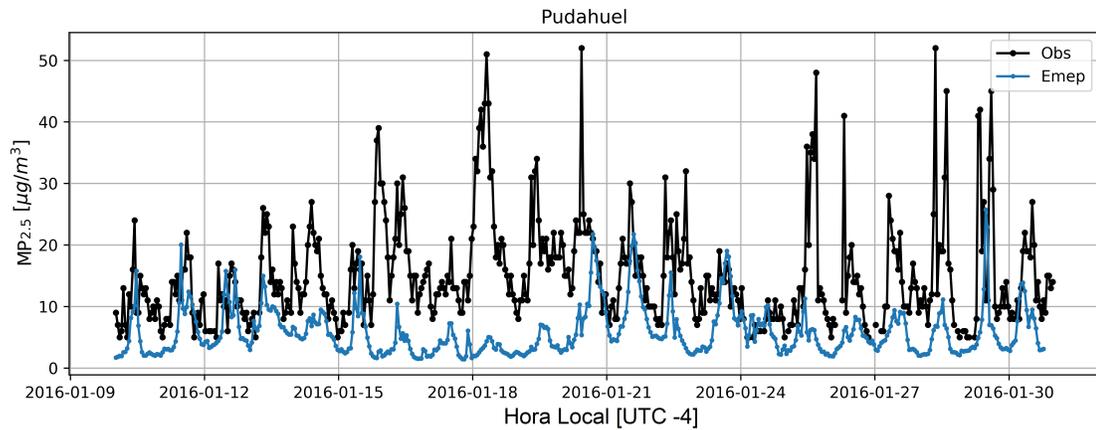


Figura 3.13: Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea punteada negra) por hora de $MP_{2,5}$ en $\mu g/m^3$, en Pudahuel

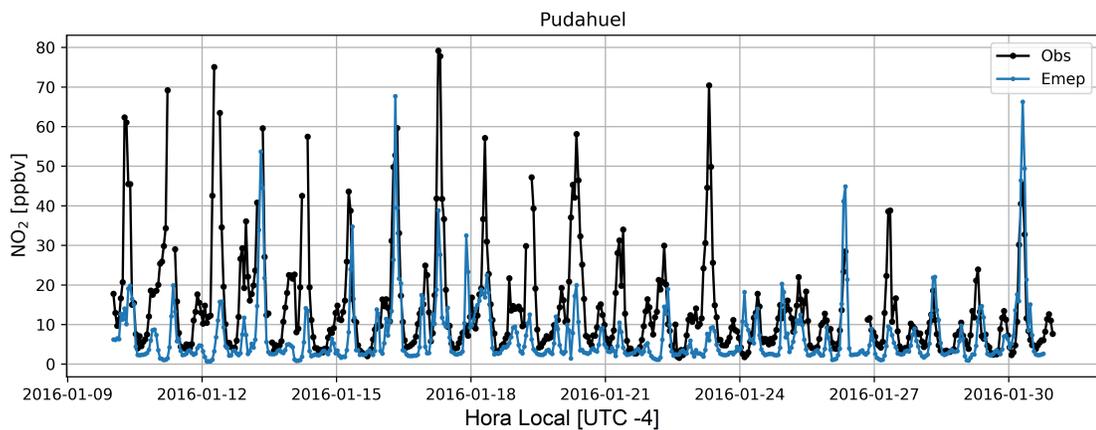


Figura 3.14: Valores Simulados por EMEP (línea punteada azul) y observaciones superficiales (línea de punto negro) por hora de NO_2 en ppbv, en Pudahuel

3.2.2. EMEP: Estimacion multi-modelo para erosoles secundarios

EMEP simula las concentraciones superficiales de $MP_{2,5}$ según la adición de los compuestos:

$$MP_{2,5} = SO_4^{-2} + NO_{3\text{fino}}^{-} + 0,27 \cdot NO_{3\text{grueso}}^{-} + NH_{4\text{fino}}^{-} + PMP_{2,5\text{fino}} + SOA \quad (3.6)$$

Donde $PMP_{2,5\text{fino}}$ expresa la componente primaria de $MP_{2,5}$, y SOA compuestos orgánicos secundarios. SO_4^{-2} los Sulfatos, $NO_{3\text{fino}}^{-}$ y $NO_{3\text{grueso}}^{-}$ la parte fina y gruesa del anión de Nitrato respectivamente y $NH_{4\text{fino}}^{-}$ la parte fina del amonio

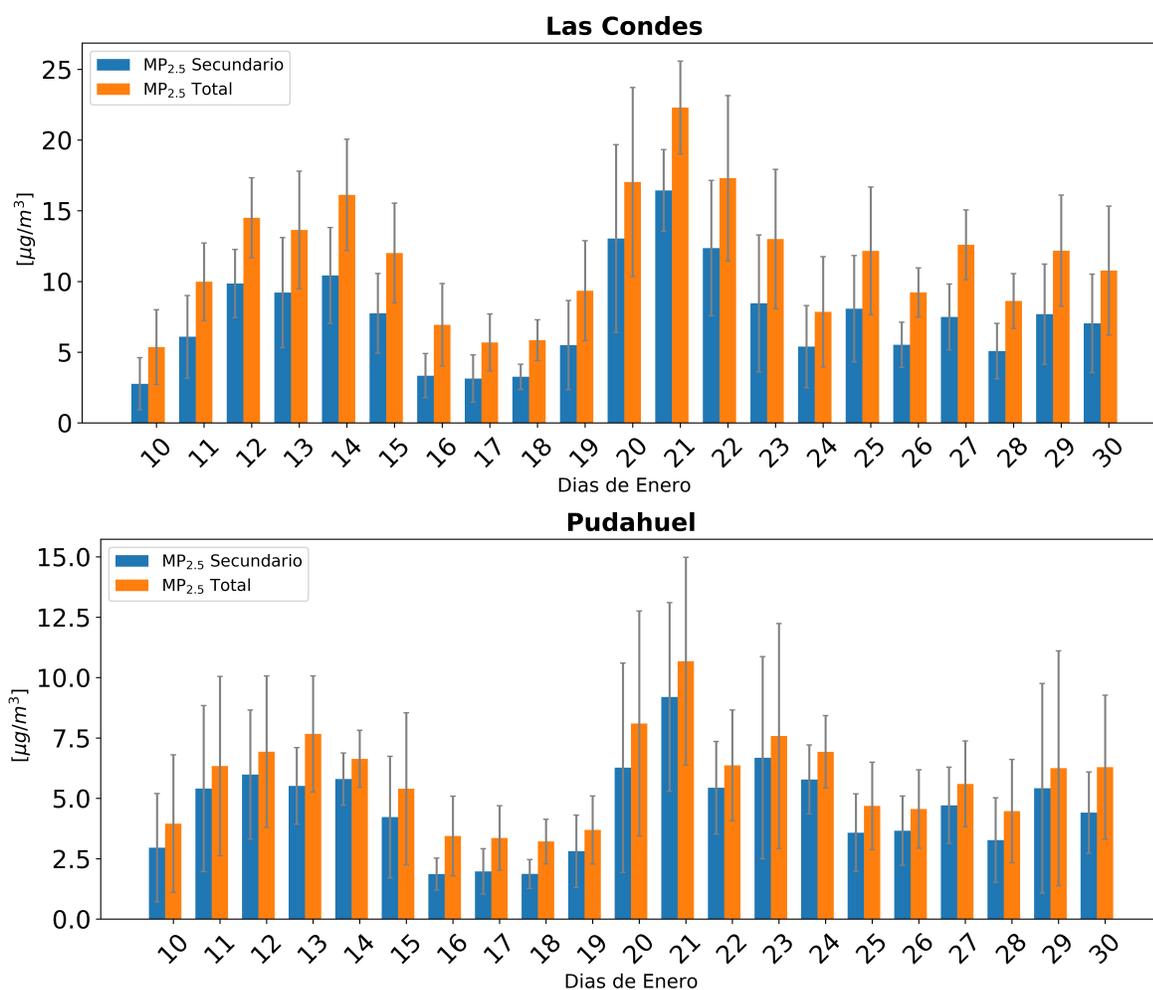


Figura 3.15: Concentraciones superficiales diarias de $MP_{2,5}$ secundario (barras azules) y $MP_{2,5}$ total (barras naranjas) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ simuladas por EMEP en enero del año 2016. Panel superior Las Condes, panel inferior Pudahuel

La Figura 3.15 muestran la composición secundaria de los aerosoles de $MP_{2,5}$ en la estación de Pudahuel y Las Condes, según lo estimado por EMEP. La composición secundaria es

definida como la suma de SOA y SIA (eg. $SIA = SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^-$) y es mostrada vs los aerosoles totales de $MP_{2,5}$ para el periodo de verano modelado. La relación entre la proporción de monóxido de carbono y el aerosol de $MP_{2,5}$ para el modelo es verificada en la Sección 5.5 del Anexo, sugiriendo dichos resultados que la fracción de aerosoles secundarios en el modelo está siendo reproducida. La contribución secundaria en la estación de las Condes alcanza un 62 % de los aerosoles totales en el mes de Enero, y además contribuye en más de un 75 % de los máximos diarios de $MP_{2,5}$ alcanzados los días 20 y 21. Por otra parte Pudahuel registra un aporte de aerosoles secundarios cercanos al 80 % para todo el mes de Enero. Las concentraciones modeladas vs las observadas en Pudahuel hacen pensar en la ausencia de una fuente primaria, ya que EMEP subestima fuertemente las concentraciones totales de $MP_{2,5}$ en el verano de 2016.

