

UCH-FC
DOC-Q
S.456
C.1

FORMACIÓN DE OZONO Y AEROSOLES ORGÁNICOS
SECUNDARIOS EN LA ATMÓSFERA URBANA DE SANTIAGO

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

Doctor en Química

Facultad De Ciencias



Por

RODRIGO JOSÉ SEGUEL ALBORNOZ

Julio, 2008

Director de Tesis Dr. Raúl G.E. Morales Segura

Co-Director de Tesis Dr. Manuel Leiva Guzmán

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

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

RODRIGO JOSÉ SEGUEL ALBORNOZ

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 7 de mayo de 2008.

Director de Tesis:

Dr. Raúl G.E. Morales Segura

Comisión de Evaluación de la Tesis


Dr. Claudio Olea (Presidente)

Dr. Julio de la Fuente

Dr. Eduardo Lissi

Dr. Juan Brunet

Dr. Paulo Araya



The image shows four handwritten signatures in blue ink, each placed above a horizontal line. The signatures are: 1. 'Raúl Morales Segura' (top), 2. 'Claudio Olea' (second), 3. 'Julio de la Fuente' (third), and 4. 'Eduardo Lissi' (bottom). The signature 'Eduardo Lissi' is notably more stylized and less legible than the others.

DEDICATORIA

Quisiera dedicar este trabajo a la memoria de mi Padre (1936-1995), quien incentivara la imaginación en mí, a la fuerza de mi Madre, a la fe de mi Hermana y a mi querida Montserrat.



AGRADECIMIENTOS

Este trabajo contó con el soporte del Centro Nacional del Medio Ambiente, CENMA.

Quisiera ofrecer un especial reconocimiento a la labor del Dr. Pablo Richter Duk ex Jefe de la Unidad de Operaciones de CENMA y actual Director del Centro de Estudio para el Desarrollo de la Química, CEPEDEQ, perteneciente a la Universidad de Chile.

También quisiera agradecer a la Agencia de Cooperación Internacional del Japón por la beca de perfeccionamiento que me otorgara. De forma particular quisiera agradecer al Experto JICA Hideo Jinnai por su apoyo y confianza.

Agradezco al ingeniero Rodrigo Carrasco y a la Química Verónica Muñoz por las indicaciones relacionadas a técnicas cromatográficas.

También hago un reconocimiento a la colaboración del Ingeniero Víctor Berríos, Jefe de la Red de Monitoreo de Calidad del Aire de Santiago, en la campaña de monitoreo realizada en instalaciones de la Red MACAM2.

Quisiera agradecer también a los Químicos Ambientales Pedro Canales, Richard Toro y Tahira Edmunds por su apoyo en la campaña de monitoreo realizada en este trabajo.

De forma particular quisiera agradecer al meteorólogo Manuel Merino Thayer, Jefe de Laboratorio de Modelación y Análisis Atmosférico de CENMA, por los conceptos meteorológicos entregados. Del mismo modo agradezco a la meteoróloga Andrea Rivera la información suministrada a lo largo de este estudio.

Agradezco el apoyo técnico entregado por el Ingeniero Marcelo Araya, Encargado de la Unidad de Modelación, y por la Ingeniera Ivonne Moreno por el soporte materias relativas al *Airviro Air Quality Management*.

Asimismo, agradezco la colaboración de Marcelo Fernández, Jefe del Área de Descontaminación Atmosférica de CONAMA RM y de Roberto Martínez también de CONAMA RM.

Quisiera a su vez hacer un especial reconocimiento a la labor del Licenciado Patricio Jara y de Luzmira Carreño.

También quisiera agradecer la contribución de los profesores que conformaron la Comisión de Evaluación de esta Tesis, quienes a través de su vocación docente permitieron la materialización de este proyecto.

Especiales agradecimientos a la excelencia dedicada por el Dr. Manuel Leiva Guzmán a este trabajo.

Finalmente quisiera agradecer al Profesor y Director de Tesis Dr. Raúl G. E. Morales, quien a lo largo de estos años me mostrara como se debe enfrentar la vida.



ÍNDICE DE MATERIAS

DEDICATORIA	ii
RESUMEN BIOGRÁFICO	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE DE MATERIAS	v
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRONISMOS	xi
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xv
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 HIPÓTESIS	20
1.2 OBJETIVO GENERAL	21
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2 MATERIALES Y METODOS	23
2.1 DETERMINACIÓN DE LA VARIABILIDAD DE OZONO ENTRE DÍAS HÁBILES Y DÍAS CORRESPONDIENTES A FIN DE SEMANA.	23
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL RÉGIMEN DE FORMACIÓN DE OZONO EN FUNCIÓN DE LA RAZÓN COV/NO _x .	27
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y DE MATERIAL PARTICULADO FINO, EN DOS ESTACIONES REPRESENTATIVAS DE LA RED MACAM-2.	28
2.3.1 Monitoreo de COV y análisis químicos	28
2.3.2 Metodología de muestreo	29
2.3.3 Método analítico para la determinación de compuestos orgánicos volátiles	30
2.3.4 Reactivos y soluciones	33
2.3.5 Sistema de preconcentración y análisis	34
2.3.6 Propiedades analíticas	35
2.3.7 Caracterización de particulado fino	36
3 RESULTADOS	38
3.1 VARIACIÓN SEMANAL DE OZONO Y ÓXIDOS DE NITRÓGENO	38
3.2 RAZÓN COV/NO _x	44

3.3	COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES _____	46
3.4	CARBONO ORGÁNICO Y ELEMENTAL _____	50
4	DISCUSIÓN _____	55
4.1	OZONO _____	55
4.2	AEROSOLES ORGÁNICOS SECUNDARIOS _____	66
4.3	RAZONES DE GASES ORGÁNICOS REACTIVOS _____	72
5	CONCLUSIÓN _____	79
5.1	PROYECCIONES _____	82
6	BIBLIOGRAFÍA _____	84
	ANEXO I: Concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno _____	91
	ANEXO II: Concentraciones de compuestos orgánicos volátiles _____	96
	ANEXO III: Perfil diario de aerosoles orgánicos primarios y secundarios _____	100

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Constantes de velocidad de hidrocarburos frente a radical $\cdot\text{OH}$ _____	13
Tabla 2.1 Hidrocarburos ligeros C2-C6 muestreados por canister _____	28
Tabla 2.2 Hidrocarburos aromáticos BTEX muestreados por tubos tenax _____	28
Tabla 2.3 Carbonilos muestreados por cartridges LpDNPH _____	29
Tabla 2.4 Gases de calibración scott lot # 510202A _____	33
Tabla 2.5 Gases de calibración scott lot # 427403A _____	33
Tabla 2.6 Gases de calibración scott lot # 405304L _____	33
Tabla 2.7 Gases de calibración TO11 Lot # LB-23793 _____	33
Tabla 3.1 Razones de concentraciones iniciales (7:00-10:00 hrs.) de COV y NOx _____	46
Tabla 3.2 Parámetros del ajuste lineal de COrg v/s CE _____	54
Tabla 4.1 Incremento porcentual de ozono ocurrido el día domingo respecto de días hábiles agrupados de lunes a jueves. _____	61
Tabla 4.2 Concentración máxima diaria de ozono correspondiente a la comuna de Las Condes entre el 01.09.2006 y 30.04.2007. _____	61
Tabla 4.3 Temperatura y concentración de ozono promedio entre las 7:00 y 21:00 horas. _____	64
Tabla 4.4 Composición porcentual de PM 2,5 para febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 horas. _____	71
Tabla 4.5 Composición porcentual de carbono total presente en particulado menor a 2,5 μm para febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 horas. _____	72
Tabla 4.6 Composición porcentual de carbono orgánico para febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 horas. _____	72
Tabla 4.7 Razón etilbenceno/o-xileno en la comuna de Santiago Centro _____	73
Tabla 4.8 Razón etilbenceno/o-xileno en la comuna de Las Condes _____	75
Tabla 4.9 Razón tolueno/benceno en la comuna de Santiago Centro _____	78
Tabla 4.10 Razón tolueno/benceno en la comuna de Las Condes _____	78

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Diagrama de isopletas. _____ 8
- Figura 2.1 Ubicación de las estaciones de monitoreo de la red MACAM-2. M: Las Condes, N: Santiago Centro, L: La Florida, O: Pudahuel, P: Cerrillos. _____ 24
- Figura 3.1 Espectro de transformada de Fourier para los promedios diarios de ozono. (a) concentración media de ozono entre las 9:00 y las 17:00 hrs. para los periodos comprendidos entre el 01.09.1999 y el 30.04.2007. (b) Espectro de transformada de Fourier asociado a los datos de los ocho periodos estudiados. _____ 39
- Figura 3.2 Variación semanal de óxidos de nitrógeno en la comuna de La Florida. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, -: t crítico. _____ 40
- Figura 3.3 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en la comuna de Las Condes. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) y NOx (—) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, -: t crítico. _____ 41
- Figura 3.4 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en la comuna de Pudahuel. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) y NOx (—) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, -: t crítico. _____ 42
- Figura 3.5 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en la comuna de Cerrillos. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) y NOx (—) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al

01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, —: t crítico. _____	43
Figura 3.6 Correlación NMHC <i>versus</i> NOx. a) Estación Pudahuel en el periodo lunes a jueves, 01.09.04 – 30.04.05 / 7:00-10:00 Hrs. b) Estación Pudahuel domingo, 01.09.04 – 30.04.05 / 7:00-10:00 Hrs. _____	45
Figura 3.7 Perfil diario de hidrocarburos ligeros (C2-C6) y ozono registrado en la comuna de Santiago Centro el 03.04.2005. ■: Etano, ●:Eteno ▲:Propano, ◆:Propeno, ★:Etino, ◆:Butano, ▼: Propino y —: ozono. 47	47
Figura 3.8 Perfil diario de BTEX y ozono en la comuna de Santiago Centro y Las Condes. ■: Benceno, ▲:Tolueno, ★:o-xileno, ◆:m,p-xileno y ●:Etilbenceno. a) Santiago Centro, 29.03.2005. b) Las Condes 29.03.2005. c) Santiago Centro, 05.04.2005. d) Las Condes 05.04.2005. _____	49
Figura 3.9 Variación anual de carbono orgánico y elemental. Carbono orgánico (—) y elemental (---) en las estaciones de Las Condes (a), Santiago Centro (b) y Pudahuel (c). _____	51
Figura 3.10 Variación diaria de carbono orgánico y elemental. Carbono orgánico (—) y elemental (---) en las estaciones de Las Condes (a), Santiago Centro (b) y Pudahuel (c). _____	53
Figura 4.1 Variación de la concentración media de ozono (■) y NOx (●) entre las 9:00 y 17:00 horas en el periodo 01.09.04 – 30.04.05. (a): La Florida, (b): Las condes, (c): Pudahuel, (d) Cerrillos. _____	57
Figura 4.2 Perfil diario de ozono (ppb) y PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para la comuna de Las Condes. (—): ozono promedio entre lunes y jueves, (---): Ozono día domingo, (···) PM10 promedio entre lunes y jueves, (---) PM10 día domingo. a) periodo 2005-2006. b) 2006-2007. _____	62
Figura 4.3 Perfil diario de ozono y temperatura para la comuna de Las Condes. (—): ozono promedio entre lunes y jueves, (---): Ozono día domingo, (···) Temperatura promedio entre lunes y jueves, (---) temperatura día domingo. a) periodo 2005-2006. b) 2006-2007. ____	64
Figura 4.4 Correlación temperatura máxima día jueves <i>versus</i> temperatura máxima día domingo en los periodos comprendidos entre el 01.09.2004 y 30.04.2007 para la comuna de Las Condes. _____	66
Figura 4.5 Evolución diaria de gases y aerosoles. Aerosoles orgánicos primarios (■) y aerosoles orgánicos secundarios (●), ozono (—) y NOx (···). ____	69
Figura 4.6 Dirección y velocidad del viento. a) Santiago Centro y b) Las Condes determinado en febrero de 2005 entre las 6:00 AM y 12 PM. 70	70
Figura 4.7 Evolución diaria de la razón etilbenceno/o-xileno en las comunas de Santiago Centro (■), Las Condes (□) y el monte (⊞). _____	76

Figura 4.8 Evolución diaria de la razón tolueno/benceno en las Comunas de Santiago Centro (■) y Las Condes (□). _____ 77

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRONISMOS

AOP	Aerosoles orgánicos primarios.
AOS	Aerosoles orgánicos secundarios.
ATD	Automatic thermal desorber.
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos.
C2-C5	Hidrocarburos ligeros entre 2 y 5 carbonos.
CE	Carbono elemental.
CO	Monóxido de carbono.
COrg	Carbono orgánico.
COV	Compuestos orgánicos volátiles.
EKMA	Empirical kinetic modeling approach.
EPA	United States environmental protection agency.
GC	Cromatografía gaseosa.
GC/FID	Cromatografía gaseosa con detección de ionización de llama.
GC/MS	Cromatografía gaseosa con espectrometría de masas.
GOR	Gases orgánicos reactivos.
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno.
HCHO	Formaldehído.
HNO ₃	Ácido nítrico.
·OH	Radical hidroxilo.
HO ₂ ·	Radical hidroperoxi.
HONO	Ácido nitroso.
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución.
J	Constante de fotólisis.
NMHC	Hidrocarburos no metánicos.
NO ₂	Dióxido nitrógeno.
NO	Óxido nítrico.
NO _x	Óxidos de nitrógeno.
O ₃	Ozono.
OZIPR	Ozone isopleth plotting program
PAN	Peroxiacetyl nitrato.
PM10	Material particulado menor a 10 μm.
PM2,5	Material particulado menor a 2,5 μm.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.

RADM2 Regional acid deposition model (version 2).
TEOM Tapered element oscillating microbalance.
UV Ultravioleta.

RESUMEN

El estudio establece evidencias sobre la presencia del fenómeno de fin de semana basadas en información recopilada por la red oficial de monitoreo de calidad del aire de Santiago. A partir de estos análisis, se encontró que el régimen de formación de ozono que prevalece en la ciudad de Santiago, producto de sus precursores óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV), se encuentra limitado por COV. Bajo esta condición, la variación de óxidos de nitrógeno asociada a ciclos semanales de carácter antropogénico, modifica significativamente el sistema químico de la atmósfera local estudiada.

En este sentido, descensos de la concentración de NO_x ocurridos durante los fines de semana, optimizan la formación de ozono a través del establecimiento de un régimen de producción de ozono más eficiente. Efectivamente, la razón COV/NO_x experimenta un aumento los días domingos respecto de los días laborales, lo cual,

finalmente ocasiona un aumento de la concentración de ozono durante el día domingo.

Por otro lado, el estudio estimó la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) a partir del método trazador de carbono elemental (CE). Estos análisis permitieron constatar la capacidad de formación de AOS en el sector oriente de la ciudad (Las Condes) en donde aproximadamente un 20% del aerosol orgánico presente en la fracción menor a $2,5 \mu\text{m}$ es de origen secundario. El máximo diario de la concentración de AOS correlacionó tanto con la mayor actividad fotoquímica determinada a través de las razones de gases orgánicos reactivos (GOR) como con el máximo diario de ozono.

ABSTRACT

The study provides evidence for the phenomenon “weekend effect” based on data collected by the official air quality monitoring network of Santiago. The analysis showed that the ozone formation regime that prevails in Santiago, as a consequence of their precursors oxides of nitrogen (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs), is VOC-limited. Under this condition, variation of oxides of nitrogen associated to anthropogenic weekly cycles modified significantly the chemical system of the local atmosphere studied.

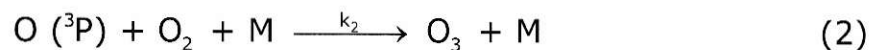
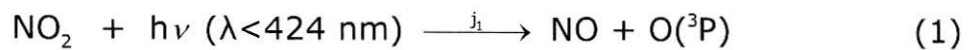
The reduction in NO_x concentrations occurred during weekends, optimize ozone formation through the establishment of an ozone production regime more efficient. Indeed, VOC/NO_x ratio experienced an increase on Sundays related to weekdays, which finally result in higher ozone concentrations during Sunday.

The study also estimated the formation of secondary organic aerosols (SOA) through elemental carbon (EC) tracer method. These analyses

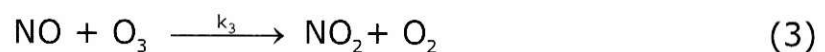
verified the formation capacity of SOA in the east area of the city (Las Condes), where approximately 20% of the aerosol present in the organic fraction less than 2,5 μm correspond to secondary sources. The maximum daily of SOA concentration correlated with the greatest photochemical activity determined through the reactive organic gases (GOR) ratios and the maximum daily ozone.

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los mecanismos que conduce a la formación de O₃ en la tropósfera involucra la fotólisis de NO₂ (Blacet, 1952) a longitudes de onda inferiores a 424 nm. Como consecuencia, se produce un átomo en estado fundamental O(³P) que posteriormente reacciona con O₂ para formar O₃,



no obstante, el ozono generado puede reconstituir el NO₂ al volver a reaccionar con NO:



A partir de las reacciones 1 y 3, es posible determinar la concentración de ozono en función de los óxidos de nitrógeno mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -j_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \quad (4)$$

donde j_1 y k_3 corresponden a las constantes de fotólisis y de velocidad para la reacción 1 y 3 respectivamente.

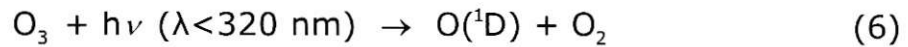
Bajo condiciones de estado fotoestacionario, no ocurre acumulación de NO_2 , de manera que la concentración de NO_2 formado iguala a la concentración de NO_2 consumido ($d[\text{NO}_2]/dt = 0$). De este modo, es posible obtener a partir de la ecuación 4 una expresión para la concentración de O_3 en función de los NO_x (Leighton, 1961).

$$[\text{O}_3] = \frac{j_1}{k_3} \times \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (5)$$

Para el ciclo nulo descrito anteriormente, la concentración de ozono depende de la razón NO_2/NO , estableciendo un valor base para la concentración de ozono troposférico. Este valor, en atmósferas urbanas se ve incrementado debido al aporte antropogénico de emisiones de óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles capaces de reaccionar con el radical $\cdot\text{OH}$ (Greiner, 1967) y generar un conjunto de reacciones catalíticas que involucran conversión de NO a NO_2 (Heicklen y col., 1969, Stedman y col., 1970).

Los COV en la atmósfera reaccionan con radicales libres formados predominantemente por reacciones fotoquímicas. Una de las fuentes

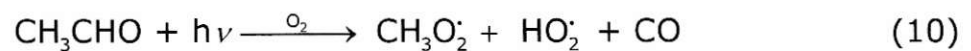
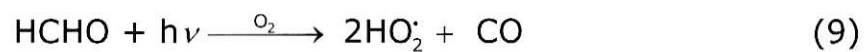
más importantes de radicales libres resulta de la fotólisis de O₃ al interaccionar con radiación de longitud de onda corta (Meier y col., 1997).



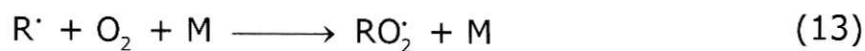
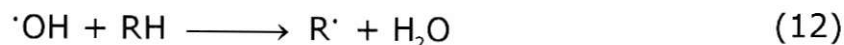
Otra fuente directa de radicales $\cdot\text{OH}$ proviene de la fotólisis de HONO que proviene de reacciones heterogéneas que involucran NO₂ y H₂O (Lammel y Cape, 1996).



Mientras que aldehídos y peróxidos también conducen a la formación directa de HO₂ \cdot ,



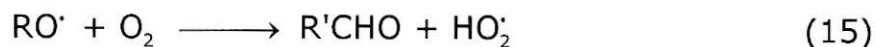
De esta forma, las reacciones de propagación de muchos COV comienzan por medio de la abstracción de un hidrógeno por parte del radical $\cdot\text{OH}$ con la siguiente adición de O₂ para formar un radical peroxi (RO₂).



El radical peroxi posteriormente puede reaccionar con NO, oxidándolo a NO₂. De esta manera se obtiene un radical alcóxido.



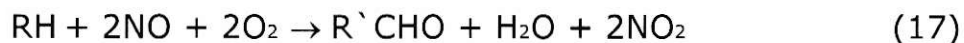
Las reacciones de los COV pueden terminar en la formación de un compuesto carbonílico orgánico y de un radical hidroperoxi (HO₂·) el que a su vez puede oxidar el NO a NO₂.



En las reacciones 14 y 16 se aprecia la formación de NO₂, el que puede fotolizarse y conducir a la formación de ozono de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2 anteriormente descritas. Por otro lado, el compuesto carbonílico formado mediante la reacción 15, puede fotolizarse formando radicales ·OH que se incorporan nuevamente al ciclo de los COV.

Es así, como la oxidación atmosférica de hidrocarburos (COV) en presencia de NO_x da lugar a la producción de ozono, agua y

compuestos carbonílicos, cuyo resultado global puede ser expresado como una oxidación catalítica:



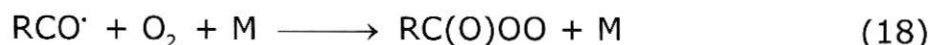
Es necesario destacar que las reacciones 1, 2 y 3 no tienen un efecto neto sobre la concentración de ozono. Debido a que el ozono producido por la fotólisis de NO_2 a NO , es consumido durante la oxidación de NO a NO_2 . Sin embargo, durante la oxidación atmosférica de hidrocarburos, los radicales peroxi generados pueden oxidar NO a NO_2 , sin destrucción de ozono, lo que da lugar a una producción neta de O_3 .

La importancia relativa que tienen los COV frente a la reacción 12 está determinada por su abundancia y reactividad frente al radical hidroxilo. En general, la reactividad se incrementa a mayor número de enlaces C-H en los hidrocarburos, debido a la mayor disponibilidad de H a ser abstraídos por el radical $\cdot\text{OH}$. Este hecho se favorece en los hidrocarburos no saturados debido a la posibilidad de adición que presenta el radical $\cdot\text{OH}$ a dobles enlaces (Atkinson, 2000).

Por otro lado también, los radicales RO^{\cdot} pueden reaccionar de diferentes maneras, ya sea con oxígeno molecular, descomponerse

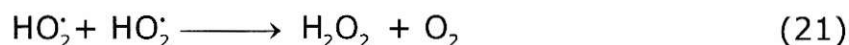
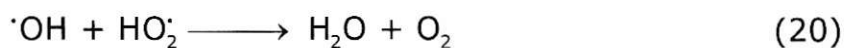
térmicamente, o isomerizar, lo cual grafica la complejidad de la química atmosférica de este tipo de compuestos.

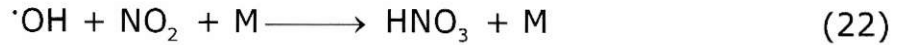
Una de estas vías antes mencionadas conduce a la formación de peroxiacilnitratos (RC(O)OONO_2) como se muestra en las siguientes reacciones.



Los peroxiacilnitratos, adquieren especial relevancia debido a que conforman un importante reservorio de NO_2 , cuya reacción de formación es fuertemente dependiente de la temperatura. Una especie que conforma estos peroxiacilnitratos, es el peroxiacetilnitrato (PAN, $\text{CH}_3\text{C(O)OONO}_2$) que en Santiago de Chile alcanza frecuentemente altas concentraciones (Rappenglück y col. 2000).

Finalmente, el ciclo de propagación finaliza por medio de reacciones de término que implican el consumo de radicales HO_x para dar H_2O_2 , y ácido nítrico:





Los productos de estas reacciones pueden ser removidos de la atmósfera por remoción húmeda, dependiendo de su solubilidad en agua o por remoción seca, que incluye procesos tales como nucleación, condensación y coagulación dando origen a partículas secundarias.

Como se ha establecido, el ozono producido en la troposfera es el resultado de una serie de reacciones químicas, complejas, que involucran a compuestos orgánicos volátiles (COV) y óxidos de nitrógeno (NO_x). En este sentido, la cantidad de estos contaminantes y sus correspondientes emisiones, definen la cantidad máxima de ozono a formar. Bajo ciertas condiciones, reducir uno de los dos independientemente del otro, puede incrementar la concentración de ozono. Por esta razón, la relación entre estos dos precursores, NO_x y COV ha sido modelada para diversas ciudades (Chameides y col. 1988) mediante la gráfica de curvas de igual concentración de ozono (isopletras), cuya representación muestra la máxima concentración de ozono que puede ser producida para determinadas concentraciones iniciales de COV y NO_x . La Figura 1.1 muestra un diagrama típico de isopletras que muestra la concentración máxima de ozono (ppb) para 1 hora en función de las concentraciones iniciales de COV y NO_x . El

gráfico de isopletas de ozono fue generado por Fugita y col. 2000, mediante el programa OZIPR con el mecanismo químico RADM2.

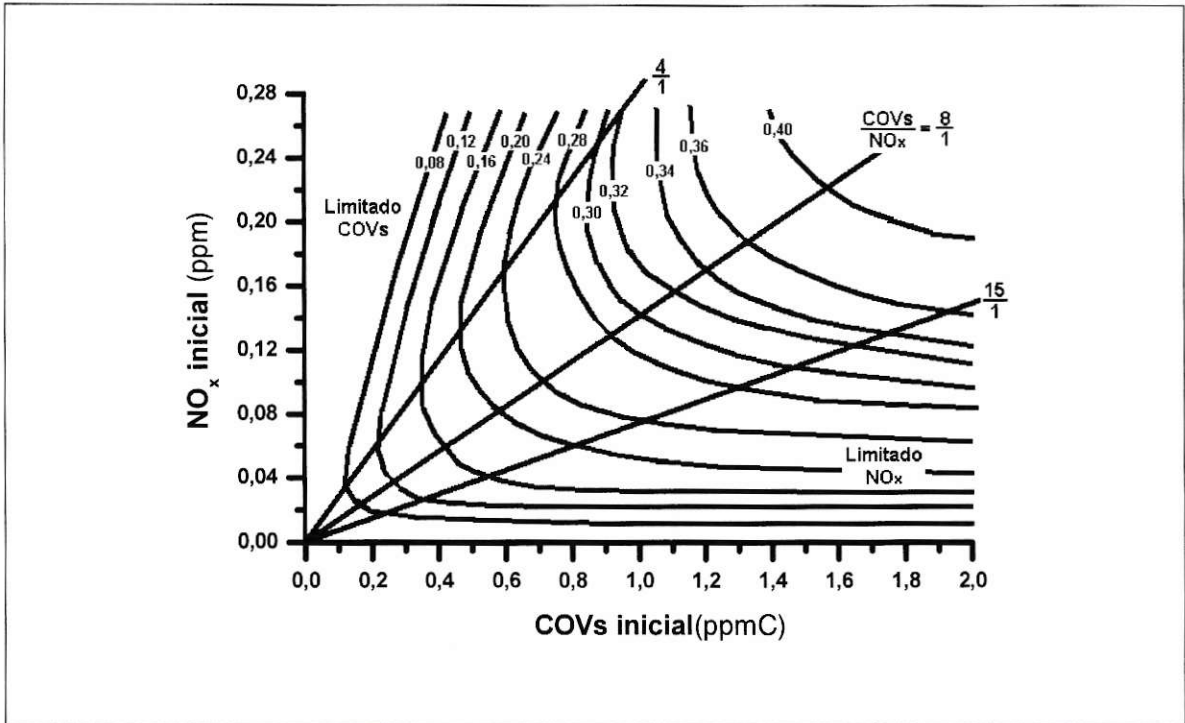


Figura 1.1 Diagrama de isopletas.

En el gráfico de isopletas es posible identificar dos zonas de producción de ozono, las cuales pueden estar limitadas por NO_x o por COV, dependiendo de la razón COV/NO_x . Así, en el caso de tratarse de un régimen de producción de ozono limitado por COV, es decir, una baja razón COV/NO_x , una disminución en la concentración de NO_x producirá un aumento en la producción de ozono. Este comportamiento se puede explicar en términos generales debido a que se desfavorecen las reacciones de término que involucran

consumo de NO_2 a través de la formación de HNO_3 . Contrariamente, si la producción de ozono esta limitada por NO_x , es decir, una razón alta de COV/NO_x , una disminución en las concentraciones de NO_x producirá una reducción en la concentración de ozono puesto que la menor disponibilidad de NO favorecerá las reacciones de término entre radicales hidropoxi, cuya remoción retarda la formación de ozono.

Por este motivo se han realizado esfuerzos considerables en regiones urbanas y no urbanas del mundo para determinar la respuesta de formación de ozono respecto de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) u óxidos de nitrógeno (NO_x). En muchos países se han utilizado modelos fotoquímicos de calidad de aire para estimar el tipo y la magnitud de los controles requeridos para las emisiones a modo de cumplir con los estándares de calidad de aire establecidos para ozono (Shengxin y col, 1993). Sin embargo, a pesar que dichos modelos poseen el potencial para evaluar estrategias de control de ozono, su exactitud es aún desconocida y muchas predicciones no han sido confirmadas en terreno (Blanchard y col. 2001). En este sentido en los últimos años se ha incrementado la atención sobre el uso de datos de calidad de aire para la predicción cualitativa de la formación de ozono a horas y en localidades específicas a objeto de determinar

si la formación esta limitada por COV o NO_x (Trainer y col., 1993, Sillman, 1995, Chang y Suzio, 1995, Cardelino y Chameides, 1995, Chang y col., 1997 Blanchard y col., 1999).

Particularmente, se ha documentado que la concentración de ozono es mayor durante fines de semana que la ocurrida en días laborales, a pesar que las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y en menor cantidad los compuestos orgánicos volátiles (COV), son menores durante los fines de semana (Fugita y col. 2000). Este fenómeno fue observado por primera vez en la década del setenta en algunas ciudades de Estados Unidos (Cleveland y col, 1974, Lebron, 1975, Elkus y Wilson, 1977).

Este comportamiento llamado "efecto fin de semana" es consecuencia de la compleja fotoquímica del ozono en la cual las velocidades de formación del O₃ resultan ser una función no lineal de la mezcla de COV y NO_x en la atmósfera (Dodge, 1977). De esta forma, dependiendo de la concentración relativa de COV y NO_x, la velocidad de formación de O₃ podrá ser más sensible a cambios en COV o a cambios en NO_x o a cambios simultáneos de ambos.

El efecto de fin de semana ha sido detectado en diversas ciudades de Estados Unidos, Reino Unido, Francia, Grecia, India y Japón. En estas ciudades, a pesar que la intensidad del fenómeno a sido variable, se

ha encontrado que todas ellas experimentan regímenes limitados por COV.

Una atmósfera urbana contiene altos niveles de NO_x los cuales generalmente persisten propiciando la formación de ozono limitada por COV. Por este motivo resulta de gran importancia determinar el tipo de COV que están presentes en una atmósfera urbana, su concentración y como estos varían espacial y temporalmente (Rivett y col. 2003). Es importante enfatizar la importancia de caracterizar la mezcla de COV presentes, puesto que su reactividad depende de las constantes de reacción específicas entre cada COV y el radical $\cdot\text{OH}$, la concentración de ellas y su variación en el tiempo. En este sentido, se dispone de métodos que permiten categorizar las reactividades de COV.

El concepto equivalente de propeno (Chameides y col., 1992) representa una combinación entre la concentración de un determinado COV y su reactividad frente al radical $\cdot\text{OH}$ comparado con la reactividad de propeno frente al radical. Sin embargo, esta escala no considera la formación de ozono a partir de los radicales peroxi los cuales pueden oxidar NO a NO_2 (ver reacción 16). Un entendimiento más global del fundamento de reactividad se ha hecho popular desde la década del ochenta con el concepto de reactividad

incrementada (Carter, 1994), definida como la cantidad de ozono formada por unidad de cantidad de COV agregada o sustraída desde una mezcla urbana o rural de COV en una masa de aire dada. La reactividad incrementada es el producto de la reactividad del hidrocarburo frente al radical $\cdot\text{OH}$ (reactividad cinética) y la capacidad del peroxi radical orgánico para oxidar NO a NO_2 (reactividad de mecanismo).

Por otro lado, la reactividad posibilita la determinación de razones de COV en la atmósfera y reflejar así los procesos fotoquímicos ocurridos. Estas razones son dependientes de fenómenos de transporte y de reactividad de cada COV. Investigaciones realizadas en Santiago (Rappenglück y col., 2000 y 2003) determinaron la razón tolueno/benceno en Santiago Centro (3:1), en Las Condes (2:1) y en el Monte (1:1) considerado una localidad suburbana. Estas razones se sustentan en la remoción del benceno y el tolueno, la cual procede mediante reacción con radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y nitrato (NO_3). Sin embargo, es la reacción con el radical $\cdot\text{OH}$ la que resulta dominante. De este modo la razón tolueno/benceno es empleada para describir la actividad fotoquímica.

La tabla 1.1 muestra las diferencias existentes entre las constantes de velocidad de diferentes COV.

Tabla 1.1 Constantes de velocidad de hidrocarburos frente a radical 'OH

Hidrocarburo	K ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Etano	0,254
Eteno	8,52
Propeno	26,3
Benceno	1,2
Tolueno	6,0
Etilbenceno	7,1
o-Xileno	13,7
m-Xileno	23,6
p-Xileno	14,3



En este sentido y a pesar que Santiago enfrenta con frecuencia episodios de contaminación por ozono, existen escasos registros de mediciones de COV en su atmósfera. Mediciones relacionadas a precursores de contaminación fotoquímico (Chen y col., 1996, Monod y col., 2001) determinaron que los valores de propano, i-butano y n-butano no cambiaron substancialmente dentro del periodo de muestreo (5:00 a 9:00 A.M.) indicando al gas licuado como fuente. Mediciones posteriores, muestran que las concentraciones de propano, i-butano y n-butano han disminuido en Las Condes (CENMA, 1999) producto que las emisiones de gas licuado cambiaron a partir de 1996.

En el caso de compuestos aromáticos se registran mediciones de tolueno de hasta 16 ppb a las 11.00 A.M. en Las Condes (Blake y Rowland, 1995). Un comportamiento similar presenta Ciudad de

México donde estas especies también exhiben niveles altos (Blake y Rowland, 1995 y 1996).

Mediciones realizadas en octubre de 2002 han permitido establecer que propano, eteno, acetileno, tolueno e i-pentano son las especies que se encuentran en mayor concentración tanto en Santiago como en Las Condes. En Santiago Centro, los máximos ocurren en la mañana, sin embargo en Las Condes además existe un máximo entre las 12:00 y 2:00 P.M., lo cual indicaría que la contaminación proviene del centro de la ciudad y pasa por Las Condes (Rappenglück y col. 2000 y 2003).

En esta campaña de 2002, también se estableció que los alcanos son la fracción más importante, seguida por los aromáticos (alrededor de un 30%) y los alquenos. Los alquinos e isopreno fueron la fracción más pequeña. Sin embargo, estudios de equivalente de propano señalan que los alquenos forman la fracción más importante en la mañana, los aromáticos al medio día y el isopreno en la tarde (Rappenglück y col. 2003).

Estos antecedentes, ponen de manifiesto cuales COV resultan ser más abundantes en la atmósfera de Santiago y permiten jerarquizarlos en términos de su reactividad. De este modo, una de las tareas

fundamentales es generar índices de la actividad fotoquímica y de la capacidad oxidante de la atmósfera de Santiago.

Los compuestos orgánicos además de su potencial formador de ozono, pueden generar productos de reacción menos volátiles que se reparten entre la fase gas o condensados en partículas (Pankow, 1987, Bidleman 1988, Finizio y col., 1997). La fase en la cual esté el compuesto determinará su proceso de remoción troposférico y su tiempo de vida (Bidleman, 1988).

En este sentido, la química troposférica de muchos COV oxigenados provenientes de fotooxidaciones y sus subsecuentes reacciones generan productos cuyo reparto gas partícula genera aerosoles orgánicos secundarios (Atkinson, 2000), lo cual agrega otra variable a la compleja situación de atmósferas contaminadas.

Numerosos estudios han sido realizados con la finalidad de investigar la cantidad de aerosol formado por fotooxidaciones de alquenos lo cual ha permitido identificar y cuantificar los compuestos responsables de la formación de estos aerosoles (Pandis y col., 1991, Palen y col., 1992 y 1993, Wang y col., 1992, Zhang y col., 1992, Odum et al., 1996; Hoffmann et al., 1997; Forstner et al., 1997). De esta forma se ha llegado a determinar rendimientos de aerosoles, definidos como la

masa de aerosol formado sobre la cantidad de alqueno que ha reaccionado.

Por otro lado, existe evidencia de que la generación de material particulado orgánico secundario no volátil y semivolátil coincide con la formación de ozono (Eatough y col., 2003). También se ha observado que durante los meses de invierno, el material orgánico secundario semivolátil es formado tanto durante el día como en la noche (Long y col., 2002).

La formación de aerosoles orgánicos secundarios involucra dos pasos esenciales, primero el precursor orgánico tiene que ser oxidado a una forma semivolátil, para lo cual se espera que la especie gaseosa tenga una alta reactividad frente a las especies oxidantes mayoritarias de la atmósfera, ozono, radical $\cdot\text{OH}$ y radical nitrato NO_3 . De este modo, la oxidación de gases orgánicos reactivos (GOR) ocasiona la adición de grupos funcionales que hacen a la molécula más pesada y polar, y por tanto, con una presión de vapor más baja respecto del gas orgánico inicial.

Existen diversos mecanismos por los cuales una especie volátil es capaz de distribuirse en un aerosol. Uno de ellos involucra la disolución de precursores volátiles en gotas de agua seguido de su oxidación en fase líquida para formar orgánicos semivolátiles. En este

sentido muchos de los precursores gaseosos son insolubles luego de ser emitidos a la atmósfera, sin embargo se tornan solubles en agua en la medida que son oxidados en fase gaseosa.

Uno de los mecanismos de reparto más simples entre gas y partícula corresponde a la condensación. También existe evidencia que la conversión gas partícula en atmósferas es dominada por procesos de sorción (Odum y col., 1996, Odum y col., 1997 a,b)

Por otro lado, la oxidación de compuestos orgánicos volátiles se hace más eficiente con el incremento de la temperatura. Mientras que el coeficiente de partición, la fracción de productos que reaccionan en fase aerosol, decrece con la temperatura (Leach y col., 1999). De este modo, existe una temperatura ideal suficientemente alta para generar una rápida oxidación pero al mismo tiempo suficientemente baja para una efectiva condensación (Strader y col., 1999). Además, la adsorción de compuestos orgánicos semivolátiles en sólidos decrece con la humedad relativa debido a que las moléculas del gas orgánico deben competir por los mismos sitios de adsorción que las moléculas de agua. Solo a una humedad relativa alta, cuando un film cubre completamente la superficie de la partícula, la adsorción del gas comienza a aumentar.

La determinación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) producto de la actividad fotoquímica puede ser abordada mediante el uso de modelos que describen las emisiones y dispersión de carbono orgánico primario (Schaver y Cass, 2000, Schaver y col., 1996, Harley y Cass, 1995). Una segunda aproximación más rigurosa describe la formación de AOS a partir de principios físicos y químicos que involucran la formación de productos de degradación de baja volatilidad y su posterior partición gas partícula. (Strader y col., 1999, Bowman y col., 1997, Lurmann y col., 1997, Pandis y col., 1992). Sin embargo, la complejidad de medir la contribución de aerosoles orgánicos primarios y secundarios con métodos químicos directos ha incentivado la aplicación de métodos indirectos basados en trazadores con el objetivo de estimar la contribución de aerosoles orgánicos secundarios. Para ello se utiliza que el carbono elemental (CE) solo tiene fuentes primarias, de manera que su producción se relaciona exclusivamente a la combustión asociada a combustibles fósiles y quemas agrícolas o de biomasa. Por ésta razón es utilizado como un trazador de carbono orgánico (COrg).

En la ciudad de Santiago, se desconoce el régimen de formación de ozono y tampoco ha sido abordada la relación entre contaminación fotoquímica y aerosoles orgánicos secundarios. El presente estudio

aborda mediciones de terreno y análisis de bases de datos de redes de monitoreo con el objetivo de contribuir al conocimiento de la contaminación fotoquímica de la atmósfera de Santiago.

1.1 Hipótesis

Una disminución relativa de NO_x con respecto a COV induciría una mayor formación de ozono puesto que disminuiría la remoción de radical $\cdot\text{OH}$ por parte de NO_2 permitiendo a partir de la mayor disponibilidad de éste ($\cdot\text{OH}$) y del incremento relativo de COV la propagación de reacciones conducentes a la formación de ozono. Por otra parte, la oxidación de COV por oxidantes fotoquímicos incrementaría la producción de compuestos orgánicos semivolátiles que enriquecerán la fracción fina del material particulado.

1.2 Objetivo general

Contribuir a la caracterización de la contaminación fotoquímica en la atmósfera de Santiago, de modo de poder establecer la relación entre la concentración de precursores NO_x y COV, presencia de oxidantes fotoquímicos y formación de aerosoles orgánicos secundarios.

1.3 Objetivos específicos

- I. Determinación de la variabilidad de ozono entre días hábiles y días correspondientes a fin de semana.
- II. Caracterización del régimen de formación de ozono en función de la razón COV/NO_x.
- III. Caracterización de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y de material particulado fino en dos estaciones representativas de la red MACAM-2.
- IV. Caracterización de la capacidad oxidante de la atmósfera a partir de la relación tolueno/benceno y etilbenceno/xileno.
- V. Vincular la capacidad oxidante de la atmósfera, caracterizada a partir de indicadores, con la formación de aerosoles secundarios.

2 MATERIALES Y METODOS

2.1 Determinación de la variabilidad de ozono entre días hábiles y días correspondientes a fin de semana.

Para determinar la variabilidad semanal de ozono se utilizó la base de datos de la red automática de calidad del aire de la ciudad de Santiago (RED MACAM II) almacenada en el *Airviro Air Quality Management* del Centro Nacional del Medioambiente, CENMA. Esta información fue obtenida a través de un programa de cooperación CENMA-Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

Mediante análisis gráficos y estadísticos se estudió la variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en sitios representativos de las comunas de La Florida, Las Condes, Pudahuel y Cerrillos. En estos sitios la Autoridad Sanitaria, mide de forma rutinaria ozono y óxidos de nitrógeno, mediante instrumentos de medición continua. El ozono fue medido con un instrumento Beckman modelo 950 y los NO_x con

un monitor Labs, Inc., ML9841A. Estos instrumentos poseen un filtro de teflón (3-5 μm). La Figura 2.1 muestra la ubicación de las estaciones de monitoreo de la red MACAM-2. La grilla representa 10 km. El área gris muestra la zona urbana y las líneas negras simbolizan las principales calles y rutas de la ciudad. También es posible identificar los ríos Maipo y Mapocho cuyos valles constituyen las principales vías de ventilación de la región.

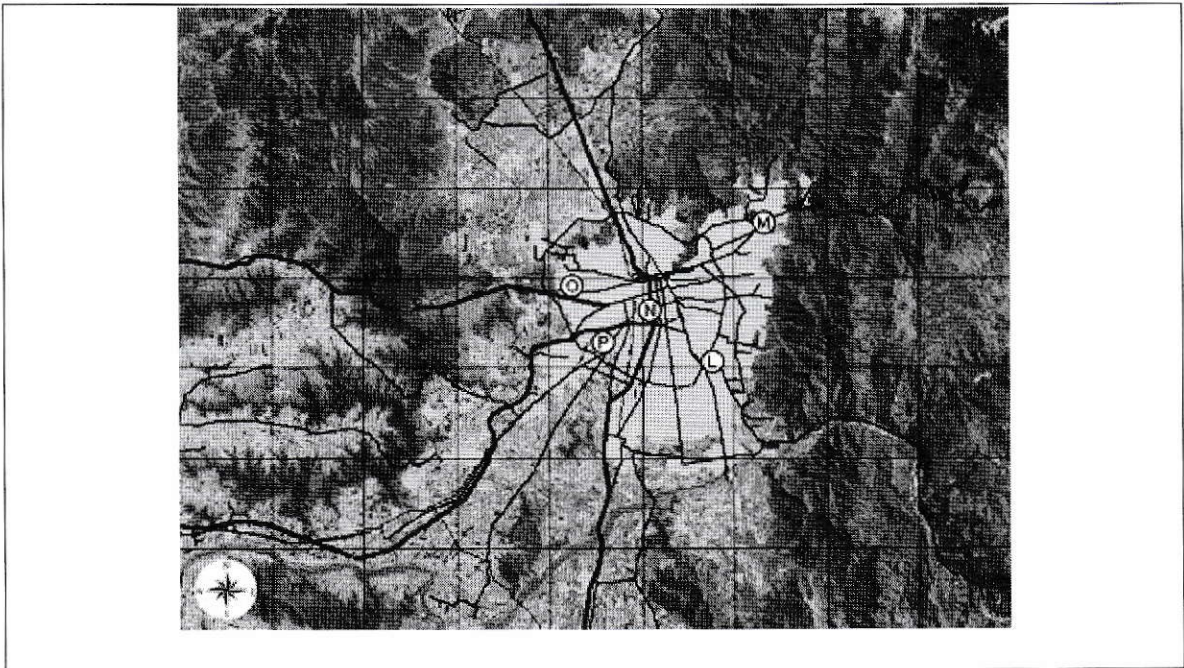


Figura 2.1 Ubicación de las estaciones de monitoreo de la red MACAM-2. M: Las Condes, N: Santiago Centro, L: La Florida, O: Pudahuel, P: Cerrillos.

El periodo anual estudiado comprende desde el 1 de septiembre al 30 de abril entre los años 1999/2000, 2000/2001, 2001/2002, 2002/2003, 2003/2004, 2004/2005, 2005/2006 y 2006/2007. El periodo del día analizado abarca desde las 09:00 hasta las 17:00. Los

datos utilizados tienen resolución horaria y el criterio de validación desarrollado en este trabajo fue el percentil 99,8 tanto para ozono como para óxidos de nitrógeno. Este criterio fue usado con el objetivo de eliminar valores de *span* o calibración. El procedimiento empleado para este criterio de validación requirió el uso de planillas Excel.

Con la finalidad de evidenciar el efecto fin de semana, se realizó para cada estación de monitoreo un análisis de varianza (ANOVA) de muestras pareadas independientes con varianza común y distribución normal. El t crítico (t_c) de 1,972 se obtuvo de una distribución de t de student que consideró 200 grados de libertad y un $\alpha/2$ de 0,025. La hipótesis nula H_0 se rechazó para valores mayores al t crítico (t_c), de manera que se considera que para esos casos la diferencia de concentración de ozono es estadísticamente significativa entre el día domingo y el correspondiente día comparado. La siguiente expresión se utilizó para determinar t:

$$t = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\frac{\sqrt{(n-1)s_1^2 + (m-1)s_2^2}}{n+m-2} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} \quad (23)$$

Donde n y m representan el número de observaciones para cada día, \bar{X} e \bar{Y} representan la media aritmética de la concentración de ozono para cada día,

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (24)$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \quad (25)$$

y s_1^2 y s_2^2 corresponden a las varianzas muestrales correspondientes a cada día.

$$s_1^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (26)$$

$$s_2^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (27)$$

2.2 Caracterización del régimen de formación de ozono en función de la razón COV/NO_x.

Con el objetivo de analizar las razones COV/NO_x se realizaron correlaciones lineales entre hidrocarburos no metánicos (NMHC) y óxidos de nitrógeno. Para ello, se tomaron concentraciones que determinan las condiciones iniciales del día. Este periodo comprende desde las 07:00 hasta las 10:00 horas en días agrupados de lunes a jueves y domingo para las estaciones de Cerrillos, Las Condes y Pudahuel. El periodo anual estudiado comprende desde el 1 de septiembre al 30 de abril entre los años 1999/2000, 2000/2001, 2001/2002, 2002/2003, 2003/2004, 2004/2005, 2005/2006 y 2006/2007. Los datos utilizados tienen resolución horaria. El criterio de validación fue del percentil 99,8 para óxidos de nitrógeno y del percentil 99,0 para NMHC.

2.3 Caracterización de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y de material particulado fino, en dos estaciones representativas de la red MACAM-2.

2.3.1 Monitoreo de COV y análisis químicos

Se realizó una campaña de muestreo los días 29.03.2005, 03.04.2005 y 05.04.2005. Los puntos seleccionados correspondieron a las estaciones de la red MACAM-2 de Las Condes (estadio de la CORFO) y Santiago Centro (Parque O´Higgins). La modalidad de muestreo se indica a continuación.