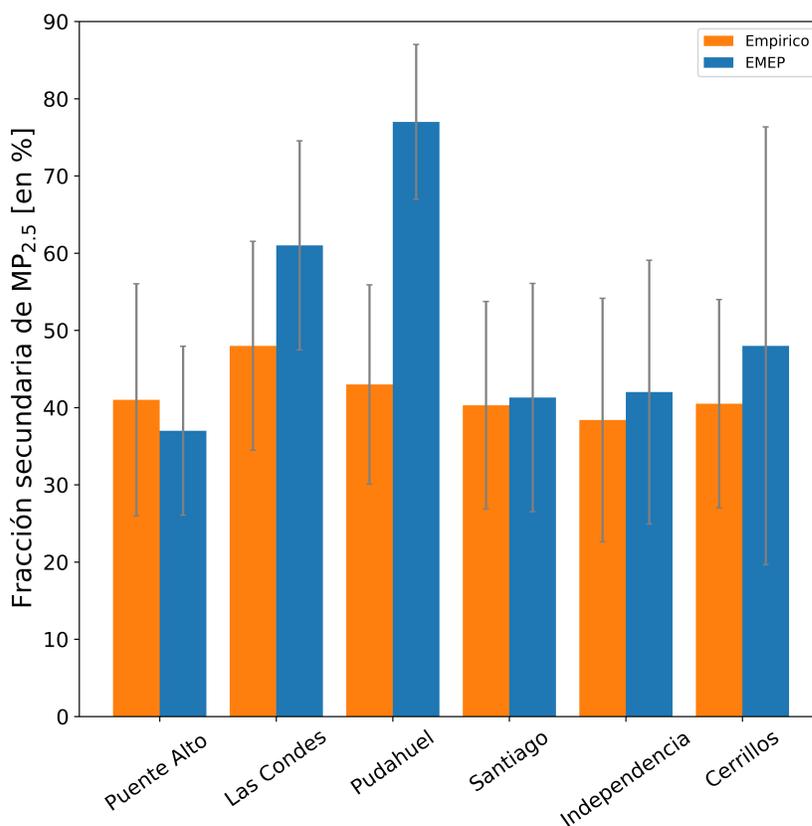


Figura 3.16: Porcentaje de aerosoles secundarios para el mes de enero del año 2016 en diferentes comunas de Santiago. En barras azules el modelo EMEP, en barras naranjas el modelo empírico. Las líneas de error indican la varianza en los datos promediados a partir de datos horarios

Simulación numérica vs método empírico

La Figura 3.16 muestra la comparación entre EMEP y el modelo empírico de (Chang y Lee, 2007) para la estimación de la fracción secundaria de aerosoles en diferentes comunas de Santiago para el periodo de Enero del año 2016. En general la estimación de EMEP es superior que la generada por el modelo empírico, diferenciándose ambos modelos solo en

algunas unidades porcentuales. No obstante Pudahuel, localidad donde EMEP parece mostrar una falta de emisión primaria, se encuentra una diferencia en más de un 30 % entre ambas metodologías.

En la Figura 3.17 se trazan las estimaciones de la concentraciones secundarias de $MP_{2,5}$ del modelo Empírico y las obtenidas por EMEP, en Enero del año 2016, para la estación de Pudahuel. El modelo empírico estima que para el mes de Enero los aerosoles secundarios presentes en Pudahuel rodean los $5.9\mu g/m^3$, mientras tanto EMEP promedia un valor para el mismo periodo de $4.8\mu g/m^3$. Estos resultados evidencian en parte que la componente total de $MP_{2,5}$ modelada por EMEP en Pudahuel, puede ser principalmente la composición secundaria presente en esta comuna.

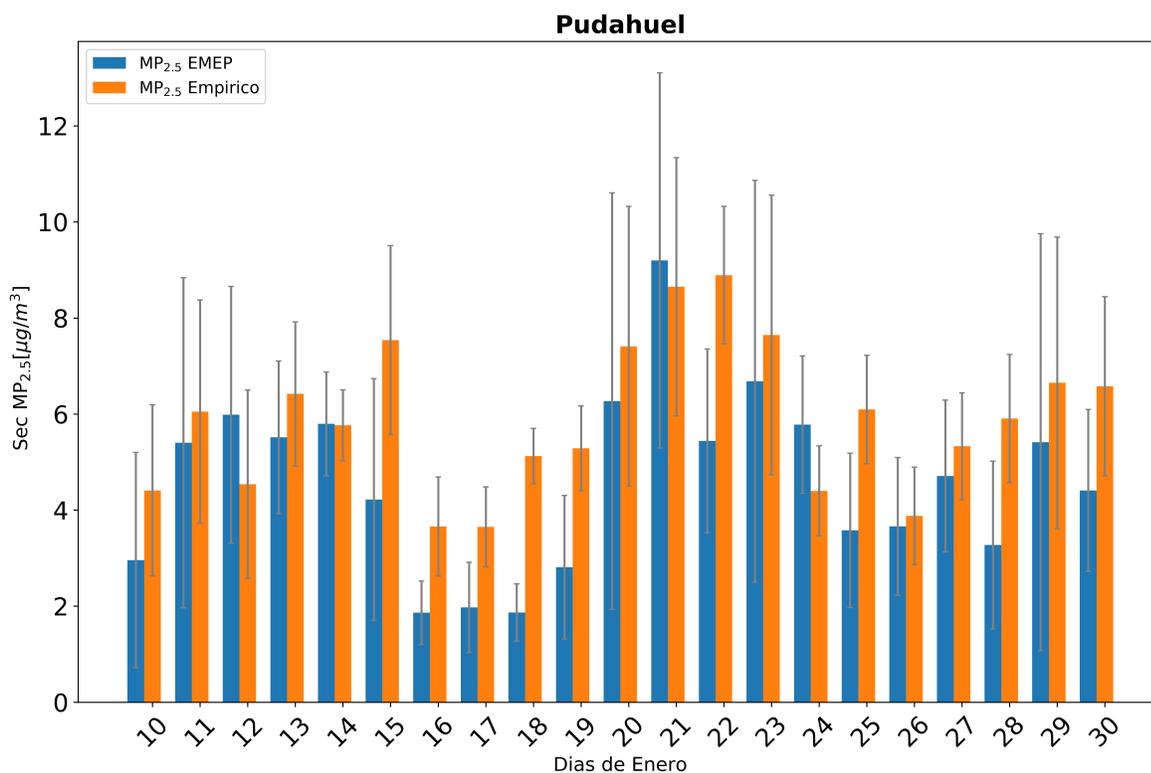


Figura 3.17: Concentraciones secundarias (en $\mu g/m^3$), estimadas mediante la metodología empírica (barras negras) y modeladas por EMEP (barras azules) en la estación de Pudahuel. para enero del año 2016

Capítulo 4

Resumen y conclusiones

Este trabajo hace uso de un modelo empírico descrito por (Chang y Lee, 2007) y un modelo numérico de transporte químico denominado EMEP (Simpson et al., 2006), para estimar la componente secundaria de $MP_{2,5}$ en la ciudad de Santiago.

Los resultados del modelo empírico son obtenidos utilizando los datos observacionales entre los años 2001 y 2018 de CO , $MP_{2,5}$ y O_3 para las estaciones de Las Condes y Pudahuel. En la estación Las Condes al este de Santiago, se encuentra que la contribución de partículas secundarias crece desde 35 % en 2007 hasta 50 % en 2018. Mientras que al oeste de Santiago en la estación de Pudahuel, la contribución del aerosol secundario de $MP_{2,5}$ permanece aproximadamente constante rodeando el 30 % durante los mismos períodos. Estas estimaciones están parcialmente corroboradas por mediciones recientes in situ realizadas por (Villalobos et al., 2015), quien muestran una contribución del 53 % en aerosoles secundarios para el verano del año 2013 al este de Santiago.

Adicionalmente se muestran los cambios en la capacidad oxidativa atmosférica de Santiago, los que son caracterizados por mediciones in situ de O_x definido como $O_x = O_3 + NO_2$. Los datos in situ evidencian el aumento de la capacidad oxidativa en 5 de las 8 estaciones en Santiago, particularmente en el este de la ciudad entre 2009 y 2018 donde O_x incrementa en 3.5 ± 1.9 ppbv/década, esta atmósfera cada vez mas oxidante, va acompañada con un incremento en la tendencia de fracción secundaria de $MP_{2,5}$ donde se evidencia una alza positiva de $2.3 \pm 0.7 \mu g/m^3$ /década (equivalente al 21 % \pm 11 % de la concentraciones totales). La tendencia positiva de O_x está impulsada por el aumento de NO_2 (4.4 ± 2.1 ppbv/década) en el mismo período. Este último también se ve desde el espacio (Duncan et al., 2016), y puede estar asociado con el crecimiento de la flota vehicular que casi se ha duplicado desde 2007. Sin embargo, la evolución de las emisiones de tráfico actualmente disponibles, no muestra tal tendencia. Se necesita más investigación sobre este desajuste. Pudahuel por su parte no presenta incrementos significativos de O_x y evidencia con esto una química atmosférica heterogénea en Santiago, esto concuerda con los resultados obtenidos mediante datos satelitales de H_2CO y NO_2 discutidos en la Sección 5.1 del Anexo.