Tabla 2.1 Hidrocarburos ligeros C2-C6 muestreados por canister

Punto de muestreo	Hora de muestreo
Santiago Centro / Las Condes	8:00
Santiago Centro / Las Condes	10:00 / 12:00
Santiago Centro / Las Condes	14:00
Santiago Centro / Las Condes	20:00

Tabla 2.2 Hidrocarburos aromáticos BTEX muestreados por tubos tenax

Punto de muestreo	Flujo (L/min)	Tiempo (min)	Hora de muestreo
Santiago Centro / Las Condes	0,1	15	8:00
Santiago Centro / Las Condes	0,1	15	8:15
Santiago Centro / Las Condes	0,1	15	12:00
Santiago Centro / Las Condes	0,1	15	16:00
Santiago Centro / Las Condes	0,1	15	20:00

Punto de muestreo	Flujo (L/min)	Tiempo (min)	Hora de muestreo
Santiago Centro	1	60	12-13
Santiago Centro	1	60	16-17
Las Condes	1	60	12-13
Las Condes	1	60	13-14
Las Condes	1	60	16-17

2.3.2 Metodología de muestreo

La campaña de muestreo contempló la utilización de tres sistemas de muestreo. Canisters de acero inoxidable de superficie pasivada, tubos de desorción TENAX TA (polímero del óxido de 2,6-difenil-fenileno) debido a su capacidad de adsorción de compuestos aromáticos y su poca retención de humedad en muestras gaseosas y cartridges LpDNPH diseñados para el muestreo de carbonilos los cuales son atrapados en un adsorbente de sílica de alta densidad empacada con 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), en este medio son convertidos a hidrazonas derivatizadas. Los derivatizados son luego eluidos del cartriges con acetonitrilo y analizados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

2.3.3 Método analítico para la determinación de compuestos orgánicos volátiles

El sistema analítico *Automated VOC Analyzer ENTECH*, utilizado en este trabajo, consiste en un equipo de 5 módulos controlados mediante un software (*Smartlab*), desarrollado por *Entech Instruments Inc. (Simi Valley, CA, USA)*. El equipo se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard* modelo 6890, el cual cuenta con una configuración de detectores de llama y selectivo de masas, GC-FID y GC-MSD respectivamente. Estos detectores pueden ser operados desde un software común (*Chem Station*), de acuerdo a las características de las matrices a ser analizadas.

I. Preconcentrador modelo 7000.

Consiste en un módulo que contiene tres trampas criogénicas interconectadas en serie para la captura y preconcentración de compuestos orgánicos gaseosos a través del uso de nitrógeno líquido. Este módulo se encuentra acoplado al cromatógrafo de gases por medio de una línea de transferencia a un *by-pass* del portal de inyección del GC.

II. Canister autosampler modelo 7016 CA.

Este módulo se encuentra acoplado de forma directa al preconcentrador. Su uso se recomienda para análisis de muestras con niveles de concentración que no requieren dilución previa como es el caso de hidrocarburos de bajo peso molecular encontrados en atmósferas urbanas.

Desde el *Canister Autosampler* se realiza la inyección de las muestras gaseosas al sistema de preconcentración. Los parámetros de flujo, presión y volumen de inyección requeridos por este modulo son previamente programados en el software de control del sistema *ENTECH* y luego realizados de forma automática.

III. Automatic thermal desorber, ATD.

Este módulo se encuentra acoplado de forma directa al preconcentrador. Este modulo es utilizado para el análisis de compuestos que son captados en tubos de desorción en lugar de *canisters*.

El desorbedor es parte integrante del sistema *ENTECH* y como tal, es también operado desde el mismo software común para todos los módulos del sistema. Los tubos de desorción, consisten en unos colectores rellenos en su interior con un adsorbente específico.

IV. Multicanister cleaner modelo 3000 SL.

Este módulo permite limpiar los *canisters*. Este proceso se realiza con ayuda de mantas calefactoras las cuales se ciñen a los *canisters* durante todo el proceso de limpieza. El módulo permite limpiar en una configuración de cuatro *canisters* por vez. Las mantas calefactoras contienen a los *canisters* a una temperatura constante de aproximadamente 100°C, mientras una bomba turbo molecular evacua el aire interior de los *canisters* hasta un valor de vacío previamente programado. Una vez alcanzado dicho valor, los *canisters* son llenados con aire ultra puro hasta un valor de sobre presión previamente programado. Todo este proceso se realiza en forma de ciclos hasta que nivel de fondo (*background*) no interfiera en la colección y análisis de muestras posteriores.

V. Dynamic standard diluter modelo 4560 SL.

Es utilizado cuando el nivel de concentración de las muestras o estándares requiere de dilución previa con el fin de trabajar en el rango de detección analítico apropiado para el sistema cromatográfico.

2.3.4 Reactivos y soluciones

Compuestos orgánicos volátiles: gases de calibración Scott Specialty Gases (Supelco).

Tabla 2.4 Gases de calibración scott lot # 510202A

Componente	Concentración requerida	análisis
Benceno	10 ppm	10,4 ppm
Etilbenceno	10 ppm	10,2 ppm
Tolueno	10 ppm	10,4 ppm
m-xileno	10 ppm	9,90 ppm
o-xileno	10 ppm	10,1 ppm
p-xileno	10 ppm	9,90 ppm

Tabla 2.5 Gases de calibración scott lot # 427403A

Componente	Concentración requerida	análisis
Benceno	10 ppm	10,2 ppm
Etilbenceno	10 ppm	9,7 ppm
Tolueno	10 ppm	10,1 ppm
m-xileno	10 ppm	9,6 ppm
o-xileno	10 ppm	9,6 ppm
p-xileno	10 ppm	9,6 ppm

Tabla 2.6 Gases de calibración scott lot # 405304L

Componente	Concentración requerida	análisis
Propeno (Acetileno)	15 ppm	15,2 ppm
n-butano	15 ppm	15,1 ppm
Etano	15 ppm	15,2 ppm
Etileno	15 ppm	15,1 ppm
propano	15 ppm	15,1 ppm
Propileno	15 ppm	15,3
Propino	15 ppm	15,2

Aldehídos y cetonas *TO11/P6A Carbonyl-DNPH Mix.*

Tabla 2.7 Gases de calibración TO11 Lot # LB-23793

Componente	Concentración	
	$\mu\text{g}/\text{mL}$, DNPH	CARB
Formaldehído-2,4-DNPH	105	15
Acetaldehído-2,4-DNPH	76,4	15
Acroleína-2,4-DNPH	63,2	15
Acetona-2,4-DNPH	61,5	15
Propionaldehído-2,4-DNPH	61,5	15

Tabla 2.7 Gases de calibración TO11 Lot # LB-23793

Componente	Concentración	
	$\mu\text{g/mL}$, DNPH	CARB
Crotonaldehído-2,4-DNPH	53,6	15
Butiraldehído -2,4-DNPH	52,5	15
Benzaldehído -2,4-DNPH	40,5	15
Isovaleraldehído-2,4-DNPH	46,4	15
Valeraldehído-2,4-DNPH	46,4	15
o-tolualdehído-2,4-DNPH	37,5	15
m-tolualdehído-2,4-DNPH	37,5	15
p-tolualdehído-2,4-DNPH	37,5	15
Hexaldehído-2,4-DNPH	42	15
2,5-dimetilbenzaldehído-2,4-DNPH	35	15



2.3.5 Sistema de preconcentración y análisis

El análisis de *canisters* en el sistema *ENTECH*, se llevo a cabo en un régimen de *microscale purge and trap*, en el módulo de preconcentración criogénica.

Un volumen previamente determinado de 400 mL de muestra es transferido hasta la primera trampa criogénica del preconcentrador. Esta se encuentra rellena con bolas de vidrio (*Alltech CA, USA*) mantenidas a una temperatura de -195°C . Los analitos de interés son capturados (crio-enfocados). Luego de esto, los analitos son transferidos a una segunda trampa rellena con TENAX TA mantenida a -10°C . El objetivo de esta trampa, es evacuar la humedad durante la transferencia de la muestra. El flujo de transferencia hasta la segunda trampa es de 75 mL/min. Finalmente los analitos son focalizados en

un capilar inmediatamente antes de ser inyectados al sistema cromatográfico.

2.3.6 Propiedades analíticas

Los hidrocarburos ligeros C2-C5 fueron analizados en el sistema *ENTECH*, de acuerdo a los siguientes parámetros analíticos: Columna capilar Chrompack 0,32 mm D.I., 50 m de largo. Programa de temperatura: 65°C, 1 min // 65°C - 200°C, 6°C/min, *post run* 200°C 15 min. Tiempo de corrida 23.50 min. Detección por FID.

Los hidrocarburos aromáticos (BTEX) fueron analizados en el sistema *ENTECH*, de acuerdo a los siguientes parámetros analíticos: Columna capilar J&W DB-1, 250 μ m D.I., 60 m de largo. Programa de temperatura: 35°C, 10 min // 35°C - 45°C, 5°C/min, 10 min // 45°C - 280°C, 10°C/min, 5 min. Tiempo de corrida 50,50 min. Detección por espectrometría de masas GC-MSD. El detector de masas fue usado en modo "SCAN".

Los carbonilos fueron analizados por HPLC-UV, sistema cromatográfico Waters modelo 2695, bajo los siguientes parámetros de operación: Columna *symetry* C18, detector de fotoarreglo de diodos, absorbancia 360 nm. Fase móvil acetonitrilo:agua.

2.3.7 Caracterización de particulado fino

Se emplearon datos validados por la Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) correspondientes a carbono orgánico, elemental y total presentes en la fracción fina del material particulado ($2,5 \mu\text{m}$) determinados mediante analizadores de carbono (Thermo Scientific serie 5400). Este monitor de carbono es un instrumento que determina el nivel de carbono presente en el material particulado mediante la oxidación a baja y alta temperatura del carbón colectado en un impactador de material particulado. Esta unidad diferencia la fracción orgánica y elemental de carbono bajo el supuesto que la fracción orgánica es completamente combustionada a una temperatura intermedia de 340°C antes de la combustión completa a 750°C que permite obtener el contenido total de carbono.

A partir de esta información, se procedió a determinar los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) en las comunas de Pudahuel, Santiago y Las Condes desde el año 2002 a 2005. El periodo estudiado es mensual y los datos utilizados tienen resolución horaria.

En primer lugar se graficó la concentración de carbono orgánico *versus* el carbono elemental en horas del día que determinan condiciones de baja probabilidad de producción de AOS. Este periodo comprende desde las 06:00 hasta las 10:00 horas para días

agrupados de lunes a jueves para las estaciones de Santiago Centro, Las Condes y Pudahuel. Una vez establecidos los coeficientes de la función, se procedió a proyectarla al resto del día, es decir, se introdujo el valor de carbono elemental monitoreado a horas de alta probabilidad de producción de AOS en la función previamente determinada, lo que permitió obtener el carbono orgánico primario. Finalmente, este valor de carbono orgánico primario fue sustraído del valor de carbono orgánico monitoreado en terreno para finalmente obtener el carbono orgánico secundario. Esto es posible debido a que el carbono elemental solo tiene fuentes primarias, de manera que el carbono orgánico determinado a partir de la función obtenida en el periodo del día con baja actividad fotoquímica representa el carbono orgánico primario.

Finalmente también se consideró para la discusión la información recolectada mediante equipos TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*) cuyo principio radica en la aspiración de aire con partículas menores al punto de corte del cabezal de 2,5 μm . La unidad sensora tiene una microbalanza basada en un tubo delgado cuya frecuencia de vibración va disminuyendo en la medida que se va depositando masa en el filtro.

3 RESULTADOS

3.1 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno

De forma preliminar al análisis de varianza (ANOVA), se realizó un espectro de transformada de Fourier a los promedios diarios de ozono desde el 01.09.1999 hasta el 30.04.2007. A partir del espectro se obtuvo la intensidad de diferentes frecuencias para la concentración de ozono. La figura 3.1 (b) muestra el gráfico correspondiente a la comuna de Las Condes, en donde es posible observar un pico a $0,14 \text{ día}^{-1}$ correspondiente a un ciclo semanal para la concentración de ozono. No obstante el haber detectado este pico no constituye evidencia suficiente para probar la presencia del efecto de fin de semana, toda vez que el ciclo puede ocurrir en días distintos al sábado o al domingo. En este sentido, es el análisis de ANOVA el cual permitiría probar el fenómeno de forma estadísticamente significativa.

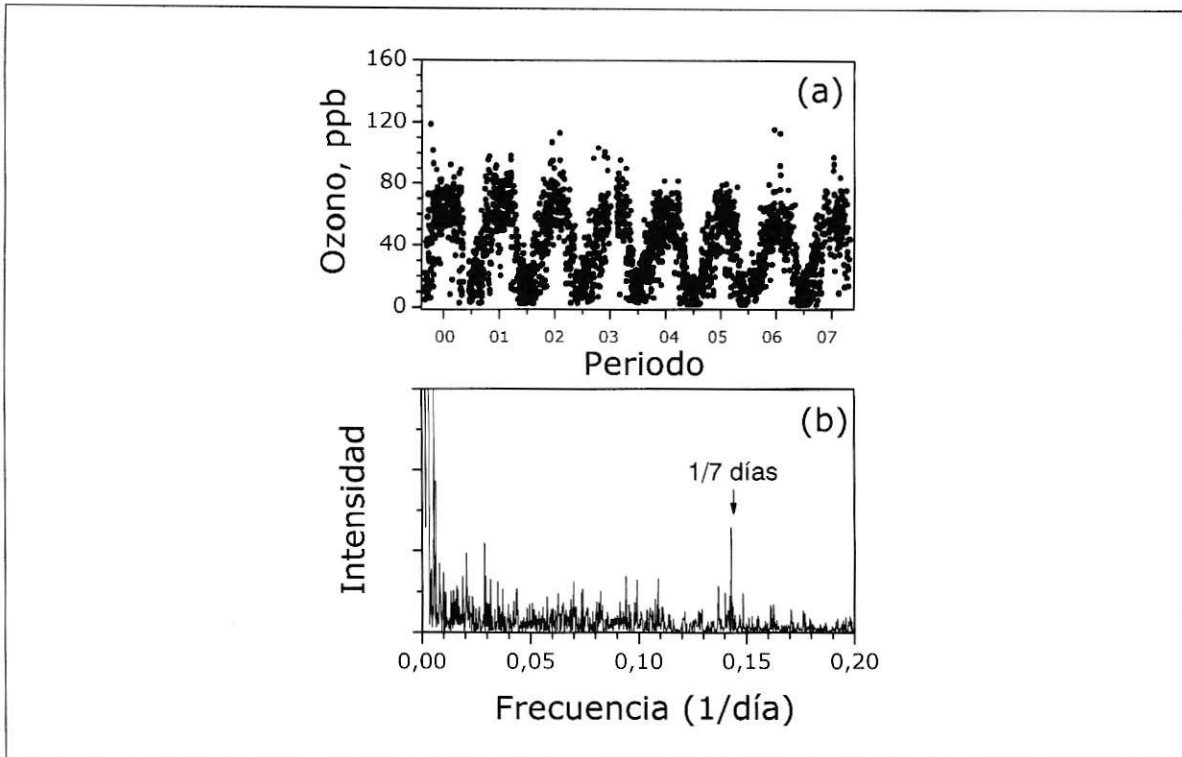


Figura 3.1 Espectro de transformada de Fourier para los promedios diarios de ozono. (a) concentración media de ozono entre las 9:00 y las 17:00 hrs. para los periodos comprendidos entre el 01.09.1999 y el 30.04.2007. (b) Espectro de transformada de Fourier asociado a los datos de los ocho periodos estudiados.

El análisis de la concentración media de ozono para cada día indica que las menores concentraciones del gas se distribuyen hacia el comienzo de semana y las concentraciones más altas hacia el fin de semana, en particular el día domingo. Sin embargo, a pesar de que es posible notar un incremento de la concentración de ozono durante los fines de semana, solo es posible probar su presencia con significancia estadística desde el año 2005. A partir de este periodo la diferencia de concentración media de ozono entre cada día respecto del día domingo es estadísticamente significativa, es decir, el t determinado

para cada muestra pareada es mayor al t_c correspondiente a 1,972. (ver figura 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5). Dicho de otra forma, concentraciones promedio mayores a 5 ppb representan una diferencia estadísticamente significativa.

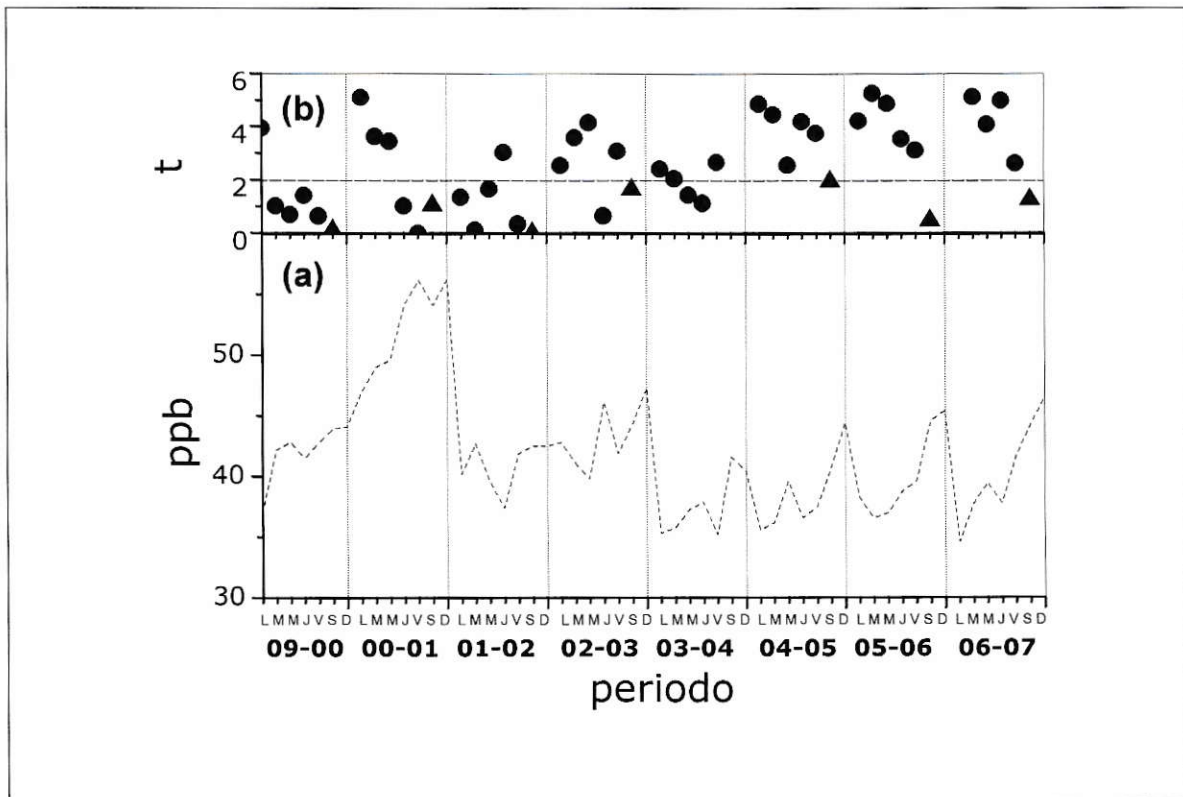


Figura 3.2 Variación semanal de óxidos de nitrógeno en la comuna de La Florida. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, -: t crítico.

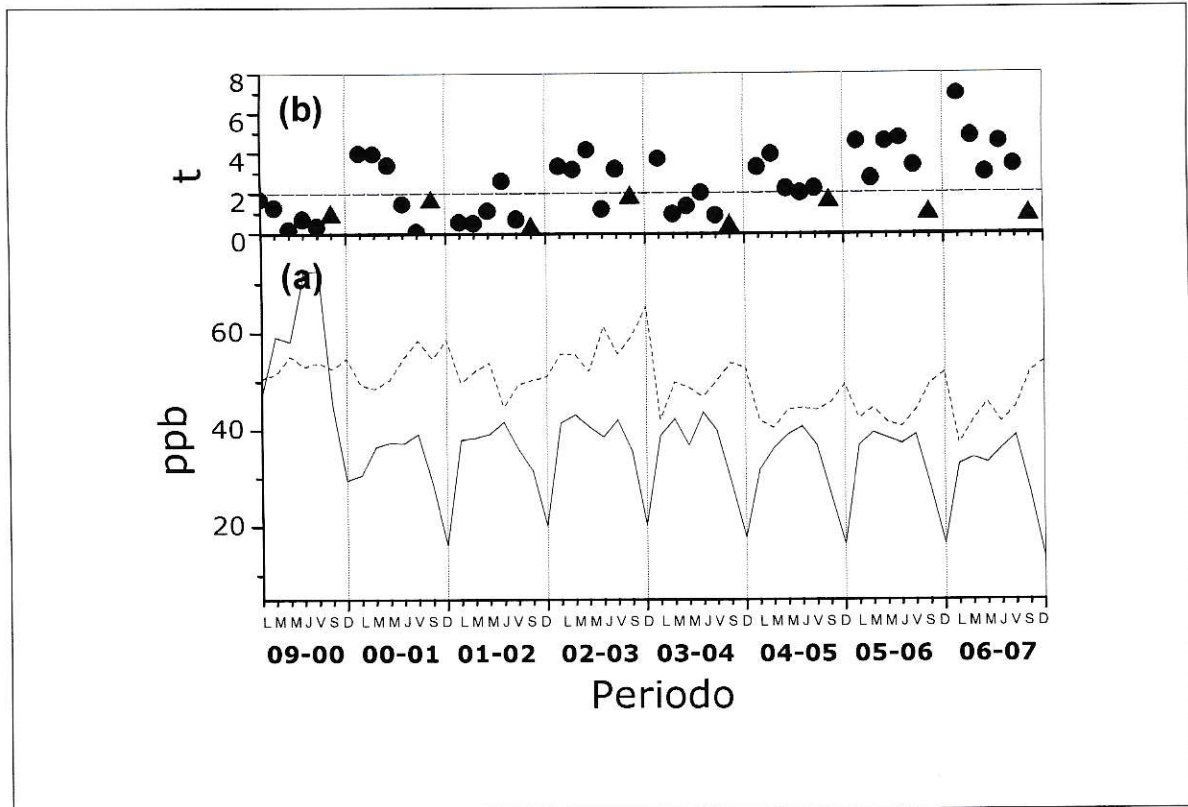


Figura 3.3 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en la comuna de Las Condes. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) y NOx (—) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. •: t lunes a viernes, ▲: t sábado, —: t crítico.

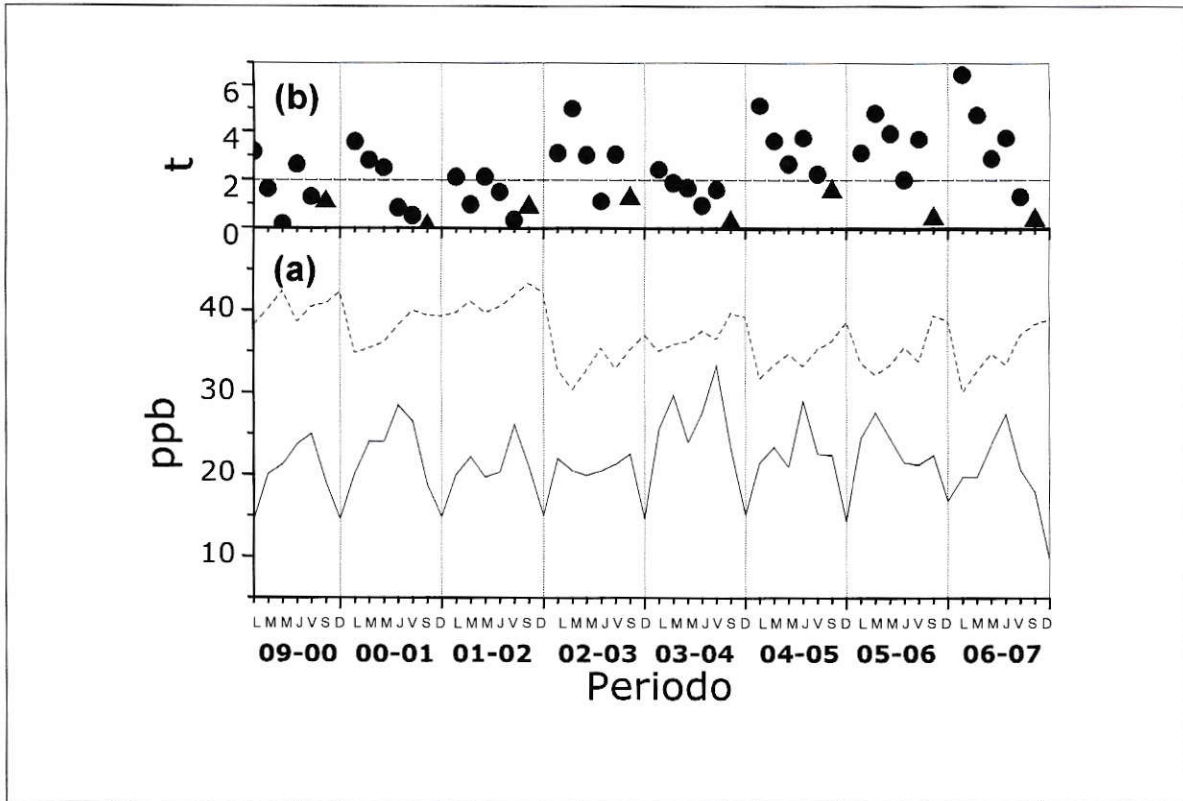


Figura 3.4 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en la comuna de Pudahuel. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) y NOx (—) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, —: t crítico.

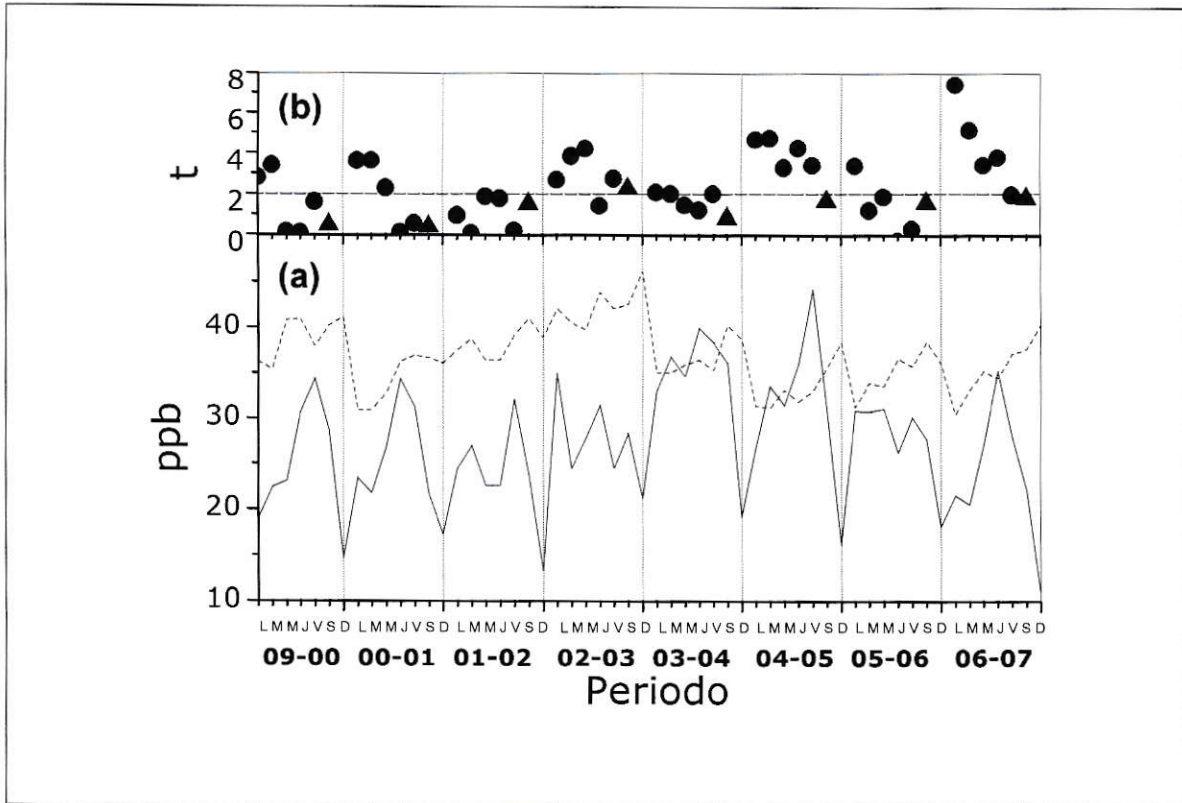


Figura 3.5 Variación semanal de ozono y óxidos de nitrógeno en la comuna de Cerrillos. La sección a) del gráfico describe la variación semanal de la concentración media de ozono (---) y NOx (—) para cada día entre las 9:00 y las 17:00 horas para los 8 periodos analizados que comprenden los intervalos desde el 01.09.1999/30.04.2000 al 01.09.2006/30.04.2007. La sección b) muestra los valores de t obtenidos mediante el análisis estadístico para cada día respecto del día domingo. ●: t lunes a viernes, ▲: t sábado, —: t crítico.

Por otro lado, el análisis de la concentración media de óxidos de nitrógeno indica que la menor concentración ocurre de forma preferencial los días domingo para las tres comunas estudiadas (Las Condes, Pudahuel y Cerrillos). En la comuna de las Condes la diferencia máxima ocurre los días jueves o viernes y alcanza un 189% respecto de la concentración del día domingo. Por otro lado, la concentración promedio de NOx en la comuna de las Condes es más

alta que en las comunas de Cerrillos y Pudahuel, a pesar que en las tres comunas se observa un descenso notorio el día domingo (ver figura 3.3). En este sentido, el promedio determinado de lunes a sábado en los años estudiados para las comunas de Las Condes, Cerrillos y Pudahuel es de 39,6, 29,1 y 22,8 respectivamente.

Por otro lado, en la comuna de Pudahuel y cerrillos la máxima diferencia ocurre el día jueves del periodo 2006-2007 con un valor de 180% y 221% respectivamente.

El detalle de los valores puede ser consultado en el anexo I.

3.2 Razón COV/NO_x

A partir de gráficos NMHC *versus* NO_x se determinó la razón COV/NO_x para las comunas de Cerrillos, Las Condes y Pudahuel. Las correlaciones correspondientes a la comuna de Pudahuel en días semana (agrupados de lunes a jueves) y domingo para el periodo 2004-2005 muestran que la pendiente en días de semana aumenta de 2,7 a 5,5 en el día domingo (ver figura 3.6).

Los coeficientes de correlación para la comuna de Cerrillos varían desde 0,63 a 0,86 correspondiente a los periodos 2000-2001 y 2004-2005 respectivamente. Para la comuna de Pudahuel, los coeficientes de correlación varían de 0,63 a 0,99 correspondiente a los periodos 2001-2002 y 2006-2007 respectivamente. Sin embargo, en la

comuna de Las Condes el patrón de correlación indica que en esta comuna se presentan las correlaciones más bajas, de manera que en Las Condes existen condiciones particulares que no permiten establecer que COV y NO_x tengan el mismo patrón de fuentes y procesos de remoción comparado a las otras comunas analizadas. No obstante lo anterior, de igual forma se utilizaron los datos de Las Condes, por considerarse que entregan en términos gruesos, información sobre el valor de la razón COV/NO_x (ver tabla 3.1).

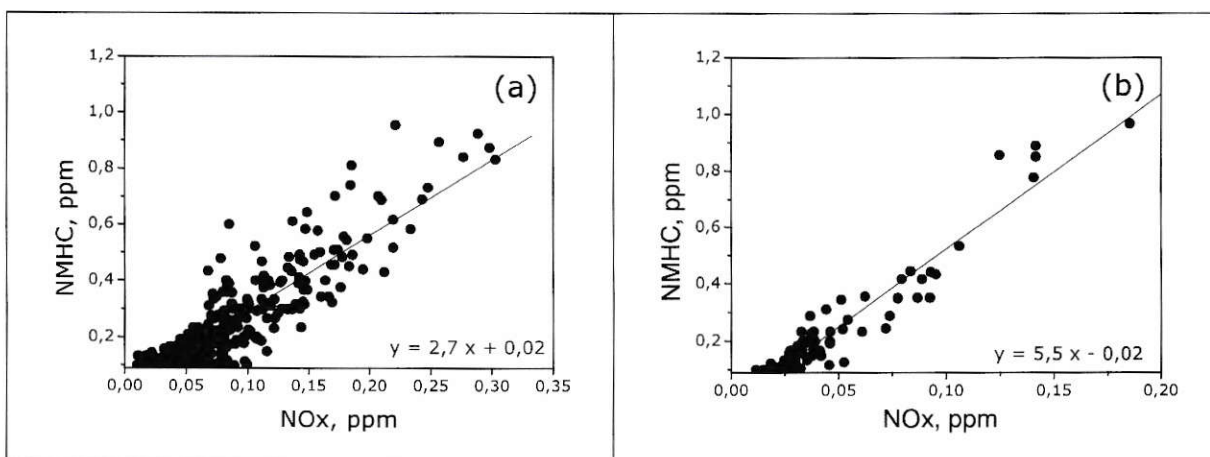


Figura 3.6 Correlación NMHC versus NO_x. a) Estación Pudahuel en el periodo lunes a jueves, 01.09.04 – 30.04.05 / 7:00-10:00 Hrs. b) Estación Pudahuel domingo, 01.09.04 – 30.04.05 / 7:00-10:00 Hrs.

Los resultados que se muestran en la tabla 3.1 señalan que la ciudad de Santiago, entre los días lunes y jueves, se encuentra limitada por COV. En este sentido, históricamente las guías EPA han indicado que razones COV/NO_x, entre las 6:00 A.M. y las 9:00 A.M., menores que

~8:1, son representativas de un régimen limitado por COV (Blanchard y Tanenaum, 2006).

Tabla 3.1 Razones de concentraciones iniciales (7:00-10:00 hrs.) de COV y NOx

Razón por comuna	COV/NOx Cerrillos		COV/NOx Las Condes		COV/NOx Pudahuel	
	Lunes a jueves	Domingo	Lunes a jueves	Domingo	Lunes a jueves	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	4	6	---	5	4	7
r	0,85	0,80	---	0,69	0,85	0,85
01.09.00 – 30.04.01	5	11	3	8	4	6
r	0,75	0,63	0,70	0,57	0,81	0,94
01.09.01 – 30.04.02	5	10	3	6	6	5
r	0,75	0,75	0,64	0,75	0,63	0,91
01.09.02 – 30.04.03	6	8	3	---	4	5
r	0,75	0,78	0,74	---	0,79	0,92
01.09.03 – 30.04.04	4	6	3	5	3	5
r	0,77	0,87	0,71	0,53	0,85	0,96
01.09.04 – 30.04.05	4	6	4	6	3	6
r	0,79	0,86	0,68	0,50	0,90	0,95
01.09.05 – 30.04.06	4	5	3	6	3	5
r	0,83	0,90	0,70	0,64	0,89	0,98
01.09.06 – 30.04.07	5	---	---	---	5	6
r	0,75	---	---	---	0,96	0,99

3.3 Compuestos orgánicos volátiles

Las concentraciones de gases orgánicos reactivos (GOR) determinados en las estaciones de Santiago Centro y Las Condes advierten una atmósfera urbana sujeta a altas emisiones antropogénicas. La figura 3.7 muestra un perfil típico de COV. Las tablas con los resultados analíticos son presentadas en detalle en el anexo II.

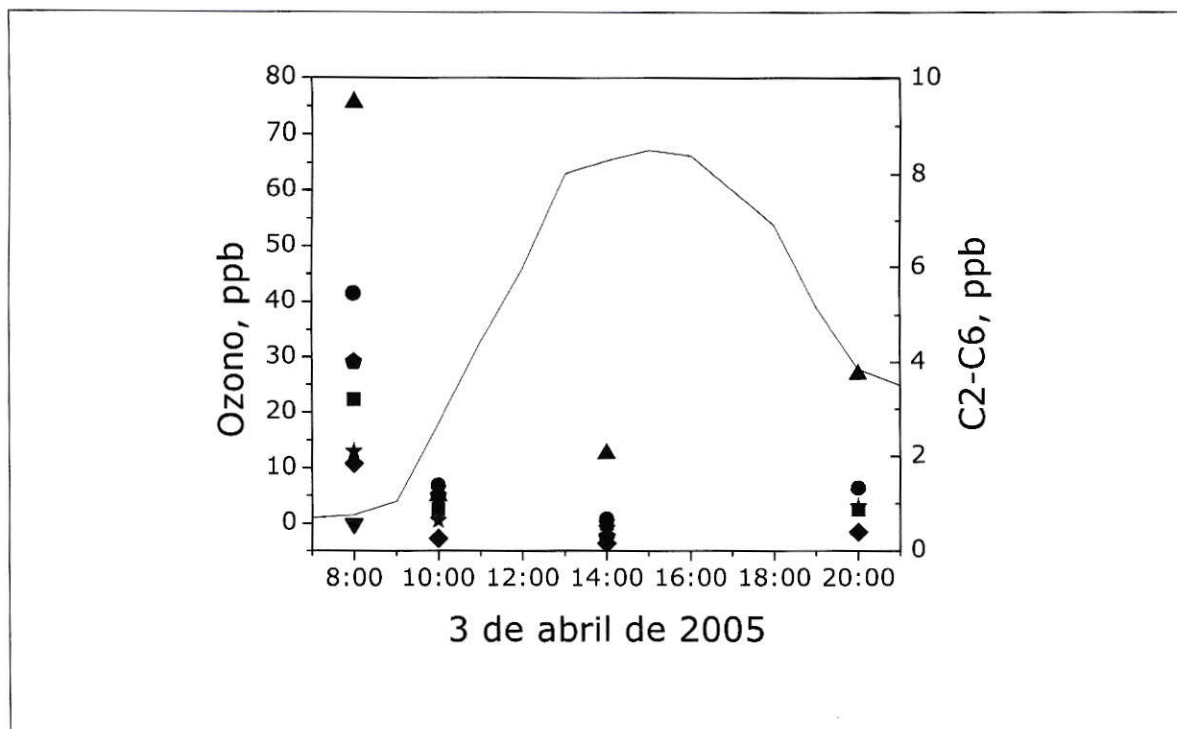


Figura 3.7 Perfil diario de hidrocarburos ligeros (C2-C6) y ozono registrado en la comuna de Santiago Centro el 03.04.2005. ■: Etano, ●:Eteno ▲:Propano, ◆:Propeno, ★:Etino, ◆:Butano, ▼: Propino y —: ozono.

En el periodo monitoreado fue posible verificar una disminución de GOR durante el día domingo (03.04.2005). Es así como en la comuna de Las Condes, las mayores concentraciones de compuestos orgánicos ligeros (C2-C6) y BTEX ocurre en los días martes (29.03.2005 y 05.04.2005) en comparación al día domingo estudiado (03.04.2005). En la comuna de Santiago Centro, los compuestos orgánicos ligeros (C2-C6), presentan concentraciones ligeramente mayores en los días martes en comparación al día domingo. Dentro de los compuestos orgánicos ligeros (C2-C6) analizados, el propano es la especie mayoritaria, alcanzando hasta 37 ppb a las 10.00 horas. Este hecho

es independiente del día estudiado. Para el caso de los BTEX, se registraron mediciones de tolueno de hasta 19 ppb a las 20.00 horas.

El periodo de medición de aldehídos y cetonas de 1 hora fue bajo, razón por la cual muchas de estas especies no fueron detectadas. Entre los compuestos carbonílicos analizados, la presencia de formaldehído es la más persistente en el periodo estudiado. La acroleína y la acetona no pudieron ser separadas por HPLC.

Respecto de fenómenos de transporte y edad de procesos fotoquímicos, durante el día martes 29 de marzo de 2005, en la comuna de Las Condes, se advierte un aumento de la concentración de BTEX alrededor del medio día. Sin embargo, este máximo no fue detectado el martes 5 de abril de 2005 (ver figura 3.8). La orografía de la región metropolitana que condiciona movimientos de masas de aire del tipo valle montaña (dirección SW día), las trayectorias que vinculan los sitios estudiados, la baja capa de mezcla, en especial por las mañanas, la baja velocidad del viento y la fuerte emisión explicarían este máximo que ocurre al medio día en la comuna de Las Condes (Rappenglück, 2000).

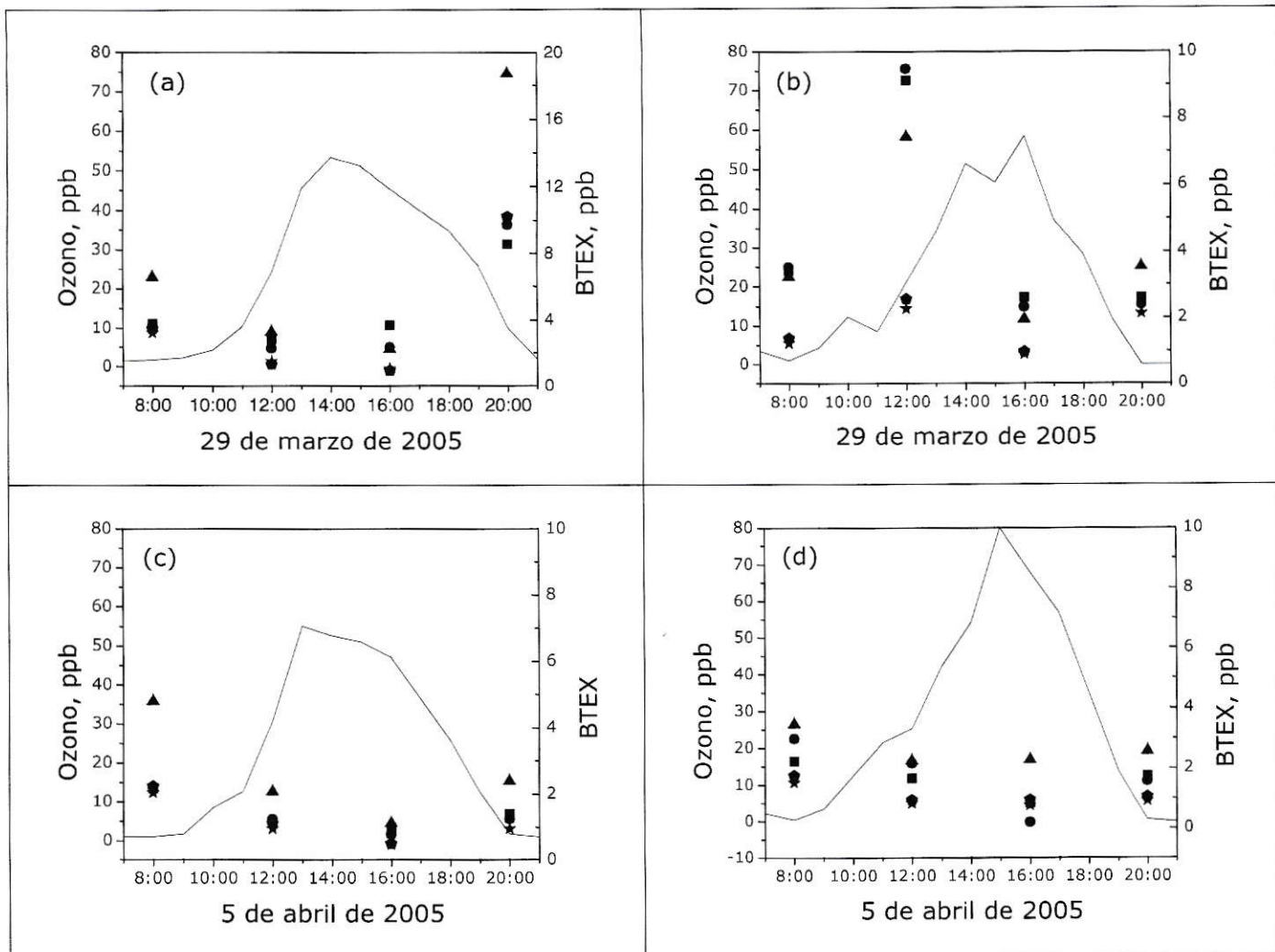


Figura 3.8 Perfil diario de BTEX y ozono en la comuna de Santiago Centro y Las Condes. ■: Benceno, ▲:Tolueno, ★:o-xileno, ◆:m,p-xileno y ●:Etilbenceno. a) Santiago Centro, 29.03.2005. b) Las Condes 29.03.2005. c) Santiago Centro, 05.04.2005. d) Las Condes 05.04.2005.

3.4 Carbono orgánico y elemental

A partir de la figura 3.9 que muestra el promedio mensual de COrg y CE para las comunas de Las Condes, Santiago Centro y Pudahuel, es posible observar una marcada fluctuación estacional, en donde la concentración del periodo otoño-invierno (abril-septiembre) es más alta que la registrada en el periodo de primavera-verano (octubre-marzo). El incremento de la concentración de COrg y CE observado durante el periodo otoño-invierno se explica por la prevalencia del anticiclón del pacífico sur oriental cuya permanente subsidencia genera una inversión térmica en la zona de estudio. También en esta figura se observa que la magnitud de la concentración de carbono orgánico es mayor que la de carbono elemental.

Por otro lado, las comunas de Pudahuel y Santiago Centro presentan mayores concentraciones de carbono orgánico y elemental que la comuna de Las Condes. En este sentido se observa que las mayores concentraciones de COrg y CE ocurren en la comuna de Pudahuel, localizada en un sitio urbano altamente influenciado por emisiones primarias. Contrariamente la comuna de Las Condes, emplazada en un sector exclusivamente residencial, presenta las concentraciones más bajas.

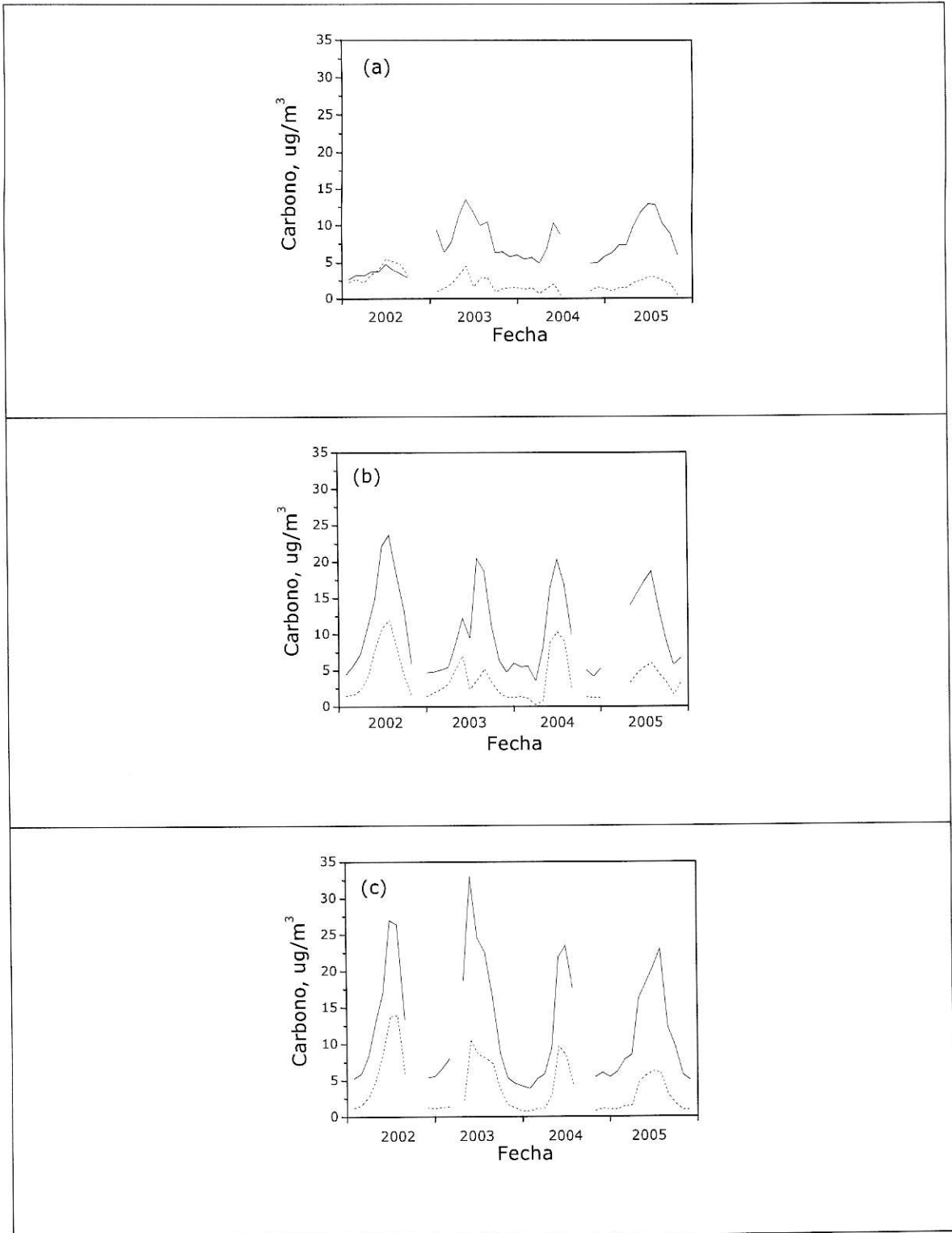


Figura 3.9 Variación anual de carbono orgánico y elemental. Carbono orgánico (—) y elemental (---) en las estaciones de Las Condes (a), Santiago Centro (b) y Pudahuel (c).