El modelo de transporte químico EMEP, fue integrado en un dominio espacial definido para la Región metropolitana desde el periodo 1 al 31 Enero del año 2016. Los campos meteorolo-

lógicos requeridos por EMEP, fueron obtenidos mediante WRF para el mismo periodo. Los campos meteorológicos otorgados por WRF fueron validados contra datos observacionales en la estación de Pudahuel y las Condes considerando los datos de Temperatura, Humedad relativa y la magnitud en la velocidad del viento. En ambas estaciones estas variables resultaron obtener correlaciones superiores a 0.7 y errores relativos inferiores el 20 %. Los campos otorgados por EMEP fueron validados para los contaminantes de O₃, NO₂ y MP_{2,5} en las mismas estaciones, logrando en general EMEP reproducir la variabilidad y magnitud de los contaminantes evaluados, exceptuando el aerosol de MP_{2,5} en la estación de las Condes y Pudahuel, en esta ultima el modelo subestima las observaciones en todo el periodo.

Al examinar la fracción secundaria de MP_{2,5} en EMEP, se encuentra una contribución superior al 35 % para el verano del 2016 en todas las comunas de la región metropolitana. Al este de Santiago, en Las Condes, EMEP alcanza una contribución del 50 % en aerosoles secundarios de MP_{2,5} (8 % menos que el modelo empírico para el mismo periodo). EMEP tiene deficiencias en la simulación de material particulado total en la estación de Pudahuel, obteniendo un error relativo del 72 % en esta estación. Del total de MP_{2,5} en Pudahuel un 78 % de las concentraciones corresponde a la fracción secundaria en EMEP. Esto sugiere la falta de una fuente de emisión primaria en este punto al oeste de Santiago. Al comparar el modelo empírico y la aproximación numérica de EMEP para la contribución de aerosoles secundarios en Santiago, se encuentra que ambas metodologías muestran fracciones similares, encontrando en EMEP una contribución en promedio mayor de unas 8 unidades porcentuales sobre la metodología empírica.

El aumento de aerosoles secundarios en la región, tiene el potencial de presentar implicaciones directas en el balance radiativo de Chile central. El cambio en la distribución del tamaño de partículas presente en la atmósfera, debido a una sobrecarga de aerosoles secundarios como SOA llevan a forzantes radiativas positivas en la atmósfera (Shrivastava et al., 2017) y consigo una contribución a los efectos de cambio climático presentes en la zona.

El papel creciente de los aerosoles secundarios que se muestra en este estudio, y la evidencia de una atmósfera más oxidante, hacen que sea necesario prestar más atención a la contaminación fotoquímica en Santiago y Chile central, particularmente, cuando debemos enfrentar las consecuencias de un clima cambiante que conduce a condiciones más secas y temperaturas más cálidas (Boisier et al., 2018). Con este fin, se requerirán estudios de especiación más regulares de aerosoles, así como evaluaciones más sistemáticas de los precursores de ozono, incluidos compuestos orgánicos volátiles. Estos datos mejorarán nuestra capacidad de restringir las simulaciones de modelos y proporcionarán la base para un control de la contaminación más eficiente, a través de nuevas medidas para frenar con un enfoque explícito la contaminación fotoquímica en el plan de descontaminación de Santiago. Al hacerlo, será necesario adoptar una perspectiva a escala regional considerando por ejemplo las fuentes de contaminantes fotoquímicos su transporte y sus efectos en la salud humana y el clima.

Capítulo 5

Anexo

5.1. Metodo de Agrupamiento K-MEANS

Dado el conjunto de datos tridimensionales $(x_{PM}, x_{CO}, x_{O_3})$, donde x_{PM,CO,O_3} son vectores de observaciones horarias con dimensión d para las mediciones de material particulado fino, monóxido de carbono y ozono, respectivamente. K-means, confecciona una agrupación de k conjuntos ($k=4$, para este caso)

$$G = \{G_1, G_2, G_3, G_4\} \quad (5.1)$$

Con el fin de minimizar la distancia en el espacio dimensional, comúnmente seleccionada la distancia de mínimos cuadrados en un espacio euclidiano, y con esto generar cada agrupación como:

$$ArgMin_G \sum_{i=1}^{k=4} \sum_{x_j \in G_i} \|x_j - \mu_i\|^2 \quad (5.2)$$

Donde *argmin* es la funcion de argumento minimo y μ_i es la media de los puntos G_i . En el algoritmo son definidos de forma inicial $k=4$ puntos aleatorios, denominados centroides $c = \{c_1, c_2, c_3, c_4\}$, los cuales actúan como puntos de referencia para el primer paso en la formación de los grupos G :

$$G_i^{(t)} = \{x_p : \|x_j - c_i^t\| \leq \|x_j - c_e^t\|\} \quad (5.3)$$

Tal que e varia entre 1 y $k=4$. En el siguiente paso de tiempo son redefinidos los centroides c siguiendo:

$$c_i^{t+1} = \frac{1}{|G_i^t|} \sum_{x_j \in G_i} x_j \quad (5.4)$$

De esta forma el algoritmo itera entre los pasos definidos en la ec (5.4) y (5.3), hasta un tiempo t de convergencia, donde los grupos G_i ya no presentan cambios.

5.2. Fracción $MP_{2,5}$ a CO

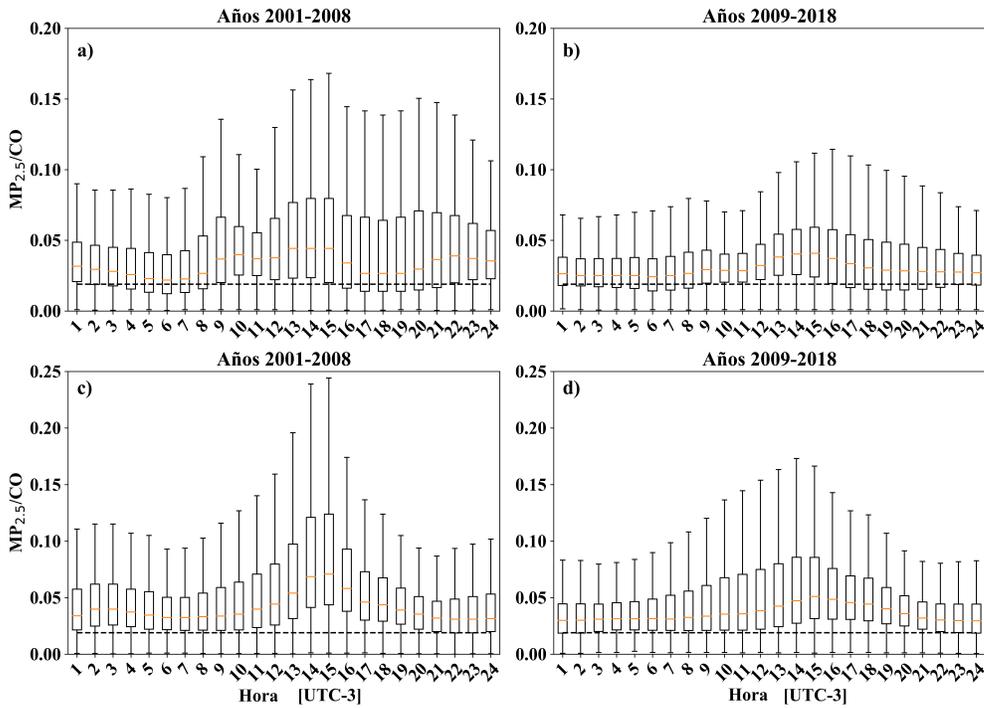


Figura 5.1: Ciclo diario de masas observadas de $MP_{2,5}$ a CO en Pudahuel (a y b) y Las Condes (c y d) para los períodos 2001-2008 y 2009-2018 en todos los días. Los datos se presentan como gráficos de caja: la marca central en la caja indica la mediana de la distribución, los bordes de la caja son los percentiles 25 y 75, los bigotes se extienden a los puntos de datos más extremos no considerados atípicos. También se muestra la relación de masa correspondiente de emisiones del sector del transporte de acuerdo con (USACH, 2014) (línea horizontal discontinua).