La evolución diaria de COrg y CE determinada a partir de promedios horarios para febrero de 2004 se presenta en la figura 3.10. Del gráfico es posible identificar un pico de CE en horas de la mañana asociado al tráfico local experimentado en la comuna de Pudahuel. En el caso de la comuna de Las Condes se identificó un segundo máximo entre las 10:00 y las 13:00 asociado al transporte de masas de aire contaminado de acuerdo a la dirección de vientos predominantes observados en la ciudad. Por otro lado, mientras que el COrg y CE siguen el mismo comportamiento en la comuna de Pudahuel, el COrg no evoluciona de la misma forma en la comuna de las Condes, en donde se incrementa su concentración luego del segundo máximo de CE entre las 10:00 y las 13:00.

Las razones COrg/CE obtenidas del ajuste lineal en periodos de baja actividad fotoquímica presentadas en la tabla 3.2, efectivamente son características de emisiones primarias bajo la consideración que razones que exceden 2,2 han sido usadas como indicativo de presencia de aerosoles orgánicos secundarios (Turpin y col, 1990; Chow y col, 1996). Por otro lado, el intercepto advierte un considerable valor base del particulado orgánico. El patrón de correlación sugiere que los niveles de especies de carbono están

controlados por procesos similares incluyendo fuentes de emisión y dispersión atmosférica.

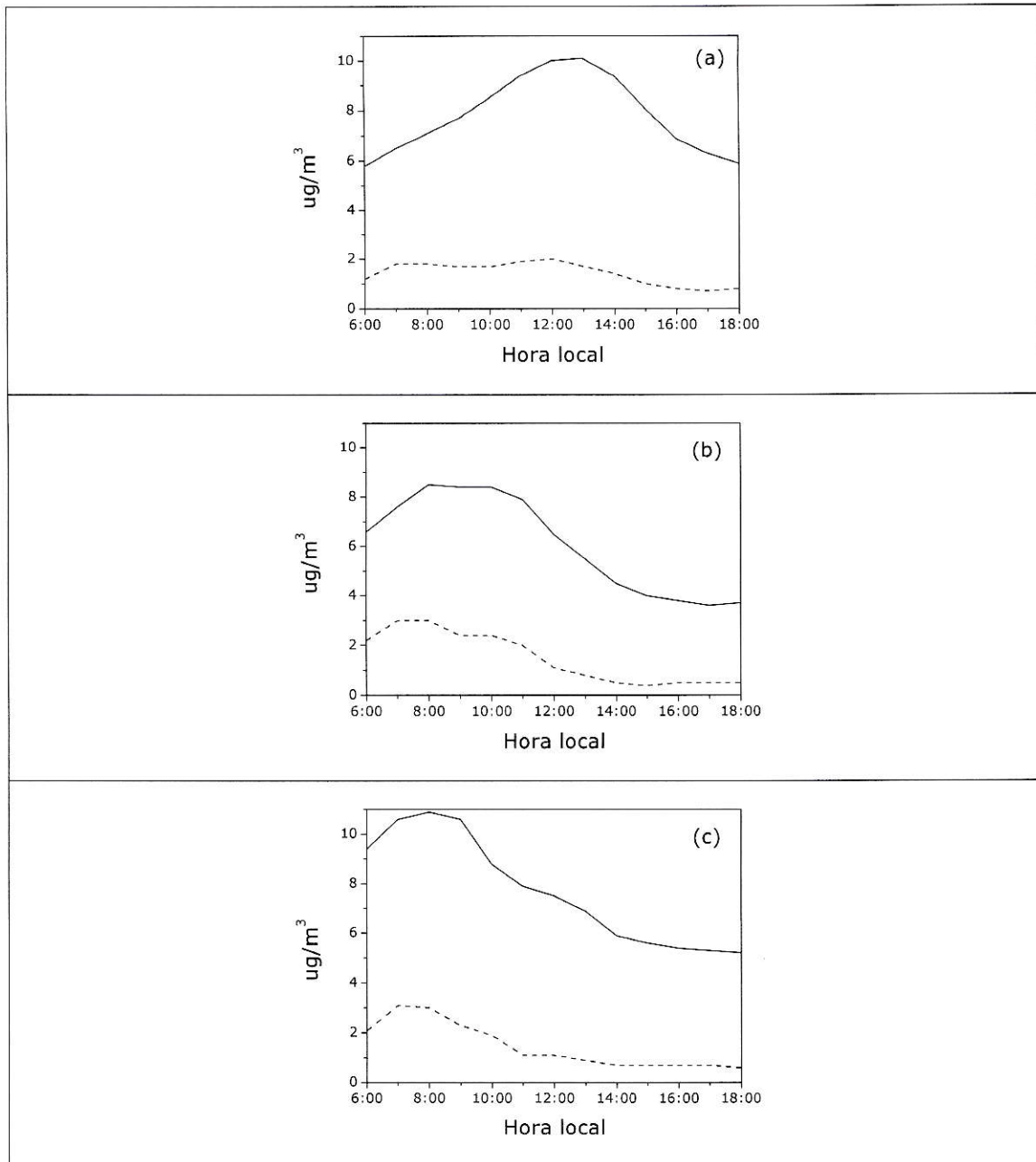


Figura 3.10 Variación diaria de carbono orgánico y elemental. Carbono orgánico (—) y elemental (---) en las estaciones de Las Condes (a), Santiago Centro (b) y Pudahuel (c).

Tabla 3.2 Parámetros del ajuste lineal de COrg v/s CE

Estación de monitoreo	Periodo anual	Periodo del día	[COrg/CE] _p	COrg primario no combustionado, <i>b</i> (μ/m ³)	correlación
Santiago Centro	01.02.2004 al 28.02.2004	06:00 a 10:00	1,56	4,12	0,59
Pudahuel	01.02.2004 al 28.02.2004	06:00 a 10:00	1,56	3,78	0,77
Las Condes	01.02.2004 al 28.02.2004	06:00 a 10:00	1,60	2,52	0,83
Las Condes	01.10.2004 al 31.10.2004	06:00 a 10:00	1,73	2,49	0,78
Las Condes	01.11.2004 al 30.11.2004	06:00 a 10:00	1,00	3,19	0,61
Las Condes	01.01.2005 al 31.01.2005	06:00 a 10:00	2,35	3,70	0,57
Las Condes	01.02.2005 al 28.02.2005	06:00 a 09:00	2,35	2,50	0,65
Pudahuel	01.02.2005 al 28.02.2005	06:00 a 10:00	2,35	3,25	0,89
Las Condes	01.03.2005 al 31.03.2005	06:00 a 10:00	1,79	3,15	0,83
Las Condes	01.04.2005 al 30.04.2005	06:00 a 10:00	1,19	4,95	0,63



4 DISCUSIÓN

4.1 Ozono

Actualmente, no hay consenso sobre la cuantificación del efecto fin de semana (Chow, 2003). El método más comúnmente utilizado es comparar concentraciones medias de ozono ocurridas en días domingo respecto de las concentraciones de días miércoles (Alshuler y col., 1995). De forma alternativa, algunos investigadores han analizado los máximos del día "durante días de semana" (DDS). Otros investigadores se han inclinado por el análisis de percentiles (Pont y Fontan, 2001, Chow, 2003). Sin embargo, no se ha desarrollado una discusión sobre como seleccionar la técnica y la explicación de esta selección (Atkinson-Palombo, 2006).

Inicialmente, en este trabajo se optó por trabajar con la concentración media de ozono debido a su mayor representatividad respecto a la exposición prolongada a ozono. Sin embargo, el análisis de integración bajo la curva diaria de ozono, es la metodología más

representativa para determinar el efecto de fin de semana. A continuación se discutirán estos resultados como también la hipótesis que plantea que la reducción de NO_x en un régimen limitado por COV es la causa fundamental del incremento de ozono durante fines de semana.

La figura 4.1 muestra la media aritmética para los parámetros ozono y óxidos de nitrógeno agrupadas por día. Los días han sido numerados de 1 a 7, comenzando desde lunes hasta domingo. El periodo ilustrado corresponde al comprendido por los años 2004-2005. La comuna de La Florida no presenta la concentración media de NO_x debido a que en esta estación no se monitorea este parámetro.

De los gráficos es posible observar que la evolución semanal de ozono experimenta un aumento en su concentración principalmente el día domingo, mientras que la concentración de óxidos de nitrógeno (NO_x) disminuye. El gráfico 4.1 (b), correspondiente a la comuna de Las Condes, ilustra notoriamente un ciclo para óxidos de nitrógeno cuyo máximo es alcanzado el día jueves y su mínimo el día domingo.

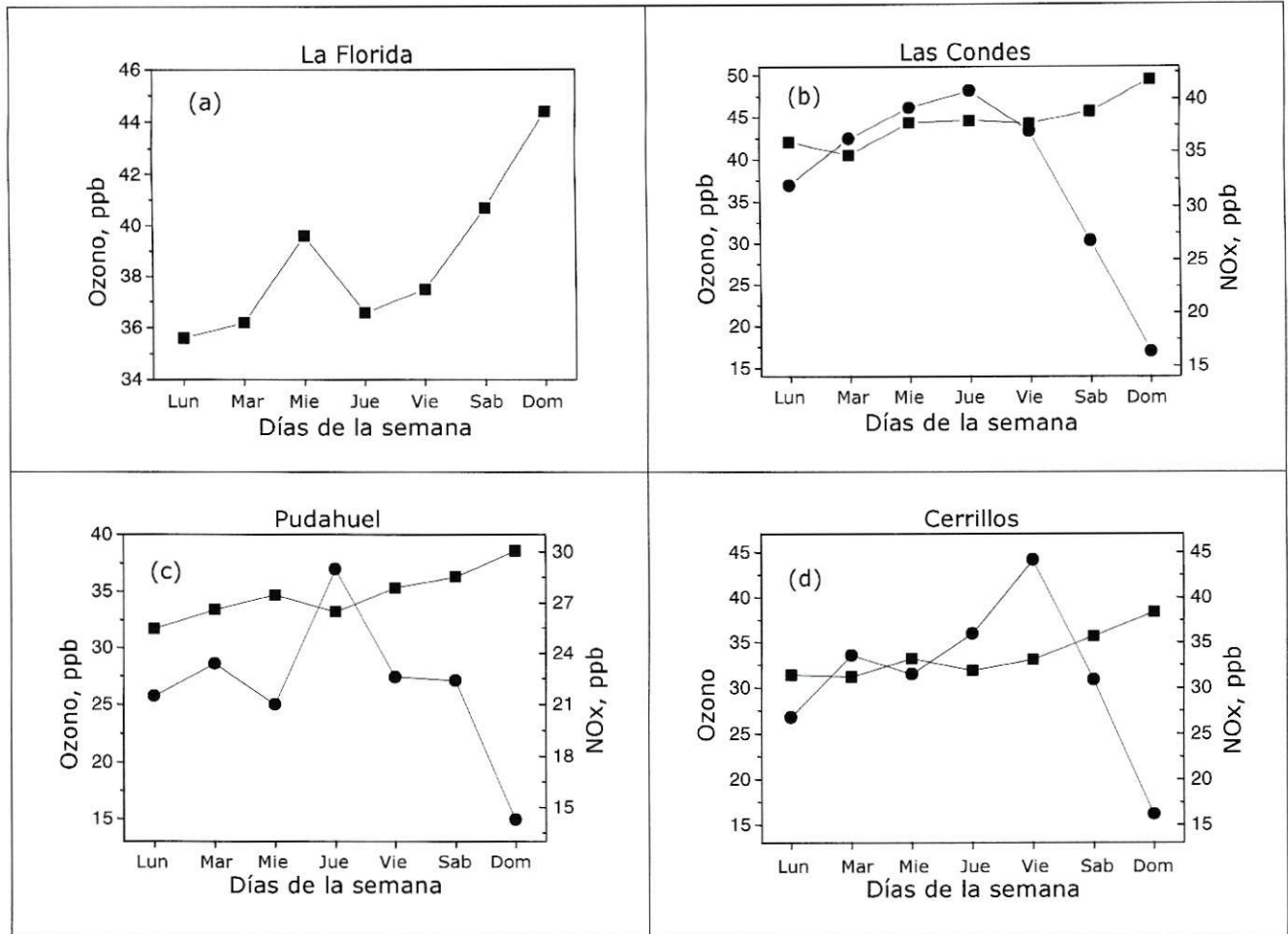
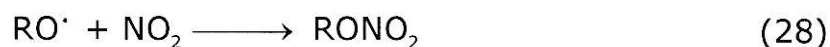
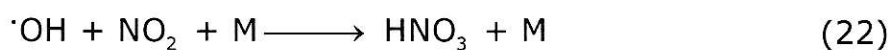
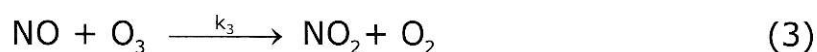


Figura 4.1 Variación de la concentración media de ozono (□) y NOx (●) entre las 9:00 y 17:00 horas en el periodo 01.09.04 – 30.04.05. (a): La Florida, (b): Las Condes, (c): Pudahuel, (d) Cerrillos.

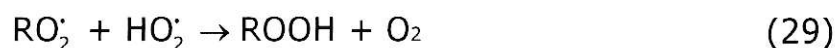
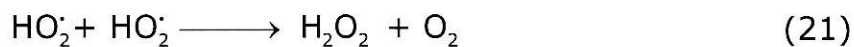
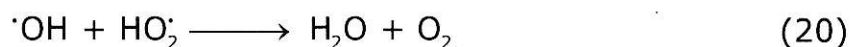
La gráfica de isopletas de ozono identifica dos zonas de producción de ozono las cuales se encuentran limitadas por NO_x o por COV dependiendo de la razón COV/NO_x. En el caso de ocurrir un régimen de producción de ozono limitado por COV, es decir, una baja razón COV/NO_x, una disminución en la concentración de NO_x producirá un aumento en la producción de ozono. Este comportamiento se puede explicar debido a que se desfavorecen las reacciones de término que

involucran consumo de NO₂ a través de la formación de HNO₃. Contrariamente, si la producción de ozono esta limitada por NO_x, es decir, una razón alta de COV/NO_x, una disminución en las concentraciones de NO_x producirá una reducción en la concentración de ozono puesto que la menor disponibilidad de NO favorecerá las reacciones de término entre radicales hidroperoxi, cuya remoción retardará la formación de ozono.

En términos mecanísticos, un exceso de NO_x favorecerá la titulación de ozono (3) y las reacciones de término (22) y (28):



Por otro lado, una concentración baja de NO favorecerá las siguientes reacciones de término:



De manera que existe una concentración óptima entre estas dos condiciones extremas que permite una formación eficiente de la molécula NO₂ fundamental para la posterior formación de ozono.



Los resultados de la tabla 3.1 permiten identificar un cambio en la relación COV/NO_x entre días de semana (agrupados de lunes a jueves) y domingo. Esta transición de la razón limitada por hidrocarburos en relación a NO_x hacia una mayor disponibilidad relativa de hidrocarburos el día domingo sustenta el fenómeno de fin de semana observado en la ciudad de Santiago.

En la ciudad de Santiago existe un gran aporte de NO_x en las emisiones de buses y camiones en comparación a sus emisiones de COV (CENMA, 2002). Esta proporción para las emisiones de automóviles particulares es por el contrario del mismo orden de magnitud. En consecuencia, la reducción del flujo vehicular de buses y camiones durante el fin de semana ocasiona una disminución relativa de NO_x con respecto a COV.

En este contexto, también se debe mencionar que existe una contribución biogénica dentro de los COV que aporta a la formación de

ozono. Esta contribución en horas de la mañana es limitada debido a la reducida radiación. Por el contrario las emisiones biogénicas pueden ser dominantes durante la tarde (15:00 y 17:00 horas), lo cual prolonga la concentración de ozono. Sin embargo, concentraciones superiores a 50 ppb se deben a hidrocarburos antropogénicos (Rappenglück, 2005).

Por otro lado, el análisis de los perfiles diurnos de ozono fue consistente con el análisis de la concentración media de ozono previamente estudiado. Así, la integración bajo la curva de los perfiles diarios de ozono entre la 7:00 y las 21:00 horas, para las comunas de Las Condes y Santiago Centro, muestra un aumento de la concentración de ozono en días domingos comparado a la ocurrida en días hábiles agrupados de lunes a jueves. La tabla 4.1 muestra esta diferencia en términos porcentuales.

Tabla 4.1 Incremento porcentual de ozono ocurrido el día domingo respecto de días hábiles agrupados de lunes a jueves.

Periodo	Santiago Centro	Las Condes
01.09.1999/30.04.2000	10%	6%
01.09.2000/30.04.2001	12%	14%
01.09.2001/30.04.2002	9%	4%
01.09.2002/30.04.2003	4%	15%
01.09.2003/30.04.2004	17%	15%
01.09.2004/30.04.2005	13%	17%
01.09.2005/30.04.2006	21%	24%
01.09.2006/30.04.2007	25%	32%

Por otro lado, el análisis realizado con los máximos diarios de ozono, si bien permite observar una tendencia del incremento de concentración el fin de semana, no logra diferenciarlos con significancia estadística. En la tabla 4.2 también se puede observar que la concentración máxima correspondiente al día miércoles no se diferencia estadísticamente del día domingo. Este hecho, deja de manifiesto la importancia de la técnica utilizada para determinar el efecto de fin de semana. En este sentido, la evidencia presentada respecto de la integración bajo la curva diaria de ozono es concluyente respecto de la presencia del fenómeno.

Tabla 4.2 Concentración máxima diaria de ozono correspondiente a la comuna de Las Condes entre el 01.09.2006 y 30.04.2007.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
Concentración, ppb	60,3	70,7	76,7	66,8	75,5	86,1	82,6
Efecto fin de semana	Significativo	No significativo	No significativo	Significativo	No significativo	No significativo	---

Por otro lado, a partir de los perfiles de material particulado, se observó un marcado descenso de PM10 el día domingo en comparación a los días agrupados de lunes a jueves. Esta disminución, en la comuna de Las Condes, fue de 26% y 23% para los periodos 2005-2006 y 2006-2007 respectivamente. Este hecho, introduce otra causa potencial para explicar el fenómeno de fin de semana, debido a un incremento de la radiación solar que a su vez es causado por la reducción de las partículas en el aire (ver figura 4.2).

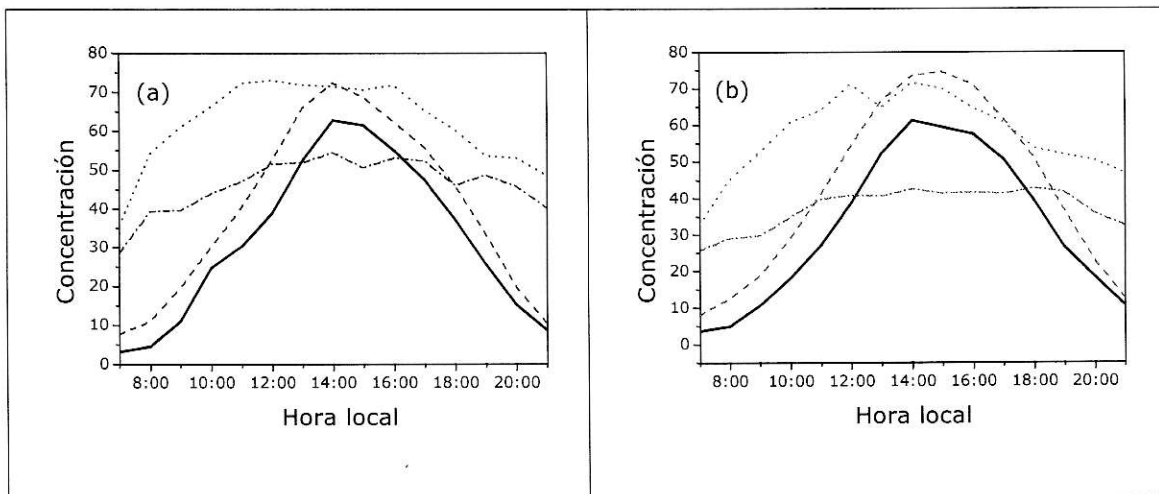


Figura 4.2 Perfil diario de ozono (ppb) y PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para la comuna de Las Condes. (—): ozono promedio entre lunes y jueves, (---): Ozono día domingo, (···) PM10 promedio entre lunes y jueves, (-·-) PM10 día domingo. a) periodo 2005-2006. b) 2006-2007.

En este sentido, se ha planteado que concentraciones menores de PM10 durante días domingo puede favorecer el incremento de J_{NO_2} debido a que los aerosoles son capaces de absorber y dispersar la radiación solar entrante (IPCC, 1995). Sin embargo, la producción de

ozono es más eficiente los fines de semana debido principalmente a las menores concentraciones de óxidos de nitrógeno que a causa del incremento de J_{NO_2} (Fugita y col. 2002, Atkinson-Palombo, 2006). No obstante lo anterior, dado los niveles de concentración de material particulado que ocurren en la ciudad de Santiago, el estudio comparativo de las constantes de fotólisis resulta de interés para futuras investigaciones.

Por otro lado, la temperatura es otra variable que puede ejercer influencia en el fenómeno de fin de semana, debido a que en días de altas temperaturas se incrementan las pérdidas evaporativas y las emisiones biogénicas. Este hecho, junto a que la máxima contribución de biogénicos ocurre en horas de mayor temperatura relacionan este parámetro con el nivel diario de ozono (Rubio, 2004).

La comuna de Las Condes experimenta un ligero aumento de 2% y 4% el día domingo en los periodos 2005-2006 y 2006-2007 (ver figura 4.3). Esta diferencia, sin embargo, de acuerdo al análisis de varianza (ecuación 23) no resulta estadísticamente significativa tanto para Santiago Centro como para Las Condes (ver tabla 4.3).

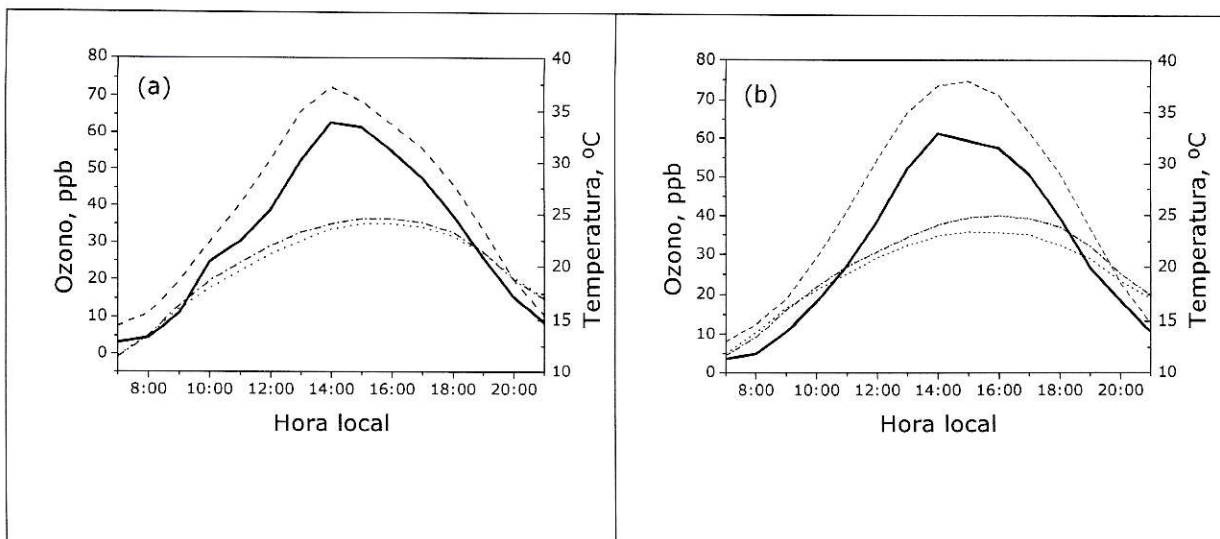


Figura 4.3 Perfil diario de ozono y temperatura para la comuna de Las Condes. (—): ozono promedio entre lunes y jueves, (---): Ozono día domingo, (···) Temperatura promedio entre lunes y jueves, (- - -) temperatura día domingo. a) periodo 2005-2006. b) 2006-2007.

Tabla 4.3 Temperatura y concentración de ozono promedio entre las 7:00 y 21:00 horas.

Comuna	Periodo	Parámetro	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
Las Condes	01.09.2005-30.04.2006	Temperatura, °C	20,5	20,1	19,7	19,3	19,8	20,3	20,3
Las Condes	01.09.2005-30.04.2006	Ozono, ppb	31,9	34,2	32,0	31,4	33,3	38,7	40,0
Las Condes	01.09.2006-30.04.2007	Temperatura, °C	19,5	19,3	19,8	19,7	19,7	20,4	20,5
Las Condes	01.09.2006-30.04.2007	Ozono, ppb	29,5	33,6	36,5	33,1	35,7	40,7	42,4
Santiago Centro	01.09.2005-30.04.2006	Temperatura, °C	21,6	21,3	21,1	20,6	21,3	21,5	21,4
Santiago Centro	01.09.2005-30.04.2006	Ozono, ppb	26,3	27,3	28,5	28,7	28,0	33,4	33,6
Santiago Centro	01.09.2006-30.04.2007	Temperatura, °C	20,7	20,9	21,3	21,2	21,3	21,8	21,9
Santiago Centro	01.09.2006-30.04.2007	Ozono, ppb	24,7	26,8	29,3	27,9	29,4	32,0	34,3

Por otro lado, también se correlacionaron las temperaturas mayores a 20°C entre las 14 y 16 horas en los periodos comprendidos entre el 01.09.2004 y 30.04.2007 en la comuna de Las Condes para los días

jueves y domingo. Se seleccionó este periodo de tiempo debido a que en estos años se manifiesta en la ciudad de Santiago el efecto de fin de semana con significancia estadística. La hora del día se seleccionó debido a que las temperaturas más altas del día presentan una fuerte correlación con el máximo de ozono (Rubio, 2004). Por último, de acuerdo a los resultados presentados en este trabajo, el día jueves seleccionado representa uno de los días con mayores concentraciones de NO_x y menor concentración de ozono mientras que el día domingo experimenta lo inverso. De manera que de existir influencia de la temperatura en el efecto de fin de semana, debiese notarse en estos días que representan las condiciones extremas del ciclo semanal (ver figura 4.4).

El alto grado de correlación como también la ligera diferencia de la pendiente, permiten confirmar que no existen diferencias entre las temperaturas máximas de los días analizados.

De este modo los estudios realizados recopilan suficiente evidencia para sostener que los ciclos antropogénicos semanales pueden influir significativamente en optimizar la formación de ozono a través del establecimiento de regímenes de producción más eficientes.

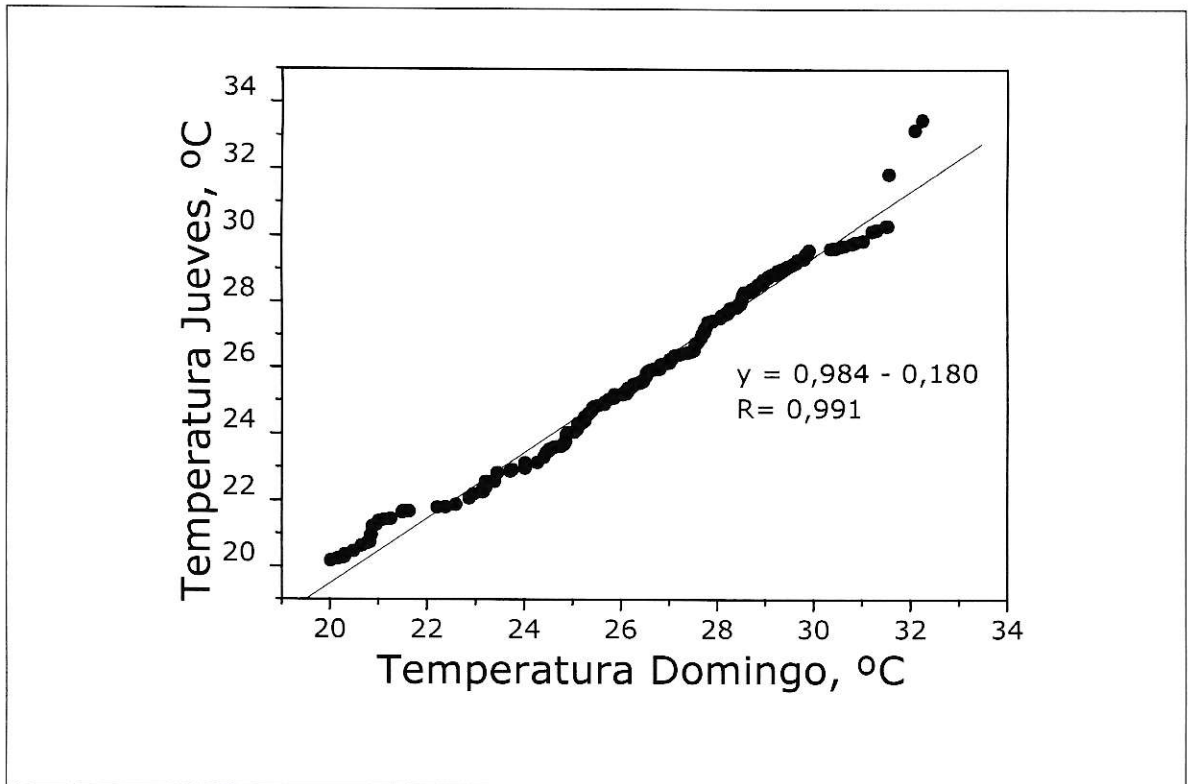


Figura 4.4 Correlación temperatura máxima día jueves *versus* temperatura máxima día domingo en los periodos comprendidos entre el 01.09.2004 y 30.04.2007 para la comuna de Las Condes.

4.2 Aerosoles orgánicos secundarios

A partir del método trazador de CE, se estimó la concentración de aerosoles orgánicos secundarios bajo la consideración que el Corg y el CE primarios son principalmente emitidos desde la misma fuente. El algoritmo propuesto para la determinación de la razón primaria Corg/CE y la concentración de AOS es una estimación cuya principal debilidad se deriva de asumir que la razón Corg/CE primaria y el Corg primario no combustionado se mantienen constantes durante el periodo de análisis. En este sentido, se espera que variaciones en la

intensidad de las fuentes emisoras y la meteorología introduzcan incertidumbre al análisis. Esto explicaría la variabilidad de la razón Corg/CE primaria ocurrida en la comuna de Las Condes para febrero de 2004 comparada con febrero de 2005 (ver tabla 3.2). Por el contrario, en esta tabla se observa también que la razón Corg/CE es de igual magnitud para Santiago Centro, Pudahuel y Las Condes en febrero de 2004 (Corg/CE = 1,6). Este mismo hecho se repite para febrero de 2005 (Corg/CE = 2,4).

Por otro lado, la consistencia de carácter cualitativa entre el máximo de ozono y el máximo de la concentración de AOS respaldan la concentración de AOS estimada. Es así como, la evolución diaria de aerosoles orgánicos primarios (AOP) y aerosoles orgánicos secundarios (AOS) en la comuna de Las Condes sigue un comportamiento diferente. Mientras los AOP disminuyen desde horas de la mañana a la tarde, la concentración de AOS presenta un máximo coincidente con la mayor actividad fotoquímica entre 13:00 y 14:00 horas (ver figura 4.5). En la comuna de Las Condes, el periodo comprendido entre los meses de octubre de 2004 a abril de 2005 muestra que la concentración de AOS experimenta un incremento desde $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el mes de abril. El mes de febrero en donde se presentan altas temperaturas, alcanza un máximo de 3,6

$\mu\text{g}/\text{m}^3$. En relación a la hora de ocurrencia de estos máximos, para los meses de octubre y noviembre este ocurre a las 13:00, en febrero y marzo a las 14:00 y en abril a las 15:00.

A diferencia de la comuna de Las Condes, en febrero de 2004 en la comuna de Santiago Centro los AOP y AOS siguen un comportamiento diario similar que responde tanto a emisiones diarias como a las variaciones de la altura de la capa de mezcla.

Para la comuna de Pudahuel, no se observa un efecto significativo de la actividad fotoquímica en la concentración de AOS. En este sentido es posible verificar para el año 2004 un mínimo que ocurre a las 14:00 horas. Este periodo del día presenta gran actividad fotoquímica sin embargo no se ve reflejado en la generación de AOS.

Los resultados obtenidos en este trabajo a través del trazador carbono elemental han sido concordantes con otras estimaciones de AOS que han empleado la modelación (Rappenglück, 2005) y que determinaron la concentración de AOS en 2,9 y 3,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las comunas de Santiago Centro y Las Condes respectivamente.

La producción de AOS preferencialmente en el sector oriente de Santiago correlaciona con la mayor concentración de ozono detectada en esta zona. La integración de las curvas de ozono para el mes de febrero de 2005 muestra que este indicador de atmósferas oxidantes

en la comuna de Las Condes experimenta hasta un 42% más de concentración de ozono que el correspondiente a la comuna de Pudahuel en el mismo periodo.

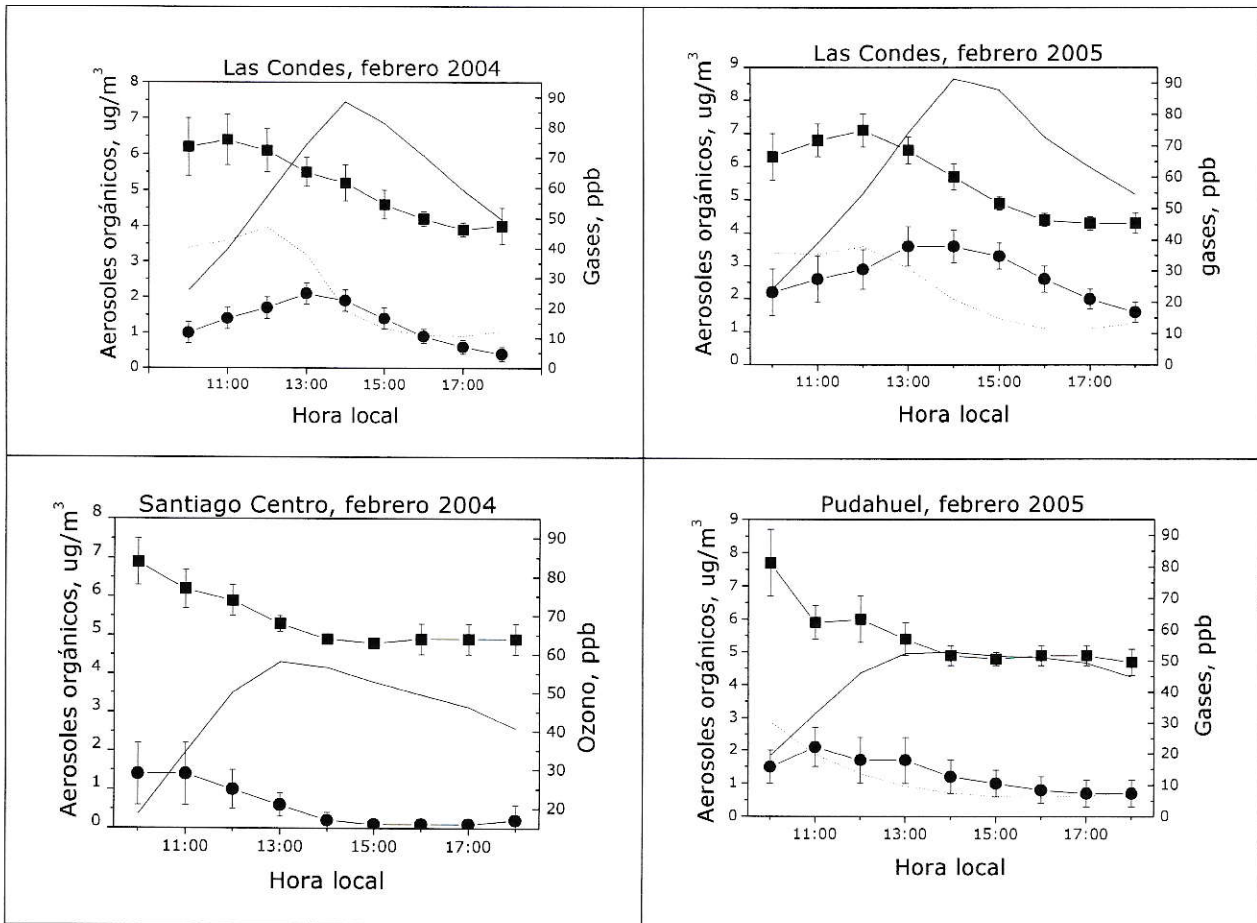


Figura 4.5 Evolución diaria de gases y aerosoles. Aerosoles orgánicos primarios (■) y aerosoles orgánicos secundarios (●), ozono (—) y NOx (···).

Por otro lado, también en la comuna de Las Condes, fue posible identificar un máximo de AOP a las 12 horas que correlaciona con el máximo de carbono elemental. Esto indicaría que el transporte de

masas de aire contaminado también puede contribuir a hacer detectable la magnitud de AOS en las Condes.

Un análisis desde la perspectiva de transporte de masas de aire contaminado, atribuiría este máximo al efecto de la dirección del viento predominante, que en la comuna de Santiago Centro es sur oeste. De manera que la distancia de 18 km aproximados que separa ambas estaciones, la velocidad del viento en horas de la mañana (1 m/s), un temprano cambio en la dirección del viento en la comuna de Las Condes desde el noreste al sur oeste en torno a las 9 horas y determinadas condiciones de estabilidad atmosférica vinculan ambos sitios a través de una trayectoria común (ver figura 4.6).

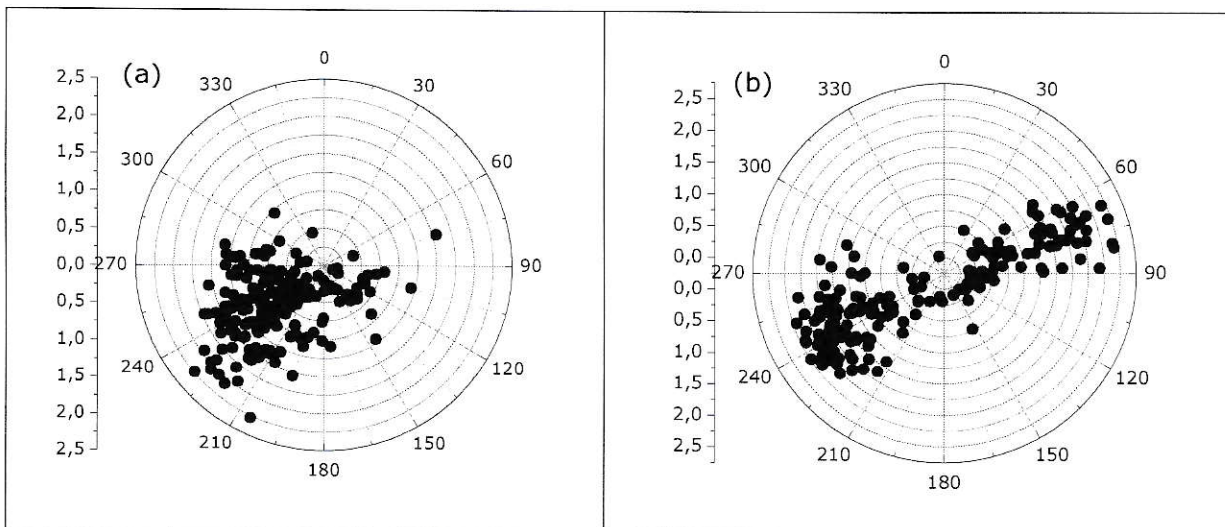


Figura 4.6 Dirección y velocidad del viento. a) Santiago Centro y b) Las Condes determinado en febrero de 2005 entre las 6:00 AM y 12 PM.

Por otro lado, se estudio en específico el periodo de febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 para las comunas de Las Condes, Santiago Centro y Pudahuel con el objetivo de determinar el aporte de AOS en la fracción de particulado menor a 2,5 μm . Se encontró que el porcentaje de carbono presente en el material particulado menor a 2,5 μm para las comunas de Las Condes, Santiago Centro y Pudahuel corresponde a 26%, 19% y 22% respectivamente (ver tabla 4.4). En este sentido, se debe mencionar que esta afirmación se fundamenta en la comparación de distintas metodologías. Así, la concentración promedio de PM 2,5 fue monitoreada a través de un equipo TEOM mientras que la concentración de carbono presente en el material particulado menor a 2,5 μm fue determinado mediante un analizador de carbono.

Tabla 4.4 Composición porcentual de PM 2,5 para febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 horas.

Comuna	PM 2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) \pm Desv. Est.	PM 2,5 fracción inorgánica (%)	Carbono total (%)
Las Condes	31 \pm 13	74	26
Santiago Centro	33 \pm 15	81	19
Pudahuel	24 \pm 10	78	22

Respecto de la composición de carbono total, se encontró para las comunas de Las Condes, Santiago Centro y Pudahuel un 80%, 85% y 86% corresponde a carbono orgánico respectivamente (ver tabla 4.5).

Tabla 4.5 Composición porcentual de carbono total presente en particulado menor a 2,5 μm para febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 horas.

Comuna	Carbono Total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) \pm Desv. Est.	COrg (%)	CE (%)
Las Condes	7,9 \pm 3,1	80	20
Santiago Centro	6,2 \pm 4,4	85	15
Pudahuel	5,3 \pm 2,5	86	14

Finalmente, la composición porcentual del carbono orgánico determinado a través del método trazador de carbono elemental muestra que la comuna de Las Condes experimenta el porcentaje más alto de AOS (20%) mientras que las comunas de Santiago Centro y Pudahuel solo alcanzaron un 9 y un 6% respectivamente (ver tabla 4.6). Sin embargo, se debe considerar este análisis en términos cualitativos debido la desviación estándar que presentan los resultados.

Tabla 4.6 Composición porcentual de carbono orgánico para febrero de 2004 entre las 10:00 y las 18:00 horas.

Comuna	Aerosoles Orgánicos totales	AOP		AOS	
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) \pm Desv. Est.	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) \pm Desv. Est.	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) \pm Desv. Est.	(%)
Las Condes	6,4 \pm 1,4	5,1 \pm 1,0	80	1,3 \pm 0,6	20
Santiago Centro	6,0 \pm 1,3	5,4 \pm 0,8	91	0,55 \pm 0,6	9
Pudahuel	5,3 \pm 0,6	4,9 \pm 0,4	94	0,3 \pm 0,2	6

4.3 Razones de gases orgánicos reactivos

Con el objetivo de conocer el nivel de oxidación de la carga orgánica presente en las masas de aire de las comunas de Santiago Centro y

Las Condes se determinaron las razones de GOR a partir de los resultados obtenidos durante el monitoreo efectuado los días 29 de marzo, 03 y 05 de abril de 2005.

Las razones de GOR permiten evaluar la actividad fotoquímica experimentada por la oxidación del hidrocarburo aromático con el radical $\cdot\text{OH}$. Particularmente la razón etilbenceno/o-xileno mostró una pronunciada variación diurna que indica que el isómero o-xileno es oxidado eficientemente en la atmósfera de Santiago.

La razón etilbenceno/o-xileno en la comuna de Santiago Centro a las 8:00 horas, correspondiente a una hora punta de tráfico urbano, es aproximadamente 1. Esto es consistente con el hecho que ambas especies son originadas de la misma fuente y en cantidades similares (Nelson et al. 1983). La razón experimenta un aumento que alcanza su máximo valor a las 16:00 horas, para más tarde nuevamente disminuir hacia horas de la noche (ver tabla 4.7).

Fecha	8:00	12:00	16:00	20:00
29.03.2005	1,1	1,8	2,5	1,0
03.04.2007	0,9	1,3	2,1	1,7
05.04.2005	1,1	1,3	1,6	1,3

Por otro lado, en la comuna de Las Condes se observaron algunas diferencias en la razón etilbenceno/o-xileno respecto del comportamiento descrito en Santiago Centro. Una de ellas

corresponde a lo observado a las 8:00 horas, durante los días martes 29 de marzo y 5 de abril, en donde la razón etilbenceno/o-xileno es 3 y 2 veces superior a la razón registrada en la comuna de Santiago Centro. Por el contrario, el día domingo monitoreado la razón es cercana a 1 tal como ocurre en Santiago Centro.

La diferencia existente a las 8:00 AM entre las razones determinadas en ambas comunas, evidencia que en la comuna de Las Condes se dan condiciones micrometeorológicas que permiten la persistencia de gases orgánicos reactivos. Este aire rico en carga orgánica oxidada resultaría del cambio en la dirección del viento, el cual, hasta las 9 de la mañana predomina en la dirección noreste (ver figura 4.6), lo cual imposibilita la capacidad de ventilación de la zona.

Otra rasgo característico de la comuna de Las Condes, se refiere a las altas concentraciones de óxidos de nitrógeno que la afectan. Esto resulta de relevancia, debido a la capacidad de formación heterogénea de ácido nitroso en horas de la noche atribuido a la hidrólisis de NO_2 en superficies de aerosol y material particulado. (Lammel y Cape, 1996). En este sentido, el ácido nitroso es considerado un reservorio de radical $\cdot\text{OH}$ cuyo tiempo de vida característico es menor a una hora en presencia de luz (Jenkin y Clemitshaw, 2000). Este hecho resulta

ser determinante en horas de la mañana al introducir producción del radical $\cdot\text{OH}$ mediante la fotólisis de ácido nitroso (Harris y col., 1982).



La alta presencia de NO_x disponibles para reaccionar heterogéneamente y posteriormente incrementar este lábil reservorio de radical $\cdot\text{OH}$, debe ser motivo de futuras investigaciones a objeto de explicar la alta oxidación de COV ocurrida en Las Condes a las 8:00 A.M.

Otra diferencia observada en esta comuna respecto de Santiago Centro, se refiere al máximo detectado para la razón etilbenceno/o-xileno. Es así como durante los días martes, la razón máxima para etilbenceno/o-xileno ocurrió a las 12:00 horas, a diferencia del máximo registrado en Santiago Centro que se desarrolló a las 16:00 horas (ver tabla 4.8). La explicación comúnmente aceptada se relaciona al transporte ocurrido desde el poniente de la ciudad y que alcanzaría la comuna de Las Condes en torno al medio día.

Tabla 4.8 Razón etilbenceno/o-xileno en la comuna de Las Condes				
Fecha	8:00	12:00	16:00	20:00
29.03.2005	2,9	4,2	2,6	1,1
03.04.2007	1,2	---	2,3	0,78
05.04.2005	2,0	2,6	1,6	1,7

La figura 4.7 muestra el promedio de los tres días monitoreados para las comunas de Santiago Centro y Las Condes comparado con valores de referencia registrados por CONAMA RM en una zona suburbana de las afueras de la región metropolitana entre el 31 de octubre y el 1 de noviembre de 2002 (Rappenglück, 2003). El promedio de los días monitoreados en esta localidad suburbana no supera el valor de 1. En esta figura se observan las diferencias entre las razones registradas en las comunas de Santiago Centro y Las Condes a las 8:00 y 12:00 horas. También se puede observar como en horas de la tarde la razón etilbenceno/o-xileno tiende a asemejarse.