5.3. Sensibilidad de la formación de ozono.

5.3.1. Datos detectados remotamente

Para determinar la evolución en la sensibilidad química de la atmósfera son utilizadas las mediciones satelitales de NO_2 y H_2CO las que son obtenidas mediante observaciones de OMI (Ozone Monitoring Instrument), el cual es un espectrómetro UV/Vis de resolución moderada entre 270 y 500nm de visualización de nadir. OMI es uno de los cuatro instrumentos en el satélite Aura de la NASA capaz de proveer una cobertura mundial diaria para las columnas de NO_2 y H_2CO con una resolución espacial de $0.05^\circ \times 0.05^\circ$ y $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ respectivamente. El post-procesamiento de los datos de las columnas de NO_2 y H_2CO , es realizado desde los Niveles L1 con los datos albergados en www.disc.gsfc.nasa.gov, mediante algoritmos mejorados descritos en (Boersma et al., 2011; De Smedt et al., 2015) y disponibles para descarga directa en Temis (<http://www.temis.nl>) como productos finales mensuales de nivel L3.

5.3.2. Determinación del régimen foto-químico.

La producción de ozono se examina mediante la razón de formaldehidos (H_2CO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) denominada:

$$FRN = \frac{H_2CO}{NO_2} \quad (5.5)$$

la cual es documentada por (Duncan et al., 2010) y utilizada por primera vez en Los Ángeles, ciudad que exhibe condiciones meteorológicas subtropicales similares a las de Santiago.

FNR es usado como un indicador de los regímenes químico-atmosféricos, así $FNR < 1$ indica un régimen con condiciones limitado por COV, $FNR > 1$ y $FNR < 2$ indica un régimen en transición (i.e. régimen mixto limitado por COV- NO_x), y $FNR > 2$ define regímenes limitados por NO_x .

5.3.3. Evaluación de regímenes químicos.

Como es comentado anteriormente, no existen datos sistemáticos a largo plazo sobre compuestos orgánicos volátiles para Santiago, lo que dificulta nuestra capacidad para caracterizar el régimen fotoquímico de la ciudad. Por lo tanto, utilizamos el enfoque de (Duncan et al., 2010) para explorar los cambios en el régimen fotoquímico. La figura 5.2 muestra columnas promediadas anualmente de dióxido de nitrógeno y formaldehído para los años 2005, 2010 y 2015 alrededor de Santiago (encerrada en la grilla verde de las figuras) y los entornos cercanos. En el panel superior de la Figura 5.2 podemos notar una leve reducción en los Aldehídos cercana al $8.5\% \pm 6.8\%$ entre los años 2005 y 2015. El segundo panel muestra un incremento en las columnas medidas de NO_2 desde 2005 hasta 2015, principalmente caracterizado en grillas cercanas a Las Condes registrando un valor del $28.4\% \pm 19.8\%$, resultados similares

a los encontrados por las tendencias en las mediciones superficiales de NO_2 en la Figura 3.5 y las observaciones realizadas por (Duncan et al., 2016).

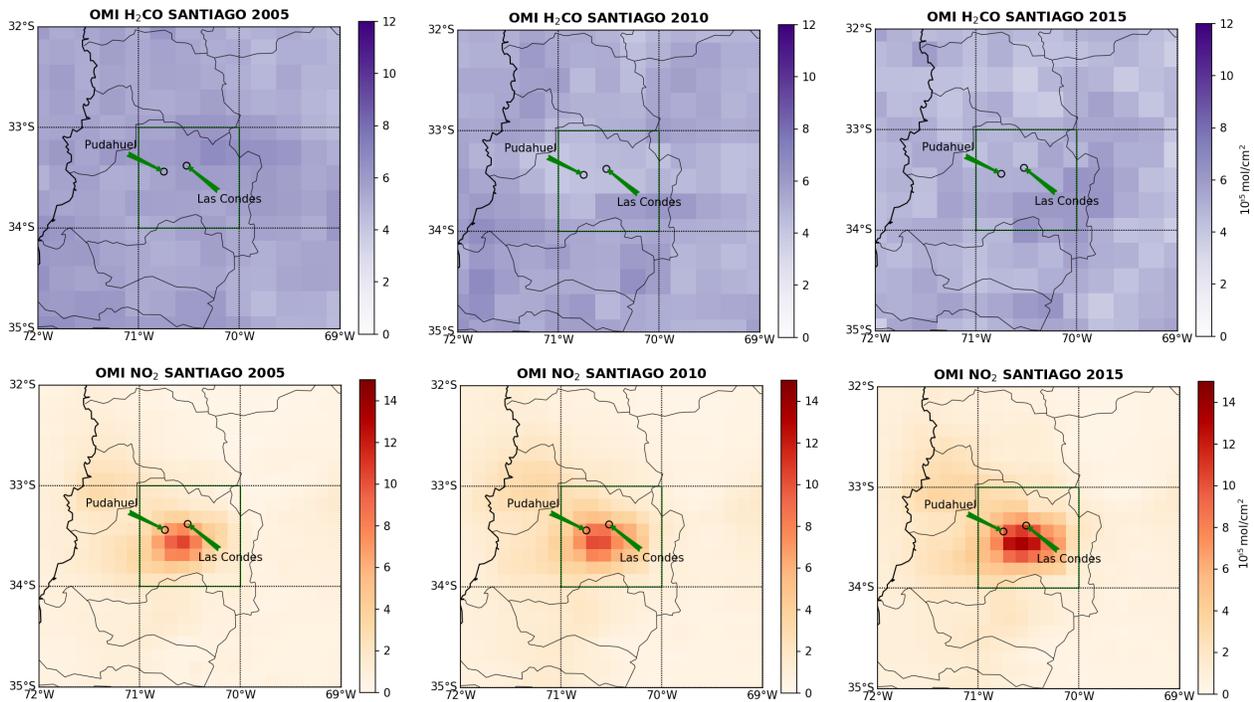


Figura 5.2: Valores promedio anual para los años 2005, 2010 y 2015 en unidades de 10^{15} mol/cm^2 para la ciudad de Santiago, mostrando H_2CO y NO_2 en el primer y segundo paneles respectivamente. El cuadro verde es el dominio de la ciudad de Santiago y los puntos indican las estaciones de Las Condes y Pudahuel..

En la Figura 5.3, se muestra la evolución del índice FRN para los años 2005, 2010 y 2015. Aquí los datos satelitales muestran una evolución de un régimen de VOC muy limitado ($\text{FNR} < 1$, colores blanquicos en la Figura 5.2) a un régimen de VOC menos limitado o en transición ($\text{FNR} > 1$, colores rojizos en la Figura 5.2). Estos resultados sugieren que el régimen de producción de ozono esta evolucionando en Santiago y presentan valores heterogéneos para el sector oriente (Las Condes) y el sector poniente (Pudahuel), indicados en la Figura 5.3.

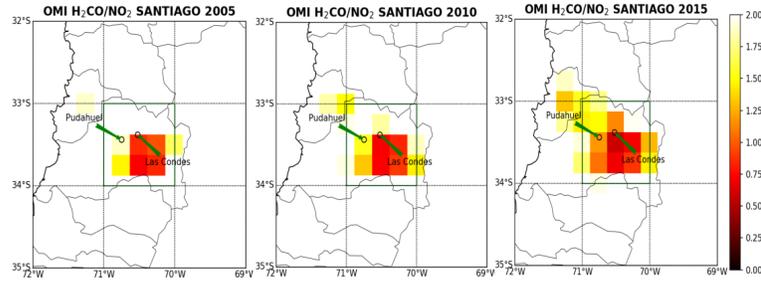


Figura 5.3: Valores promediados anualmente para los años 2005, 2010 y 2015 en $10^{15} \text{mol}/\text{cm}^2$ en la ciudad de Santiago, para H_2CO y NO_2 en el primer y segundo paneles respectivamente. El cuadro verde es el dominio de la ciudad de Santiago y los puntos indican las estaciones de Las Condes y Pudahuel.

5.4. WRF: Estimación en la cubierta de Nubes

Con el fin de analizar los días en los cuales el modelo de transporte químico EMEP, tiene deficiencias en la modelación de O_3 , son tomadas las coberturas nubosas observadas por la adquisición satelital del Espectroradiómetro de Imágenes de Resolución Moderada (MODIS) a bordo del satellite Terra, definido como MODIS/Terra (<https://modis.gsfc.nasa.gov>). Este espectroradiómetro adquiriere datos en 36 bandas espectrales, en capturas de 1 a 2 veces por día.

Los datos satelitales de MODIS/Terra son contrastados cualitativamente con la fracción de cobertura total dispuesta por WRF, estos resultados son expuestos para los días 25, 26 y 27 de enero del 2016 en la Figura 5.3. Esta secuencia de días es seleccionada debido a que en estos días en la estación Las Condes el modelo presenta dificultades en la reproducción de O_3 . El día 25 de enero según las capturas de MODIS/Terra la ciudad de Santiago presenta cielos totalmente nublados, mientras la cobertura propocionada por WRF es parcialmente nublada. El día 26 de enero los cielos son parcialmente nublados, principalmente en la precordillera para MODIS/Terra y en la costa para la cobertura nubosa de WRF. El dia 27 de enero MODIS/Terra define cielos completamente nublados y WRF cielos despejados.