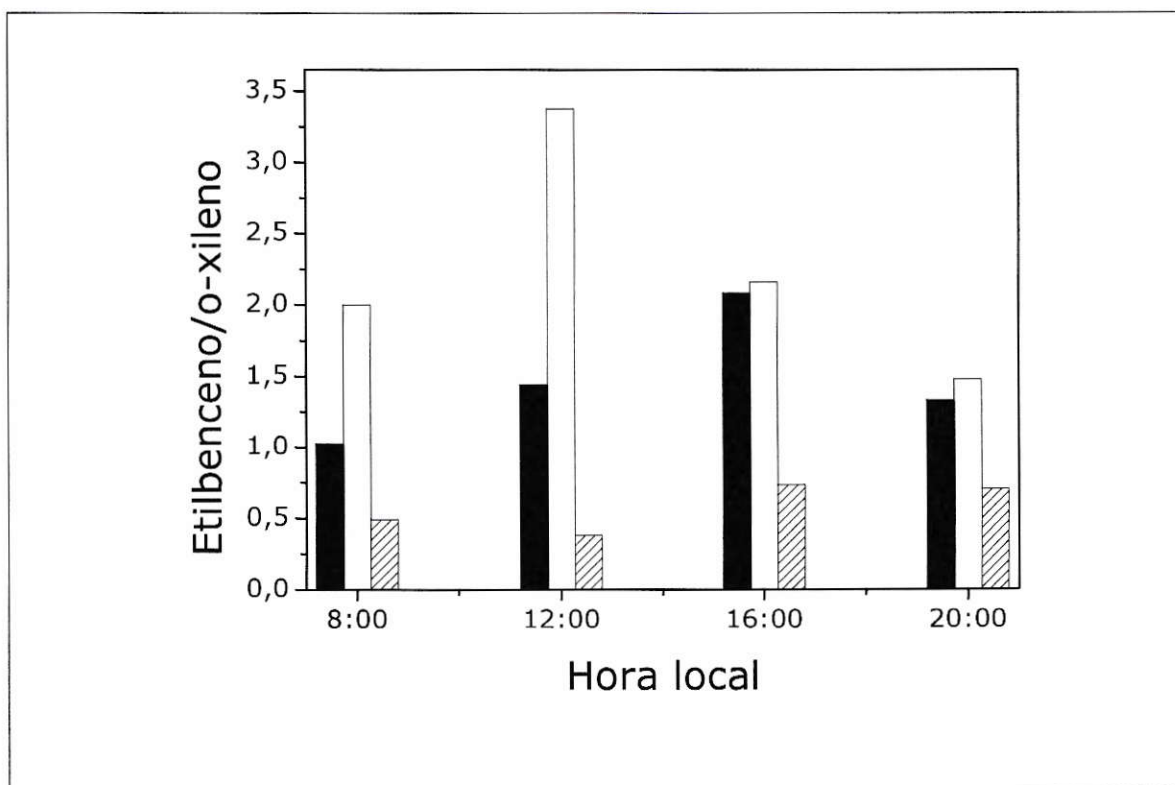


Figura 4.7 Evolución diaria de la razón etilbenceno/o-xileno en las comunas de Santiago Centro (■), Las Condes (□) y el monte (▨).

El valor máximo de la razón etilbenceno/o-xileno en la comuna de Las Condes es alcanzado en torno a las 12:00 horas, lo cual antecede al periodo de máxima producción de aerosoles orgánicos secundarios que ocurre principalmente a las 13:00 y al máximo diario de ozono que ocurre a las 14:00 horas. En este sentido, tanto la razón de GOR como la concentración de AOS y ozono indican que la comuna de Las Condes es un sitio de intensa actividad fotoquímica.

Por último, La figura 4.8 muestra los valores promedio de la razón tolueno/benceno para los tres días monitoreados.

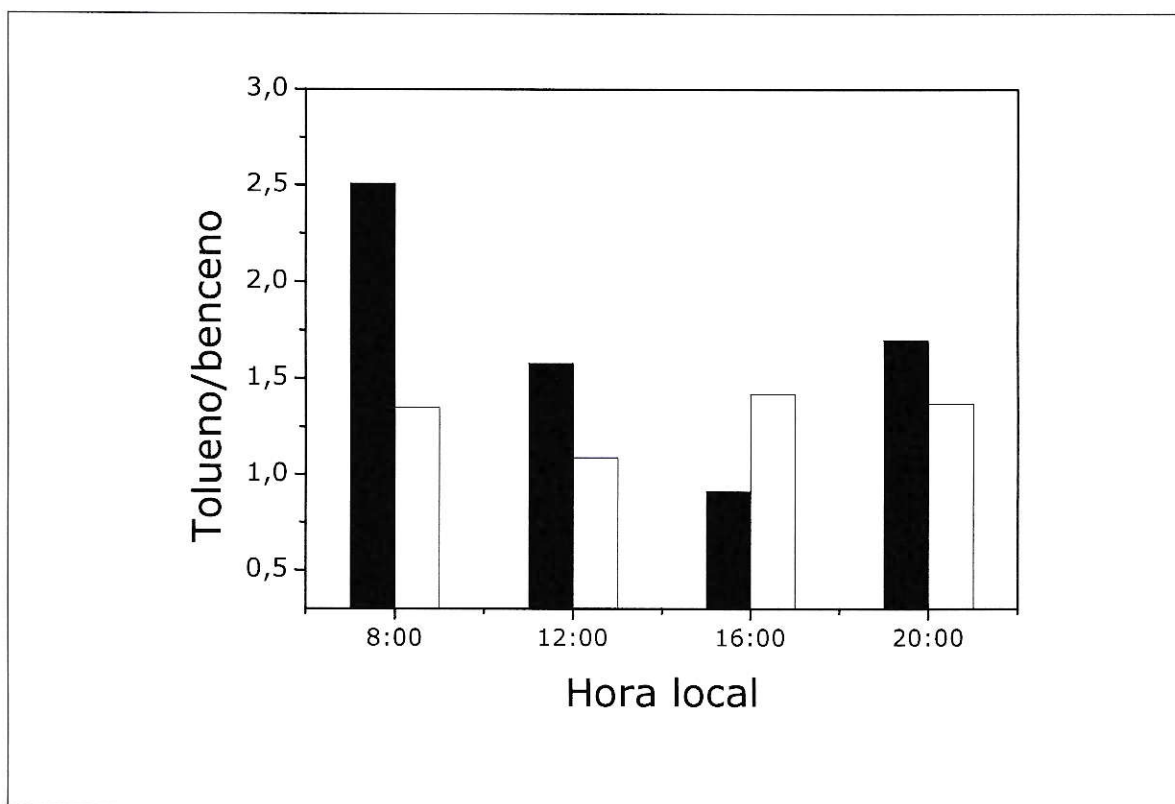


Figura 4.8 Evolución diaria de la razón tolueno/benceno en las Comunas de Santiago Centro (■) y Las Condes (□).

Bajo la consideración que la razón tolueno/benceno reportada para emisiones típicas de tráfico urbano varía entre 1,5-3,0 (Dulson, 1981) y que para perdidas evaporativas varía entre 2,7-4,0 (Moussiopoulos, 1993), el periodo del día en donde se presenta mayor actividad fotoquímica de acuerdo a la razón tolueno/benceno en Santiago Centro es a las 16:00 mientras que en la comuna de Las Condes es a las 12:00 al igual como fue establecido por la razón etilbenceno/o-xileno. En la figura 4.8 se puede observar que en la comuna de Santiago Centro, a diferencia de las 16:00 horas, el valor se encuentra dentro del rango característico de emisiones urbanas (1,5 y 3,0). Por el contrario, la comuna de Las Condes a ninguna hora del día se encuentra dentro del margen característico.

A continuación se presenta el detalle de las razones tolueno/benceno.

Tabla 4.9 Razón tolueno/benceno en la comuna de Santiago Centro				
Fecha	8:00	12:00	16:00	20:00
29.03.2005	1,7	1,2	0,61	2,2
03.04.2007	3,6	1,8	0,98	1,2
05.04.2005	2,2	1,8	1,1	1,7

Tabla 4.10 Razón tolueno/benceno en la comuna de Las Condes				
Fecha	8:00	12:00	16:00	20:00
29.03.2005	0,95	0,82	0,75	1,36
03.04.2007	1,6	---	0,76	1,29
05.04.2005	1,6	1,36	2,74	1,47

5 CONCLUSIÓN

El régimen de formación de ozono que se impone en la ciudad de Santiago a partir de las concentraciones iniciales de precursores de ozono (óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles) se encuentra limitado por COV. Bajo este régimen, la variación de óxidos de nitrógeno asociada a ciclos semanales de carácter antropogénico, modifica significativamente el sistema químico de la atmósfera local estudiada.

Descensos de la concentración de NO_x ocurridos durante los fines de semana, optimizan la formación de ozono a través del establecimiento de un régimen de producción de ozono más eficiente. La razón COV/NO_x experimenta un aumento los días domingos respecto de los días laborales de semana agrupados de lunes a jueves, lo cual se traduce finalmente en un aumento de la concentración de ozono durante el día domingo.

Dentro del periodo comprendido entre los años 1999 y 2007, se observan ciclos semanales en la variación de óxidos de nitrógeno los que alcanzan su máximo preferentemente los días jueves y viernes en tanto que su mínimo es alcanzado el día domingo. La diferencia porcentual de la concentración de óxidos de nitrógeno entre un día de semana respecto de un día domingo alcanza hasta un 221%.

El incremento de la concentración de ozono durante los fines de semana persiste a partir de la primavera de 2004. Este hecho permite afirmar que la atmósfera de Santiago experimenta el fenómeno denominado efecto de fin de semana. Atmósferas urbanas contaminadas, en donde la reducción del flujo vehicular y la actividad industrial son factores desencadenantes del incremento de ozono en días de fin de semana, tipifican un conjunto de ciudades en las que se cuenta a la ciudad de Santiago.

A pesar que el régimen de formación de ozono se encuentra limitado por COV, la atmósfera de Santiago se encuentra expuesta a altas concentraciones de especies orgánicas. Fue así como el monitoreo realizado en 2005, determinó hasta 19 ppb de tolueno, un compuesto determinante para la formación de productos de oxidación.

Respecto de la formación de aerosoles orgánicos secundarios, fue posible detectar la presencia de AOS en la comuna de Las Condes. En

esta comuna se identificó un máximo de concentración que correlaciona con la mayor formación de ozono detectada en esta zona. Indicadores de actividad fotoquímica como la razón etilbenceno/o-xileno y la razón tolueno/benceno, muestran que la comuna de Las Condes comienza la mañana con una atmósfera que contiene una carga orgánica de BTEX oxidada comparativamente con la comuna de Santiago Centro. Este hecho permite sostener que la comuna de Las Condes posee una atmósfera altamente oxidada cuya carga residual determinada por el régimen de vientos, sumado al transporte diario desde el poniente de la ciudad, explicarían porque es posible registrar en esta comuna presencia de aerosoles orgánicos secundarios.

Por otro lado, el análisis realizado con el objetivo de determinar magnitudes de la composición porcentual del material particulado fino menor a $2,5 \mu\text{m}$, muestra que el contenido de carbono en febrero de 2004 para las comunas de Las Condes, Santiago Centro y Pudahuel entre las 10:00 y las 18:00 es de un 26%, 19% y 22% respectivamente. Este porcentaje a su vez se constituye de un 80%, 85% y 86% de carbono orgánico para estas comunas respectivamente. Finalmente, la fracción orgánica se compone de un 20% de origen secundario para la comuna de Las Condes mientras que para Santiago Centro y Pudahuel los resultados fueron menores al

9%. Respecto de los resultados obtenidos en las comunas de Santiago Centro y Pudahuel, solo deben ser considerados de forma cualitativa dada la incertidumbre de la metodología aplicada.

En suma, mediante el análisis de concentración de gases y partículas registrados por la red de monitoreo de calidad de aire de Santiago, como también a través de análisis químicos que especieron compuestos orgánicos volátiles de alto potencial formador de ozono y aerosoles orgánicos secundarios, se contribuyó a la caracterización de la contaminación fotoquímica de la atmósfera de Santiago. En este sentido se probó que la reducción de NO_x en un régimen limitado por COV es la causa principal del incremento de ozono durante fines de semana y que la oxidación de COV por oxidantes fotoquímicos incrementa la producción de aerosoles orgánicos secundarios que enriquecen la fracción fina del material particulado.

5.1 Proyecciones

Los resultados obtenidos, que establecen a la atmósfera urbana de Santiago como limitada por COV, motivan la cuantificación del incremento que experimentaría la concentración ácido nítrico en días laborales respecto de días de fin de semana.

Por otro lado, debido a las altas concentraciones de óxidos de nitrógeno ocurridas en la atmósfera urbana de Santiago, resulta

fundamental cuantificar el aporte de radicales $\cdot\text{OH}$ generados a partir del ácido nitroso el cual se formaría heterogéneamente mediante la hidrólisis de NO_2 en superficies de aerosol y material particulado.

Finalmente se debe mejorar el conocimiento respecto del nivel de oxidación de la carga orgánica de la atmósfera de Santiago a través del estudio sistemático de razones de gases orgánicos reactivos (GOR).

6 BIBLIOGRAFÍA

- Alshuler, S.L., Arcado, T.D., Lawson, D.R., 1995. Weekday vs. weekend ambient ozone concentrations: discussion and hypotheses with focus on Northern California. *Journal of Air and Waste Management Association* 45, 967-972.
- Atkinson, R., 1997 a. Gas phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes. *Journal of physical and Chemical Reference Data* 26, 215-290.
- Atkinson, R., 1997 b. Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxylalkoxy radicals. *International Journal of Chemical Kinetics* 29, 99-111.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., Carter, W.P.L., 1984. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical reviews* 84, 437-470.
- Atkinson-Palombo, C., Miller, Balling Jr R. 2006. Quantifying the ozone "weekend effect" at various locations in Phoenix, Arizona. *Atmospheric Environment* 40, 7644-7658.
- Bidleman, T. F., 1988. Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.
- Blacet, F, E., 1952. Photochemistry in the lower atmosphere. *Indust. Eng. Chem.* 44, 1339.
- Blake, D.R., Rowland, F.S., 1995. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science* 269, 953-956.
- Blake, D.R., Rowland, F.S., 1996. Hydrocarbon precursors of ozone in Mexico City, Santiago, and Tel Aviv. *Proc. XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L`Aquila Italy*, 46.
- Blanchard, C. L., Tanenbaum, S., 2006. Weekday/weekend differences in ambient air pollutant concentrations in Atlanta and the southeastern United States. *Air & Waste Management Association* 56, 271-284
- Blanchard, C.L., Farley, D., 2001. Spatial mapping of COV and NOx-limitation of ozone formation in central California. *Atmospheric Environment* 35, 3861-3873.

Blanchard, C.L., Lurmann, F.W., Roth, P.M., Jeffries, H.E., Korc, M., 1999. The use of ambient data to corroborate analyses of ozone strategies. *Atmospheric Environment* 33, 369-381.

Bowman, F. M., Odum, J. R., Seinfeld, J. H., Y Pandis, S. N., 1997. Mathematical model for the gas particle partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 3921-3931.

Cardelino, C.A., Chameides, W.L., 1995. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere. *Journal of Air and Waste Management Association* 45, 161-180.

Carter, W.P.L., 1994. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of Air and Waste Management Association* 44, 881-899.

Carter, W.P.L., Pierce J. A., Luo, D., Malkina, I. L., 1995. Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 29, 2499-2511.

CENMA, 1998. Subprograma emisiones biogénicas, informe final para la región R.M.

CENMA, 1999. Estudio piloto de fotoquímica, informe final para la región R.M.

CENMA, 2002. Sistema de cálculo de emisiones de fuentes móviles en ruta y fuera de ruta.

CENMA/CONAMA, 1999 a. Implementación y validación de métodos analíticos en CENMA. Informe final.

CENMA/CONAMA, 1999 b. Ejercicio de intercomparación de contaminantes atmosféricos.

Chameides, W. L., Fehsenfeld F., Rodgers, M. O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D. R., Rasmussen, R. A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P., Wang, T., 1992. Ozone precursor relationships in the ambient air. *J. Geophys. Res* 97, 6037-6055.

Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., Kiang, C. S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science*, 241, 1473-1474.

Chan, T.Y., Chock, D.P., Nance, B.I., Winkler, S.L., 1997. A photochemical extent parameter to aid ozone air quality management. *Atmospheric Environment* 31, 2787-2794.

Chan, T.Y., Suzio, M.J., 1995. Assessing ozone-precursor relationships based on a smog production model and ambient data. *Journal of Air and Waste Management Association* 45, 20-28.

Chen, T.Y., Lopez, J., Blake, D. R., Rowland, F. S., 1996. Source assessment of urban VOC:LPG leakage versus traffic, results from june 1996 Santiago urban study, abstract for the seminar "Contaminación en Santiago y el mundo".

Chow, J.C., 2003. Introduction to special topic: weekend and weekday differences in ozone levels. *Journal of the Air and Waste Management Association* 53, 771.

- Cleveland, W.S., Graedel, T.E., Kleiner, B., Warner, K.L., 1974. Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. *Science* 186, 1037–1038.
- CONAMA RM (1996): "Antecedentes para la Declaración de Zona Saturada de la Región Metropolitana", CONAMA-Región Metropolitana, Santiago, Chile
- Dodge, M.C., 1977. Convined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationships. Environmental Protection Agency, Research Triangle Par, NC, EPA-600/3-77-001b, 881-889.
- Eatough, D.J., Long, R.W., Monday, W.K., Eatough, N.L., 2003. Semi-volatile secondary aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge. *Atmospheric Environment* 37, 1277-1292.
- Elkus, B., Wilson, K.R., 1977. Photochemical air pollution: weekend weekday differences. *Atmospheric Environment* 11, 509–515.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 2289-2296.
- Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of higher alkenes: 1-octene and 1-decene. *Atmospheric Environment* 31, 1953-1964.
- Fujita, E.M., Stockwell, W., Keislar, R.E., Campbell, D.E., Roberts, P.T., Funk, T.H., Macdonald, C.P., Main, H.H., and Chinkin, L.R., 2000. Weekend/Weeday Ozone Observations in the South Coast Air Basin: Retropective Analysis of Ambient and Emissions Data and Refinement of Hypotheses, Volume I-Executive Summary. Final report prepared by the Resaerch Institute, Reno, NV and Sonoma Technology, Petaluma, CA for the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- Fujita, E. M., Campbell, D.E., Stockwell, W., Keislar, R.E., Zielinska, B., Sagebiel, J.C., Goliff, W., Keith, M., Bowen, J. L., 2002. Weekend/Weekday ozone observations in the south coast air basin: Vol. II – analysis of air quality data. Final report.
- Gramsch, E., Cereceda-Balic, F., Oyola, P., Von Baer, D. 2006. Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM10 and Ozone data. *Atmospheric Environment* 40, 5464–5475
- Greiner, N. R., 1967. *J. Chem. Phys* 46, 3389.
- Harley, R. A., Y Cass, G. R., 1995. Modeling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds. *Atmospheric environment* 29, 905-922.
- Harris, G., Carter, W., Winer, A., Pitts, Jr. J., Platt, U., Perner, D., 1982. Observation of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships. *Environmental science and technology* 16, 414-419.
- Heicklen, J., Westberg, K., Cohen, N. 1969. The conversion of NO to NO₂ in polluted atmospheres. Symp. Chem. Reactions in urban atmospheres, GM Research Laboratories, Warren MI.

- Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Formation of organic aerosols from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26, 189-222.
- IPCC, 1995. *Climate change 1994 – reactive forcing and climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emissions scenarios*. Cambridge University press, Cambridge UK.
- Jenkin, M.A., Clemitshaw, K.C., 2000. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 2499-2527.
- Jin, S., Demerjian, K., 1993. A photochemical box model for urban air quality study. *Atmospheric Environment* 4, 371-387.
- Kabouras, I.G., Koutrakis, P., Cereceda-Balic, F., Oyola, P., 2001. Source apportionment of PM10 and PM2.5 in five Chilean cities using factor analysis. *Journal of the Air & Waste Management Association* 51, 451-464.
- Lammel, G., Cape, J. N., 1996. Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chemical Society Reviews*, 361-369.
- Leach, K. B., Kamens, R. M., Strommen, R. M., Jang, M., 1999. Partitioning of semivolatil organic compounds in the presence of a secondary organic aerosol in a controlled atmosphere. *J. Atmos. Chem.* 33, 241-264.
- Lebron, F., 1975. A comparison of weekend-weekday ozone and hydrocarbon concentration in Baltimore-Washington metropolitan area. *Atmospheric Environment* 9, 861-863.
- Leighton, P.A. 1961. *Photochemistry of air pollution*. Academic Press, New York.
- Long, R.W., Smith, R., Smith, S., Eatough, N.L., Mangelson, N.F., Eatough, D.J., Pope., III, C.A., Wilson, W.E., 2002. Sources of the particulate material along the Wasatch Front. *Energy and Fuels* 16, 282-293.
- Lurmann, F. W., Wexler, A. S., Pandis, S. N., Musarra, S., Kumar, N., Y Seinfeld, J. H., 1997. Modelling urban and regional aerosols, II, application to California's south cost air basin. *Atmospheric Environment* 31. 2695-2715.
- Meier, R. R., Anderson, G. P., Cantrell, C. A., Hall, L. A., Lean, J., Minschwaner, K., Shetter, R. E., Shettle, E. P., Stamnes, K., 1997 Actinic radiation in the terrestrial atmosphere. *Journal of Atmospheric Solar Terrestrial Physics* 59 (17), 2111-2157.
- Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H.W., Volz-Thomas, A., 1993. Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland. *Journal of Atmospheric Chemistry* 16, 313-335.
- Monod, A., Sive, B. C., Avino, P., Chen, T., Blake, D. R., Rowland, F. S., 2001. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus of correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment* 35, 135-1490.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology* 30, 2580-2585.

- Odum, J.R., Jungkamp, T. W. P., Griffin, R. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J.H., 1997 a. The atmospheric aerosol formation potential of whole gasoline vapor. *Science* 274, 96-99.
- Odum, J.R., Jungkamp, T. W. P., Griffin, Forstner, J. H. L., R. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J.H., 1997 b. Aromatics reformulated gasoline and atmospheric organic aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1890-1897.
- Palen, E.J., Allen, D.T., Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., 1992 a. Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photo-oxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment* 26A, 1239-1251.
- Palen, E.J., Allen, D.T., Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., 1992 b. Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photooxidation of 1-octeno. *Atmospheric Environment* 27A, 1471-1477.
- Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., 1991. Aerosol formation in photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment* 25A, 997-1008.
- Pankow, J.F., 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283.
- Pont, V., Fontan, J., 2001. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France. *Atmospheric Environment* 35, 1527-1535.
- PPDA, 1997. Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana.
- Préndez, M., Ortiz, J., 1989. Atmospheric Pollution by Fractionated Particulate Matter of Santiago, Chile. *Man & his Ecosystem*, Amsterdam.
- Rappenglück, B., 2003. Informe apoyo al desarrollo de un modelo fotoquímico para la región metropolitana, campaña de monitoreo de calidad química del aire en la región metropolitana.
- Rappenglück, B., Oyola, P., Olaeta, I., Fabian, Peter., 2000. The evolution of photochemical smog in the metropolitan area of Santiago de Chile. *Appl. Meteor.* 39, 275-290.
- Rappenglück, B., Schmitz, R., Bauerfeind, M., Cereceda-Balic, F., Von-Baer, D., Jorquera, H., Silva, Y., Oyola, P., 2005. An urban photochemistry study in Santiago de Chile. *Atmos. Environ.* 39, 2913-2931.
- Rivett, A.C., Martin, D., Gray, D.J., Price, C.S., Nickless, G., Simmonds P.G., 2003. The role of volatile organic compounds in the polluted urban atmosphere of Bristol, UK. *Atmospheric chemistry and Physics Discussions.* 3, 769-796.
- Romero, H., Ihl, M., Rivera, A., Zalazar, P. y Azocar, P., 1999. Rapad urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile., *Atmos. Environ.* 33, 4039-4047.
- Romo-Kröger, C.M, 1990. Elemental analysis of airborne particulates in Chile. *Envir. Pollut.* 68, 161-170.
- Rubio, M., Oyola, P., Gramsch, E., Lissi, E., Pizarro, J., Villena, G., 2004. Ozone and peroxyacetylnitrate in downtown Santiago, Chile. *Atmos. Environ.* 38, 4931-4939

- Rutllan, J. 1973. Factores meteorológicos en la contaminación atmosférica de Santiago, resultados de mediciones 1971-1972. Publicación 164, Departamento de Geofísica, Universidad de Chile.
- Sandoval, H., Toro, P., 1990. Distribución espacial de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire de Santiago de Chile. XIX Congreso Latinoamericano de Química. Libro de resúmenes P 1222.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Y Cass, G. R., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracer. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.
- Schauer, J. J., Y Cass, G. R., 2000. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol* 34, 1821-1832.
- Schell, B., Ackermann, I., Hass, H., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 106, No. D22, 28275-28293.
- Shengxin, J., Demerjian, K., 1993. A photochemical box model for urban air quality study. *Atmospheric Environment*. 27B, 371-387.
- Sillman, S., 1995. The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicator for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations. *Journal of Geophysical Research* 100(D7), 14175-14188.
- Stedman, D.H., Morris, E.D., Daby, E.E., Niki, H., Wienstock, B. 1970. The role of OH radicals in photochemical smog reaction. 160th National Meeting of American Chemical Society, Chicago, IL.
- Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S, Xiaoyan, T. 1990. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research*. 95, 16343-16367.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S. N., 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.* 33, 4849-4863.
- Trainer, M., Parrish, D.D., Buhr, M.P., Norton, R.B., Fehsenfeld, F.D., Anlauf, K.G., Bottenheim, J.W., Tang, Y.Z., Wiebe, H.A., Roberts, J.M., Tanner, R.L., Newman, L., Bowersox, V.C., Meagher, J.F., Olszyna, K.J., Rodgers, M.O., Wang, T., Berresheim, H., Demerjian, K.L., Roychowdhury, 1993. Correlation of ozone with NO_y in photochemical aged air. *Journal of Geophysical Research* 98, 2917-2926.
- Trier, A., Silva, C. 1987. Inhalable urban atmospheric particulate matter in a semi-arid climate. *Atmospheric Environment* 21, 977-983.
- Trier, A. 1997. Submicron particles in an urban atmosphere: a study of optical size distributions-I. *Atmospheric Environment* 31, 909-914.
- Turpin, B., Huntzicker, J., 1991. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmos. Environ., Part A*, 25 207-215.