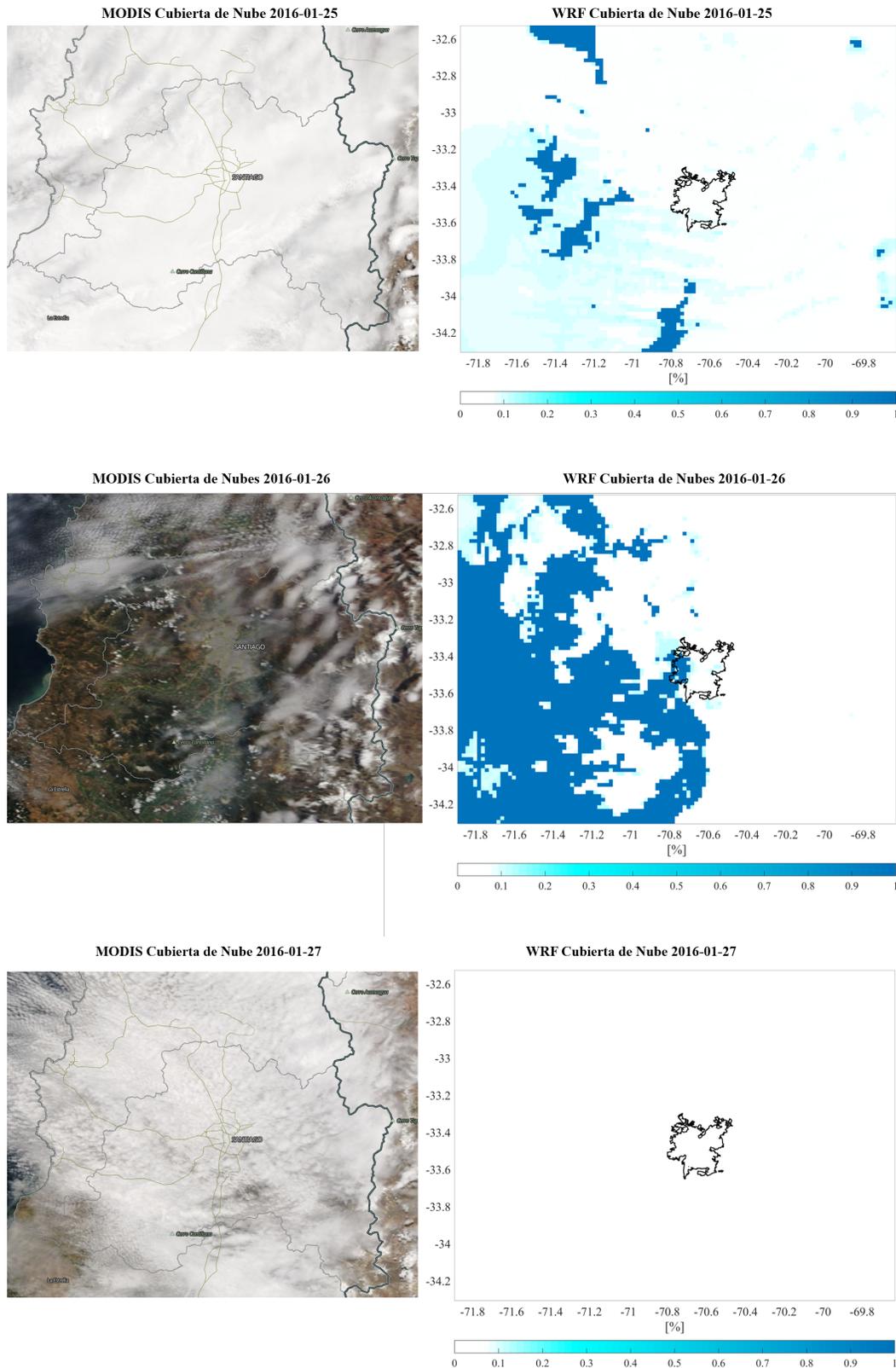


Figura 5.4: Coberturas nubosas observadas por MODIS/Terra (columna izquierda) y modeladas por WRF (Columna derecha), para los días 25, 26 y 27 de enero. La escala en la cobertura nubosa de WRF indica la fracción de nubosidad en el píxel

5.5. EMEP: Estimación numérica para aerosoles secundarios

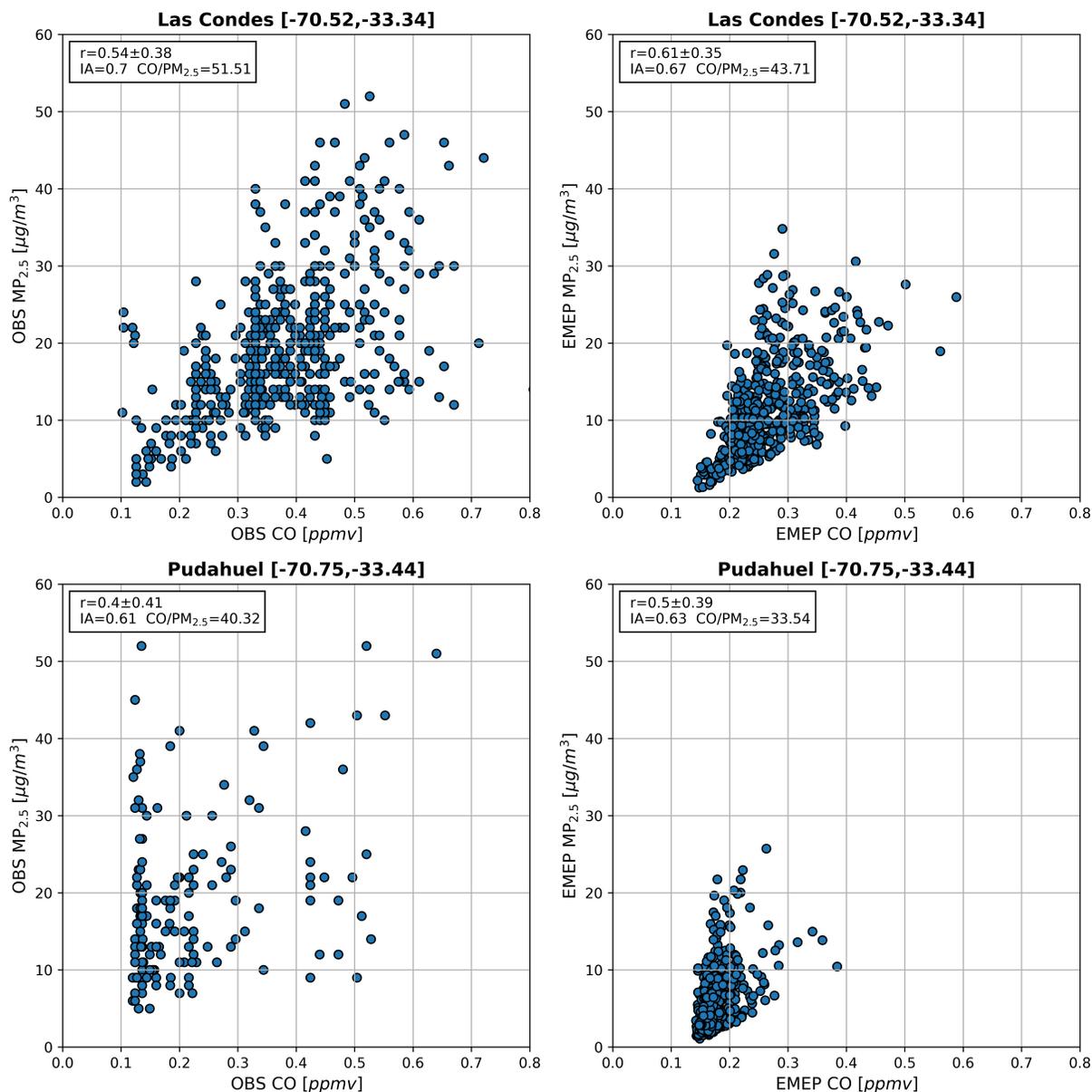


Figura 5.5: Concentraciones observadas (izquierda) y simuladas (derecha) de $MP_{2.5}$ a CO por hora en las estaciones O'Higgins Park (arriba) y Pudahuel (abajo)

Para comprender mejor la relación entre las emisiones y las concentraciones, trazamos para Pudahuel y Las Condes los diagramas de dispersión de $MP_{2.5}$ observado y modelado en función de CO observado y modelado, respectivamente (5.6), figura similar a la ilustrada por (Mazzeo et al., 2018) con el modelo de transporte químico Chimere. Los resultados de la Figura 5.6 muestran que en ambos casos (observaciones y modelo) las concentraciones de $MP_{2.5}$ y las razones de mezcla de CO están mejor relacionadas en bajos valores de ambos

contaminantes. Dado que la fuente dominante de emisiones de CO, es el sector transporte en el zona urbana de la Región Metropolitana (USACH, 2014), estos resultados ilustran la fuerte relación entre MP_{2,5} y la actividad de transporte en bajas cantidades de MP_{2,5} y CO. Sin embargo, existen una dispersión mayor en las observaciones a medida que se presentan mayores concentraciones de MP_{2,5}, esta dispersión es reproducido de igual forma por el modelo, pero en escalas de magnitudes diferentes para las concentraciones de ambos contaminantes. La dispersión se explica debido a que distintas fuentes como el tráfico o las combustión residencial aportan a las concentraciones de CO o MP_{2,5}. Una fuente potencial para el crecimiento de la dispersión son los procesos en la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA), estos procesos son incluidos en EMEP y no son considerados en la modelación realizada por (Mazzeo et al., 2018) con Chimere donde la modelación no es capaz de reproducir la misma dispersión que las observaciones. Estos resultados expresan que la razón entre aerosoles secundarios y primarios esta siendo reproducida por el modelo EMEP.

Asimilación y Sistema de Pronostico	
Resolución horizontal	5km x 5km en downscaling
Resolución vertical	20 capas sigma arriba de 100hPa
Química en fase gaseosa	.Emep schamecomparacion de 70 especies y 140 reacciones (Andersson-skold and Simpsons 1999; Simpsons et al 2012)
Química heterogénea	MARS (Binkowski and Shankar, 1995), oxidation of NO ₂ por ozono sobre aerosoles
Distribución y tamaño de Aerosoles	2 fracciones de tamaño MP _{2,5} y MP _{10-2,5}
Aerosoles orgánicos secundarios	EmChem09Sea (Simpson et al. 2012 , Bergtrom et al 2012)
Deposición seca y sedimentación	Aproximación de resistencia para gases y aerosoles, incluida la deposición non-stomatal de NH ₃
Polvo Mineral	Sin condiciones de borde
Sal de mar	Sin condiciones de borde
Valores iniciales	Campos meteorológicos desde Wrf contaminantes desde Papila-Proyect (Mazzeo et al., 2018)
Emisiones antropogenicas	EDGAR Emissions y USACH-HTPA Inventario 2014 (Mazzeo et al., 2018)
Emisiones Biogenicias	Incluidas en USACH-HTAP desde MEGAN

Tabla 5.1: Detalles para la modelación atmosférica realizada por EMEP <https://www.emep.int/>.

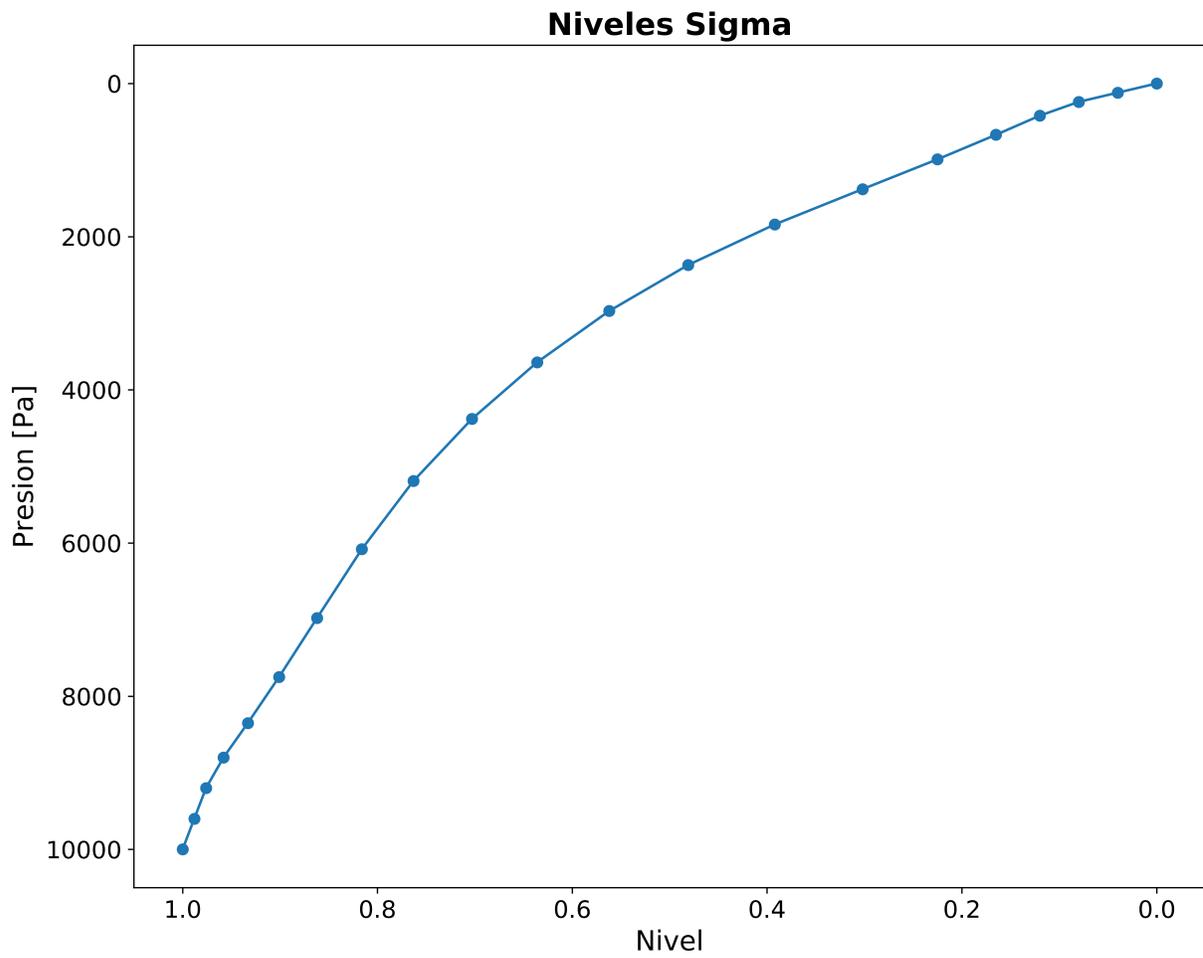


Figura 5.6: Niveles de altura sigma (en Pascales) configuradas en EMEP para la distribución vertical de la atmósfera

BIBLIOGRAFIA

- Alsabti, K., Ranka, S., y Singh, V. (1997, jan). An efficient k-means clustering algorithm. *Electrical Engineering and Computer Science*. Descargado de <https://surface.syr.edu/eecs/43>
- Barraza, F., Lambert, F., Jorquera, H., Villalobos, A. M., y Gallardo, L. (2017, aug). Temporal evolution of main ambient PM_{2,5}; sources in Santiago, Chile, from 1998 to 2012. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(16), 10093–10107. Descargado de <https://www.atmos-chem-phys.net/17/10093/2017/> doi: 10.5194/acp-17-10093-2017
- Berge, E., y Jakobsen, H. A. (1998, jul). A regional scale multilayer model for the calculation of long-term transport and deposition of air pollution in Europe. *Tellus B*, 50(3), 205–223. Descargado de <http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/16097> doi: 10.1034/j.1600-0889.1998.t01-2-00001.x
- Bloomer, B. J., Stehr, J. W., Piety, C. A., Salawitch, R. J., y Dickerson, R. R. (2009, may). Observed relationships of ozone air pollution with temperature and emissions. *Geophysical Research Letters*, 36(9), L09803. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1029/2009GL037308> doi: 10.1029/2009GL037308
- Boersma, K. F. ., Boersma, K. F., Dirksen, R. J., Brunner, J. P., Eskes, H. J., Van Der A, R. J., ... Brunner, D. (2011). An improved tropospheric NO₂ column retrieval algorithm for the ozone monitoring instrument Link to publication Citation for published version (APA): Atmospheric Measurement Techniques An improved tropospheric NO₂ column retrieval algorithm for the Ozone Monitoring Instrument. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(9), 1905–1928. Descargado de www.atmos-meas-tech.net/4/1905/2011/ doi: 10.5194/amt-4-1905-2011
- Boisier, J. P., Alvarez-Garretón, C., Cordero, R. R., Damiani, A., Gallardo, L., Garreaud, R. D., ... Rondanelli, R. (2018, dec). Anthropogenic drying in central-southern Chile evidenced by long-term observations and climate model simulations. *Elem Sci Anth*, 6(1), 74. Descargado de <https://www.elementascience.org/article/10.1525/elementa.328/> doi: 10.1525/elementa.328
- Borrego, C., Monteiro, A., Ferreira, J., Miranda, A., Costa, A., Carvalho, A., y Lopes, M. (2008, jul). Procedures for estimation of modelling uncertainty in air quality assessment. *Environment International*, 34(5), 613–620. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412007002346> doi: 10.1016/J.ENVINT.2007.12.005
- Chang, S.-C., y Lee, C.-T. (2007, jun). Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003. *Atmospheric Environment*, 41(19), 4002–4017. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007001008?via=ihub> doi: 10.1016/J.ATMOENV.2007.01.040
- Clapp, L. J., y Jenkin, M. E. (2001, dec). Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in the UK. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6391–6405. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001003788> doi: 10.1016/S1352-2310(01)00378-8
- CONAMA. (1997, July). Metropolitan Region Prevention and Decontamination Plan. , 95(D1).
- Crutzen, P., y Lelieveld, J. (2001, may). Human Impacts on Atmospheric Chemistry. *Annual*

- Review of Earth and Planetary Sciences*, 29(1), 17–45. Descargado de <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.earth.29.1.17> doi: 10.1146/annurev.earth.29.1.17
- De Smedt, I., Stavrou, T., Hendrick, F., Danckaert, T., Vlemmix, T., Pinardi, G., ... Van Roozendaal, M. (2015). Diurnal, seasonal and long-term variations of global formaldehyde columns inferred from combined OMI and GOME-2 observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 12519–12545. Descargado de www.atmos-chem-phys.net/15/12519/2015/ doi: 10.5194/acp-15-12519-2015
- Duncan, B. N., Lamsal, L. N., Thompson, A. M., Yoshida, Y., Lu, Z., Streets, D. G., ... Pickering, K. E. (2016, jan). A space-based, high-resolution view of notable changes in urban NO_x pollution around the world (2005–2014). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(2), 976–996. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1002/2015JD024121> doi: 10.1002/2015JD024121
- Duncan, B. N., Yoshida, Y., Olson, J. R., Sillman, S., Martin, R. V., Lamsal, L., ... Crawford, J. H. (2010, jun). Application of OMI observations to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation. *Atmospheric Environment*, 44(18), 2213–2223. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S13522231010002050> doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2010.03.010
- Elshorbany, Y. F., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., ... Wiesen, P. (2010). Seasonal dependence of the oxidation capacity of the city of Santiago de Chile. *Atmospheric Environment*. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.036
- Elshorbany, Y. F., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., ... Kleffmann, J. (2009). *Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile* (Vol. 9; Inf. Téc.). Descargado de www.atmos-chem-phys.net/9/2257/2009/
- Gallardo, L., Barraza, F., Ceballos, A., Galleguillos, M., Huneus, N., Lambert, F., ... Véliz, K. D. (2018, may). Evolution of air quality in Santiago: The role of mobility and lessons from the science-policy interface. *Elem Sci Anth*, 6(1), 38. Descargado de <https://www.elementascience.org/article/10.1525/elementa.293/> doi: 10.1525/elementa.293
- Grosjean, D. (1989, dec). Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environmental Science & Technology*, 23(12), 1506–1514. Descargado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00070a009> doi: 10.1021/es00070a009
- Guicherit, R. (1988). Ozone on an Urban and Regional Scale. En *Tropospheric ozone* (pp. 49–62). Dordrecht: Springer Netherlands. Descargado de http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-2913-5_{_}3 doi: 10.1007/978-94-009-2913-5_3
- Hardy, J., y Gucinski, H. (1989). *Stratospheric Ozone Depletion: Implications for Marine Ecosystems* (Vol. 2). Oceanography Society. Descargado de <https://www.jstor.org/stable/43925264> doi: 10.2307/43925264
- Henriquez, A., Osses, A., Gallardo, L., y Resquin, M. D. (2015, dec). Analysis and optimal design of air quality monitoring networks using a variational approach. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 67(1), 25385. Descargado de <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3402/tellusb.v67.25385> doi: 10.3402/tellusb.v67.25385
- Hou, P., y Wu, S. (2016, mar). Long-term Changes in Extreme Air Pollution Meteorology and the Implications for Air Quality. *Scientific Reports*, 6(1), 1–9. doi: 10.1038/srep23792
- Im, U., y Kanakidou, M. (2012, jul). Impacts of East Mediterranean megacity emissions on air quality. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(14), 6335–6355. Descarga-

- do de <https://www.atmos-chem-phys.net/12/6335/2012/> doi: 10.5194/acp-12-6335-2012
- INE. (2016, Jan). Informe medioambiente 2016. *MMA*, 51(11). Descargado de www.ine.cl/docs/default-source/parque-de-vehiculos/cuadros-estadisticos/resultados/cifras-2018.xlsx?sfvrsn=ced9a153_4, http://historico.ine.cl/medioambiente/descargas/2016/medio_ambiente_2016.pdf doi: 10.1007/s11426-008-0119-z
- Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Dentener, F., Muntean, M., Pouliot, G., ... Li, M. (2015, oct). HTAP_v2.2: a mosaic of regional and global emission grid maps for 2008 and 2010 to study hemispheric transport of air pollution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(19), 11411–11432. Descargado de <https://www.atmos-chem-phys.net/15/11411/2015/> doi: 10.5194/acp-15-11411-2015
- Jia, M., Zhao, T., Cheng, X., Gong, S., Zhang, X., Tang, L., ... Chen, Y. (2017, mar). Inverse Relations of PM_{2.5} and O₃ in Air Compound Pollution between Cold and Hot Seasons over an Urban Area of East China. *Atmosphere*, 8(12), 59. Descargado de <http://www.mdpi.com/2073-4433/8/3/59> doi: 10.3390/atmos8030059
- Jonson, J., Bartnicki, J., Olendrzynski, K., Jakobsen, H., y Berge, E. (1998, jan). EMEP Eulerian model for atmospheric transport and deposition of nitrogen species over Europe. *Nitrogen, the Confer-N-s*, 289–298. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080432014500447> doi: 10.1016/B978-0-08-043201-4.50044-7
- Kavouras, I. G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E. G., y Oyola, P. (1999, dec). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33(30), 4977–4986. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099002812?via={%}3Dihub> doi: 10.1016/S1352-2310(99)00281-2
- Kley, D., Geiss, H., y Mohnen, V. A. (1994, jan). Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe. *Atmospheric Environment*, 28(1), 149–158. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1352231094900302> doi: 10.1016/1352-2310(94)90030-2
- Lamsal, L. N., Duncan, B. N., Yoshida, Y., Krotkov, N. A., Pickering, K. E., Streets, D. G., y Lu, Z. (2015, jun). U.S. NO₂ trends (2005–2013): EPA Air Quality System (AQS) data versus improved observations from the Ozone Monitoring Instrument (OMI). *Atmospheric Environment*, 110, 130–143. Descargado de <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015002794> doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.03.055
- Langner, J., Engardt, M., Baklanov, A., Christensen, J. H., Gauss, M., Geels, C., ... Zakey, A. (2012, nov). A multi-model study of impacts of climate change on surface ozone in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(21), 10423–10440. Descargado de <http://www.atmos-chem-phys.net/12/10423/2012/> doi: 10.5194/acp-12-10423-2012
- Levy, H., Kasibhatla, P. S., Moxim, W. J., Klonecki, A. A., Hirsch, A. I., Oltmans, S. J., y Chameides, W. L. (1997, apr). The global impact of human activity on tropospheric ozone. *Geophysical Research Letters*, 24(7), 791–794. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1029/97GL00599> doi: 10.1029/97GL00599
- Mazzeo, A., Huneus, N., Ordoñez, C., Orfanoz-Cheuquelaf, A., Menut, L., Mailler, S., ... Tolvett, S. (2018, oct). Impact of residential combustion and transport emis-

- sions on air pollution in Santiago during winter. *Atmospheric Environment*, 190, 195–208. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018304345>{#}! doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2018.06.043
- Mena, M., Saide, P., Delgado, R., Hernandez, P., Spak, S., Molina, L., ... Jiang, X. (2014, dec). Regional climate feedbacks in Central Chile and their effect on air quality episodes and meteorology. *Urban Climate*, 10, 771–781. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212095514000467> doi: 10.1016/J.UCLIM.2014.06.006
- MMA. (2012, Jan). Análisis General para el Impacto Económico y Social (AGIES) de la Norma de Calidad Primaria de Material Particulado 2,5. *MMA*(3).
- MMA. (2014, Jan). Planes de Descontaminación Atmosférica. Estrategia 2014–2018. Santiago, Chile. *MMA*(3). Descargado de http://www.mma.gob.cl/1304/articles-56174_PlanesDescontaminacionAtmosEstrategia_2014_2018.pdf. doi: http://www.mma.gob.cl/1304/articles-56174_PlanesDescontaminacionAtmosEstrategia_2014_2018.pdf.
- MMA. (2016, Jan). Decreto Supremo 31. Establece Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para la Región Metropolitana de Santiago. Santiago, Chile. *MMA*(3).
- Muñoz, R. C., Undurraga, A. A., Muñoz, R. C., y Undurraga, A. A. (2010, aug). Daytime Mixed Layer over the Santiago Basin: Description of Two Years of Observations with a Lidar Ceilometer. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 49(8), 1728–1741. Descargado de <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/2010JAMC2347.1> doi: 10.1175/2010JAMC2347.1
- Myhre, G., Samset, B. H., y Storelvmo, T. (2008). *Aerosols and their Relation to Global Climate and Climate Sensitivity Methane from Arctic OCena to Atmosphere-MOCA View project* (Inf. Téc.). Descargado de <https://www.researchgate.net/publication/259117107>
- Na, K., Sawant, A. A., Song, C., y Cocker, D. R. (2004, mar). Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38(9), 1345–1355. Descargado de <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100301046X> doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.11.023
- Osses, A., Gallardo, L., y Faundez, T. (2013, dec). Analysis and evolution of air quality monitoring networks using combined statistical information indexes. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 65(1), 19822. Descargado de <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3402/tellusb.v65i0.19822> doi: 10.3402/tellusb.v65i0.19822
- Pérez, P., Trier, A., y Reyes, J. (2000, jan). Prediction of PM_{2.5} concentrations several hours in advance using neural networks in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 34(8), 1189–1196. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099003167> doi: 10.1016/S1352-2310(99)00316-7
- Préndez, M., Carvajal, V., Corada, K., Morales, J., Alarcón, F., y Peralta, H. (2013, dec). Biogenic volatile organic compounds from the urban forest of the Metropolitan Region, Chile. *Environmental Pollution*, 183, 143–150. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113002042?via=ih%3Dihub> doi: 10.1016/J.ENVPOL.2013.04.003
- Prinn, R. G. (2003, nov). THE CAPACITY OF THE ATMOSPHERE. *Annual Review of Environment and Resources*, 28(1), 29–57. Descargado de <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.energy.28.011503.163425> doi: 10.1146/annurev.energy.28.011503.163425

- Rubio, M. A., Lissi, E., y Villena, G. (2002, jan). Nitrite in rain and dew in Santiago city, Chile. Its possible impact on the early morning start of the photochemical smog. *Atmospheric Environment*, 36(2), 293–297. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001003569?via%3Dihub> doi: 10.1016/S1352-2310(01)00356-9
- Rubio, M. A., Zamorano, N., Lissi, E., Rojas, A., Gutiérrez, L., y von Baer, D. (2006, feb). Volatile carbonylic compounds in downtown Santiago, Chile. *Chemosphere*, 62(6), 1011–1020. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505008404?via%3Dihub> doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.06.022
- Rutllant, J., y Garreaud, R. (1995, feb). Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: Towards an objective episode forecasting. *Environmental Monitoring and Assessment*, 34(3), 223–244. Descargado de <http://link.springer.com/10.1007/BF00554796> doi: 10.1007/BF00554796
- Saide, P. E., Carmichael, G. R., Spak, S. N., Gallardo, L., Osses, A. E., Mena-Carrasco, M. A., y Pagowski, M. (2011, may). Forecasting urban PM10 and PM2.5 pollution episodes in very stable nocturnal conditions and complex terrain using WRF–Chem CO tracer model. *Atmospheric Environment*, 45(16), 2769–2780. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011001178> doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2011.02.001
- Saide, P. E., Mena-Carrasco, M., Tolvett, S., Hernandez, P., y Carmichael, G. R. (2016, jan). Air quality forecasting for winter-time PM _{2.5} episodes occurring in multiple cities in central and southern Chile. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(1), 558–575. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1002/2015JD023949> doi: 10.1002/2015JD023949
- Saiz-Lopez, A., Borge, R., Notario, A., Adame, J. A., De La Paz, D., Querol, X., . . . Cuevas, C. A. (2017). Unexpected increase in the oxidation capacity of the urban atmosphere of Madrid, Spain. *Nature Publishing Group*. Descargado de <https://www.nature.com/articles/srep45956.pdf> doi: 10.1038/srep45956
- Seguel, R. J., Mancilla, C. A., Rondanelli, R., Leiva, M. A., y Morales, R. G. E. (2013, apr). Ozone distribution in the lower troposphere over complex terrain in Central Chile. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(7), 2966–2980. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1002/jgrd.50293> doi: 10.1002/jgrd.50293
- Seguel, R. J., Morales S., R. G., y Leiva G., M. A. (2012, mar). Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*, 162, 72–79. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749111005896?via%3Dihub> doi: 10.1016/J.ENVPOL.2011.10.019
- Seguel A., R., Morales S., R. G., y Leiva G., M. A. (2009, apr). Estimations of primary and secondary organic carbon formation in PM2.5 aerosols of Santiago City, Chile. *Atmospheric Environment*, 43(13), 2125–2131. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009000533?via%3Dihub> doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2009.01.029
- Seinfeld, J. H., y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. Descargado de https://books.google.cl/books?hl=es&lr=&id=n_{ }RmCgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&ots=gRL7ELvgcK&sig=As-teq8YCF8hD1Z8g2eKY_{ }-ua-c&redir_{ }esc=y{#}v=onepage{&q}&f=false
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., . . .

- Zhang, Q. (2017, jun). Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Reviews of Geophysics*, 55(2), 509–559. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1002/2016RG000540> doi: 10.1002/2016RG000540
- Sillman, S., y Samson, P. J. (1995, jun). Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban polluted rural and remote environments. *Journal of Geophysical Research*, 100(D6), 11497–11508. doi: 10.1029/94jd02146
- Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Emberson, L. D., Fagerli, H., ... Wind, P. (2012, aug). The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(16), 7825–7865. Descargado de <http://www.atmos-chem-phys.net/12/7825/2012/> doi: 10.5194/acp-12-7825-2012
- Simpson, D., Butterbach-Bahl, K., Fagerli, H., Kesik, M., Skiba, U., y Tang, S. (2006, sep). Deposition and emissions of reactive nitrogen over European forests: A modelling study. *Atmospheric Environment*, 40(29), 5712–5726. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231006004560> doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2006.04.063
- Skamarock, C., Klemp, B., Dudhia, J., Gill, O., Barker, D., Duda, G., ... Powers, G. (2008). A Description of the Advanced Research WRF Version 3. doi: 10.5065/D68S4MVH
- Tagle, M., Reyes, F., Vásquez, Y., Carbone, S., Saarikoski, S., Timonen, H., ... Oyola, P. (2018, may). Spatiotemporal Variation in Composition of Submicron Particles in Santiago Metropolitan Region, Chile. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 27. Descargado de <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2018.00027/full> doi: 10.3389/fenvs.2018.00027
- Tiao, G. C., Reinsel, G. C., Xu, D., Pedrick, J. H., Zhu, X., Miller, A. J., ... Wuebbles, D. J. (1990, nov). Effects of autocorrelation and temporal sampling schemes on estimates of trend and spatial correlation. *Journal of Geophysical Research*, 95(D12), 20507. Descargado de <http://doi.wiley.com/10.1029/JD095iD12p20507> doi: 10.1029/JD095iD12p20507
- Tolvett Caro, S., Henríquez, P., y Osses, M. (2016, aug). Análisis de variables significativas para la generación de un inventario de emisiones de fuentes móviles y su proyección. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 24 (Especial), 32–39. Descargado de <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci{arttext}&pid=S0718-33052016000500005&lng=en&nrm=iso&tlng=en> doi: 10.4067/S0718-33052016000500005
- Tomasi, K., Fuzzi. (2016). Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate. Descargado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527336449>
- Toro A., R., Campos, C., Molina, C., Morales S., R. G., y Leiva-Guzmán, M. A. (2015, sep). Accuracy and reliability of Chile’s National Air Quality Information System for measuring particulate matter: Beta attenuation monitoring issue. *Environment International*, 82, 101–109. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412015000367?via=I%3Dihub> doi: 10.1016/J.ENVINT.2015.02.009
- Trewhela, B., Huneus, N., Munizaga, M., Mazzeo, A., Menut, L., Mailler, S., ... Ordoñez, C. (2019, oct). Analysis of exposure to fine particulate matter using passive data from public transport. *Atmospheric Environment*, 215. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116878
- Tsigaridis, K., y Kanakidou, M. (2007, jul). Secondary organic aerosol importance in

- the future atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41(22), 4682–4692. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.03.045
- Turnbull, A. B., y Harrison, R. M. (2000, jan). Major component contributions to PM10 composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34(19), 3129–3137. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004410> doi: 10.1016/S1352-2310(99)00441-0
- Turpin, B. J., y Huntzicker, J. J. (1995, dec). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 29(23), 3527–3544. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135223109400276Q> doi: 10.1016/1352-2310(94)00276-Q
- USACH. (2014, Jan). Informe Final: Actualizacion y sistematizacion del inventario de emisiones de contaminantes atmosfericos en la Región Metropolitana. *MMA(3)*. Descargado de http://www.sinia.cl/1292/articles-56914_Inf_Inventarios_FINAL.pdf doi: http://www.sinia.cl/1292/articles-56914_Inf_Inventarios_FINAL.pdf
- Vieno, M., Dore, A. J., Wind, P., Marco, C. D., Nemitz, E., Phillips, G., ... Sutton, M. A. (2009). Application of the EMEP Unified Model to the UK with a Horizontal Resolution of 5 5 km². En *Atmospheric ammonia* (pp. 367–372). Dordrecht: Springer Netherlands. Descargado de http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-9121-6_{_}21 doi: 10.1007/978-1-4020-9121-6_21
- Villalobos, A. M., Barraza, F., Jorquera, H., y Schauer, J. J. (2015, apr). Chemical speciation and source apportionment of fine particulate matter in Santiago, Chile, 2013. *Science of The Total Environment*, 512-513, 133–142. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715000091> doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.01.006
- Walcek, C. J., Yuan, H.-H., Walcek, C. J., y Yuan, H.-H. (1995). Calculated Influence of Temperature-Related Factors on Ozone Formation Rates in the Lower Troposphere. *JApMe*, 34(5), 1056–1069. doi: 10.1175/1520-0450(1995)034<1056:CIOTRF>2.0.CO;2
- WHO. (2016, July). Metropolitan Region Prevention and Decontamination Plan. *World Health Organization(D1)*. Descargado de http://www.who.int/phe/health_{_}topics/outdoorair/databases/cities/en/
- Zhang, R., Wang, G., Guo, S., Zamora, M. L., Ying, Q., Lin, Y., ... Wang, Y. (2015, may). Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chemical Reviews*, 115(10), 3803–3855. Descargado de <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00067> doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00067

Trends (2001-2018) in photochemical activity and secondary aerosols in Santiago, Chile.