Turpin, B., Huntzicker, J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol during SCAQS. *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544.

Wang, S.-C., Paulson, S.E., Grosjean, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1992. Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO_x system-1. Outdoor smog chamber studies of C7- and C8-hydrocarbons. *Atmospheric Environment*. 26A, 403-420.

Zhang, S.H., Shaw, M., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., 1992. Photochemical aerosol formation from α -pinene and β -pinene. *Journal Geophysical research*. 97, 20717-20729

**ANEXO I: Concentraciones de ozono y óxidos de
nitrógeno**

Tabla1. Concentración media (ppb) de ozono en la estación de La Florida entre las 9:00-17:00 hrs.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	37	42,2	42,8	41,5	42,8	43,9	44,1
t_c	3,952	1,019	0,699	1,414	0,642	0,102	---
01.09.00 – 30.04.01	47	49	49,6	54,2	56,2	54,1	56,2
t_c	5,105	3,626	3,444	1,017	0,000	1,048	---
01.09.01 – 30.04.02	40,2	42,7	39,6	37,4	41,9	42,5	42,5
t_c	1,344	0,117	1,659	3,034	0,345	0,000	---
01.09.02 – 30.04.03	42,8	41,1	39,8	46,1	41,9	44,3	47,3
t_c	2,542	3,584	4,147	0,645	3,080	1,635	---
01.09.03 – 30.04.04	35,3	35,8	37,3	37,9	35,2	41,6	40,5
t_c	2,412	2,045	1,425	1,123	2,658	0,493	---
01.09.04 – 30.04.05	35,6	36,2	39,6	36,6	37,5	40,7	44,4
t_c	4,855	4,460	2,550	4,196	3,753	1,942	---
01.09.04 – 30.04.06	38,3	36,6	37	38,8	39,6	44,6	45,4
t_c	4,219	5,275	4,887	3,550	3,113	0,465	---
01.09.06 – 30.04.07	34,6	37,8	39,5	37,8	41,7	44,3	46,5
t_c	7,447	5,134	4,094	4,992	2,619	1,250	---

Tabla 2. Concentración media (ppb) de ozono en la estación de Las Condes entre las 9:00-17:00 Hrs.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	50,6	51,5	55,3	53,1	53,9	52,7	54,8
t_c	1,682	1,283	0,202	0,705	0,344	0,866	---
01.09.00 – 30.04.01	49,3	48,5	50,4	55	58,5	54,7	58,7
t_c	3,969	3,943	3,369	1,451	0,077	1,550	---
01.09.01 – 30.04.02	49,7	52,2	53,9	44,8	49,3	50,4	51
t_c	0,550	0,498	1,117	2,579	0,678	0,238	---
01.09.02 – 30.04.03	55,8	55,6	52,1	61,4	55,7	59,6	65,3
t_c	3,304	3,127	4,129	1,180	3,170	1,742	---
01.09.03 – 30.04.04	42,3	49,9	48,8	46,8	50,3	53,9	52,9
t_c	3,660	0,941	1,327	1,990	0,870	0,338	---
01.09.04 – 30.04.05	42,1	40,5	44,3	44,6	44,2	45,7	49,5
t_c	3,244	3,880	2,185	1,976	2,199	1,569	---
01.09.04 – 30.04.06	42,5	44,7	41,7	40,8	44,2	49,8	52
t_c	4,514	2,688	4,508	4,675	3,309	0,937	---
01.09.06 – 30.04.07	37,3	42,1	45,8	41,8	44,9	52,1	54,3
t_c	6,920	4,774	2,946	4,476	3,333	0,834	---

Tabla 3. Concentración media (ppb) de ozono en la estación de Pudahuel entre las 9:00-17:00 Hrs.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	38,2	40,1	42,4	38,6	40,4	40,8	42,2
t_c	3,141	1,592	0,148	2,628	1,283	1,047	---
01.09.00 – 30.04.01	34,8	35,4	36,1	38,2	40	39,4	39,3
t_c	3,562	2,797	2,474	0,821	0,499	0,073	---
01.09.01 – 30.04.02	39,7	41,1	39,7	40,4	41,8	43,3	42,2
t_c	2,090	0,942	2,099	1,472	0,318	0,856	---
01.09.02 – 30.04.03	32,8	30,4	32,7	35,4	32,9	35,2	37
t_c	3,096	5,000	3,015	1,085	3,041	1,222	---
01.09.03 – 30.04.04	35	35,9	36,2	37,5	36,5	39,6	39,2
t_c	2,412	1,869	1,634	0,916	1,564	0,230	---
01.09.04 – 30.04.05	31,7	33,4	34,7	33,2	35,3	36,3	38,6
t_c	5,148	3,618	2,665	3,768	2,242	1,521	---
01.09.04 – 30.04.06	33,6	32,2	33,3	35,5	33,8	39,4	38,8
t_c	3,131	4,834	3,947	1,992	3,726	0,395	---
01.09.06 – 30.04.07	30,1	32,6	34,8	33,4	37	38,4	38,9
t_c	6,512	4,756	2,888	3,773	1,287	0,344	---

Tabla 4. Concentración media (ppb) de ozono en la estación de Cerrillos entre las 9:00-17:00 Hrs.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	36,3	35,4	40,9	41	38	40,3	41,2
t_c	2,804	3,392	0,167	0,103	1,612	0,476	---
01.09.00 – 30.04.01	30,9	30,9	32,8	36,3	37	36,7	36,1
t_c	3,609	3,621	2,278	0,130	0,563	0,401	---
01.09.01 – 30.04.02	37,6	38,8	36,4	36,5	39,2	41,1	38,9
t_c	0,962	0,074	1,848	1,757	0,207	1,500	---
01.09.02 – 30.04.03	42,1	40,6	39,8	43,9	42,1	42,6	46,1
t_c	2,676	3,848	4,193	1,412	2,731	2,250	---
01.09.03 – 30.04.04	35,1	35,1	36	36,5	35,4	40,3	38,8
t_c	2,062	1,999	1,444	1,204	1,986	0,820	---
01.09.04 – 30.04.05	31,4	31,2	33,2	31,9	33,1	35,7	38,4
t_c	4,650	4,710	3,253	4,221	3,378	1,650	---
01.09.04 – 30.04.06	31,3	34	33,6	36,7	35,8	38,5	36,2
t_c	3,339	1,191	1,845	0,284	0,286	1,546	---
01.09.06 – 30.04.07	30,5	33,2	35,3	34,5	37,2	37,7	40,4
t_c	7,443	5,124	3,376	3,759	1,929	1,779	---

Tabla 5. Concentración media (ppb) de NOx en la estación de Las Condes 9:00-17:00 Hrs.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	46,8	59,2	58,3	72,3	72,6	45,5	29,6
% Diferencia	58	100	97	144	145	54	---
01.09.00 – 30.04.01	30,7	36,5	37,4	37,3	39,2	28,7	16,2
% Diferencia	90	125	131	130	142	77	---
01.09.01 – 30.04.02	37,9	38,4	39,2	41,7	36,4	31,7	20,2
% Diferencia	88	90	94	106	80	57	---
01.09.02 – 30.04.03	41,6	43,2	40,8	38,7	42,2	35,8	20,4
% Diferencia	104	112	100	90	107	75	---
01.09.03 – 30.04.04	38,9	42,4	37,0	43,8	39,9	29,3	17,8
% Diferencia	119	138	108	146	124	65	---
01.09.04 – 30.04.05	32,0	36,3	39,2	40,8	37,0	26,8	16,4
% Diferencia	95	121	139	149	126	63	---
01.09.05 – 30.04.06	37,0	39,6	38,4	37,3	39,2	28,2	16,5
% Diferencia	124	140	133	126	138	71	---
01.09.06 – 30.04.07	33,0	34,3	33,4	36,4	39,0	27,2	13,5
% Diferencia	144	154	147	170	189	101	---

Tabla 6. Concentración media (ppb) de NOx en la estación de Pudahuel 9:00-17:00 Hrs.

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	14,4	20,1	21,3	23,8	25,0	19,1	14,6
% Diferencia	1	38	46	63	71	31	---
01.09.00 – 30.04.01	20,2	24,1	24,1	28,5	26,5	18,8	14,9
% Diferencia	36	62	62	91	78	26	---
01.09.01 – 30.04.02	20,0	22,2	19,7	20,3	26,1	21,0	15,0
% Diferencia	33	48	31	35	74	40	---
01.09.02 – 30.04.03	22,0	20,5	19,9	20,5	21,3	22,6	14,6
% Diferencia	51	40	36	40	46	55	---
01.09.03 – 30.04.04	25,6	29,7	24,0	27,6	33,3	23,3	15,1
% Diferencia	70	97	59	83	121	54	---
01.09.04 – 30.04.05	21,5	23,4	21,0	29,0	22,6	22,4	14,3
% Diferencia	50	64	47	103	58	57	---
01.09.05 – 30.04.06	24,5	27,6	24,5	21,5	21,2	22,4	16,8
% Diferencia	46	64	46	28	26	33	---
01.09.06 – 30.04.07	19,7	19,7	23,8	27,4	20,7	17,9	9,8
% Diferencia	101	101	143	180	111	83	---

Tabla 7. Concentración media (ppb) de NOx en la estación de Cerrillos 9:00-17:00 Hrs.							
	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	sábado	Domingo
01.09.99 – 30.04.00	19,0	22,4	23,1	30,7	34,4	28,7	14,7
% Diferencia	29	52	57	109	134	95	---
01.09.00 – 30.04.01	23,4	21,8	26,8	34,4	31,3	21,7	17,3
% Diferencia	35	26	55	99	81	25	---
01.09.01 – 30.04.02	24,5	27,0	22,6	22,6	32,1	23,7	13,3
% Diferencia	84	103	70	70	141	78	---
01.09.02 – 30.04.03	35,0	24,5	27,8	31,5	24,5	28,4	21,2
% Diferencia	65	16	31	49	16	34	---
01.09.03 – 30.04.04	33,1	36,9	34,7	40,0	38,4	36,2	19,2
% Diferencia	72	92	81	108	100	89	---
01.09.04 – 30.04.05	26,8	33,6	31,5	36,0	44,2	30,9	16,2
% Diferencia	65	107	94	122	173	91	---
01.09.05 – 30.04.06	30,9	30,8	31,1	26,3	30,2	27,8	18,2
% Diferencia	70	69	71	45	66	53	---
01.09.06 – 30.04.07	21,6	20,6	27,1	35,3	28,1	22,2	11,0
% Diferencia	96	87	146	221	155	102	---

ANEXO II: Concentraciones de compuestos orgánicos volátiles

ppb C	8:00	10:00	12:00	14:00	16:00	20:00
Etano	1,02 ¹	2,71	---	1,4	---	1,07
Eteno	1,84 ¹	6,96	---	1,29	---	3,53
Propano	1,24 ¹	37,14	---	2,36	---	4,63
Propeno	0,534 ¹	1,94	---	0,252	---	1,16
Etino	2,30 ¹	9,58	---	0,973	---	1,54
Butano	2,02 ¹	5,76	---	1,37	---	2,22
Propino	ND ¹	0,182	---	ND	---	0,327
Formaldehído	---	---	ND	---	1,03	---
Acetaldehído	---	---	ND	---	1,06	---
Propionaldehído	---	---	ND	---	ND	---
Crotonaldehído	---	---	0,49	---	ND	---
Butiraldehído	---	---	4,77	---	ND	---
Benzaldehído	---	---	2,06	---	ND	---
Benceno	3,79	---	2,83	---	3,69	8,57
Etilbenceno	3,59	---	2,29	---	2,35	9,74
Tolueno	6,57	---	3,3	---	2,25	18,7
o-Xileno	3,24	---	1,31	---	0,931	10,2
m,p-Xilenos	3,48	---	1,50	---	1,05	0,104

¹: El canister presentó inadecuada presión de vacío.

ppb C	8:00	12:00	13:00	14:00	16:00	20:00
Etano	1,57	1,94	---	1,93	---	2,56
Eteno	4,5	3,71	---	3,87	---	7,66
Propano	10,3	13,19	---	12,15	---	18,04
Propeno	1,4	0,863	---	0,659	---	2
Etino	2,26	3,75	---	4,15	---	8,4
Butano	3,66	3,34	---	3,66	---	15,26
Propino	0,61	0,219	---	ND	---	0,414
Formaldehído	---	1,99	2,88	---	0,72	---
Acetaldehído	---	1,6	1,34	---	1,36	---
Propionaldehído	---	ND	ND	---	0,004	---
Crotonaldehído	---	ND	ND	---	ND	---
Butiraldehído	---	ND	ND	---	ND	---
Benzaldehído	---	ND	ND	---	ND	---
Benceno	3,41	9,12	---	---	2,62	2,61
Etilbenceno	3,53	9,48	---	---	2,34	2,41
Tolueno	3,24	7,44	---	---	1,97	3,54
o-Xileno	1,24	2,28	---	---	0,895	2,14
m,p-Xilenos	1,39	2,58	---	---	0,976	2,38

Tabla 3. Concentración de COV en la comuna de Santiago Centro, 03.04.2005.

ppb C	8:00	10:00	12:00	14:00	16:00	20:00
Etano	3,21	0,878	---	0,584	---	0,869
Eteno	5,47	1,39	---	0,668	---	1,33
Propano	9,48	1,17	---	2,067	---	3,75
Propeno	1,86	0,27	---	0,165	---	0,398
Etino	2,12	0,651	---	0,485	---	0,939
Butano	4,02	1,18	---	0,31	---	1,04
Propino	0,58	ND	---	ND	---	ND
Formaldehído	---	---	4,73	---	2,16	---
Acetaldehído	---	---	4,03	---	1,05	---
Propionaldehído	---	---	ND	---	ND	---
Crotonaldehído	---	---	0,49	---	ND	---
Butiraldehído	---	---	ND	---	ND	---
Benzaldehído	---	---	ND	---	ND	---
Benceno	1,08	---	0,613	---	3,66	3,02
Etilbenceno	1,62	---	0,525	---	2,93	2,59
Tolueno	3,85	---	1,09	---	3,57	3,65
o-Xileno	2,10	---	0,413	---	1,41	1,5
m,p-Xilenos	2,49	---	0,493	---	1,64	1,73

Tabla 4. Concentración de COV en la comuna de Las Condes, 03.04.2005

ppb C	8:00	12:00	13:00	14:00	16:00	17:10	20:00
Etano	0,91	0,646	---	0,693	---	---	0,693
Eteno	1,48	0,964	---	1,04	---	---	1,04
Propano	9,37	4	---	3,84	---	---	17,61
Propeno	0,32	0,184	---	0,254	---	---	1,01
Etino	0,85	1,36	---	1,24	---	---	2,72
Butano	1,15	1,14	---	1,15	---	---	1,72
Propino	ND	ND	---	ND	---	---	0,269
Formaldehído	---	0,95	0,12	---	ND	---	---
Acetaldehído	---	0,22	0,31	---	ND	---	---
Propionaldehído	---	ND	ND	---	ND	---	---
Crotonaldehído	---	ND	ND	---	ND	---	---
Butiraldehído	---	ND	ND	---	ND	---	---
Benzaldehído	---	ND	ND	---	ND	---	---
Benceno	1,16	---	---	---	---	1,48	1,14
Etilbenceno	0,953	---	---	---	---	1,07	0,935
Tolueno	1,8	---	---	---	---	1,12	1,47
o-Xileno	0,79	---	---	---	---	0,467	0,583
m,p-Xilenos	0,716	---	---	---	---	0,515	0,678

Tabla 5. Concentración de COV en la comuna de Santiago Centro, 05.04.2005.

ppb C	8:00	10:00	12:00	14:00	16:00	20:00
Etano	4,23	1,91	---	0,601	---	1,19
Eteno	8,36	4,57	---	0,447	---	2,42
Propano	5,52	21,05	---	2,26	---	11,26
Propeno	2,84	1,25	---	ND	---	0,797
Etino	9,84	6,59	---	0,553	---	3,36
Butano	6,82	ND	---	0,451	---	1,81
Propino	0,2	0,2	---	ND	---	0,27
Formaldehído	---	---	ND	---	1,12	---
Acetaldehído	---	---	0,33	---	0,94	---
Propionaldehído	---	---	ND	---	ND	---
Crotonaldehído	---	---	ND	---	ND	---
Butiraldehído	---	---	4,35	---	ND	---
Benzaldehído	---	---	ND	---	ND	---
Benceno	2,16	---	1,17	---	0,988	1,41
Etilbenceno	2,22	---	1,24	---	0,78	1,25
Tolueno	4,81	---	2,09	---	1,13	2,41
o-Xileno	2,05	---	0,959	---	0,476	0,961
m,p-Xilenos	2,25	---	1,12	---	0,507	1,09

Tabla 6. Concentración de COV en la comuna de Las Condes, 05.04.2005

ppb C	8:00	12:00	13:00	14:00	16:00	20:00
Etano	2,01	1,15	---	1,58	---	1,38
Eteno	4,70	2,23	---	1,64	---	3,18
Propano	15,27	5,50	---	14,31	---	12,39
Propeno	1,39	0,55	---	0,21	---	1,02
Etino	3,59	1,75	---	3,00	---	2,07
Butano	3,65	1,63	---	1,98	---	2,13
Propino	ND	ND	---	ND	---	0,24
Formaldehído	---	ND	0,85	---	ND	---
Acetaldehído	---	0,59	0,43	---	ND	---
Propionaldehído	---	ND	ND	---	ND	---
Crotonaldehído	---	ND	ND	---	ND	---
Butiraldehído	---	ND	ND	---	ND	---
Benzaldehído	---	ND	ND	---	9,65	---
Benceno	2,24	1,66	---	---	0,83	1,75
Etilbenceno	2,98	2,17	---	---	1,19	1,58
Tolueno	3,47	2,25	---	---	2,28	2,57
o-Xileno	1,53	0,83	---	---	0,76	0,92
m,p-Xilenos	1,76	0,95	---	---	0,95	1,06

**ANEXO III: Perfil diario de aerosoles orgánicos primarios
y secundarios**

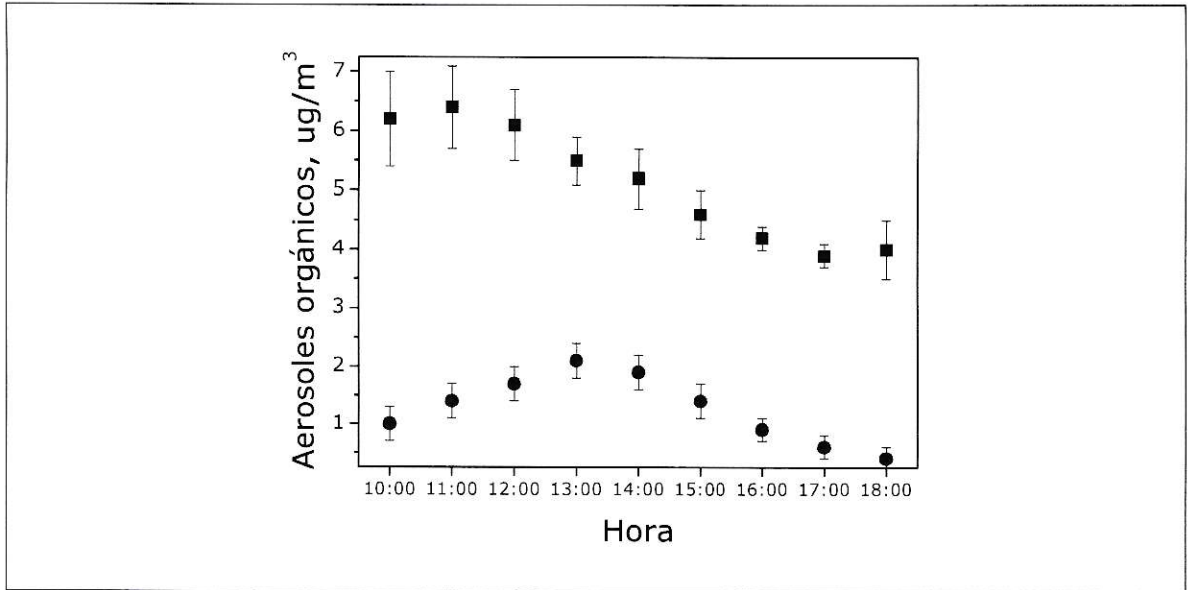


Gráfico 1. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Las Condes, febrero de 2004. ■: AOP, ●:AOS.

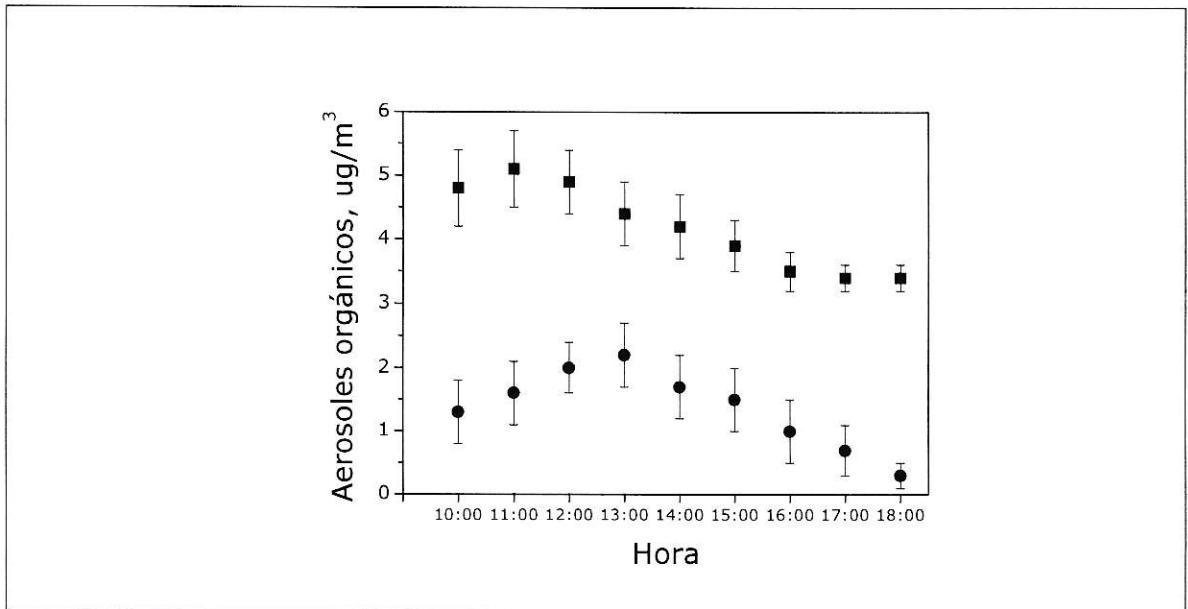


Gráfico 2. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Las Condes, octubre de 2004. ■: AOP, ●:AOS.

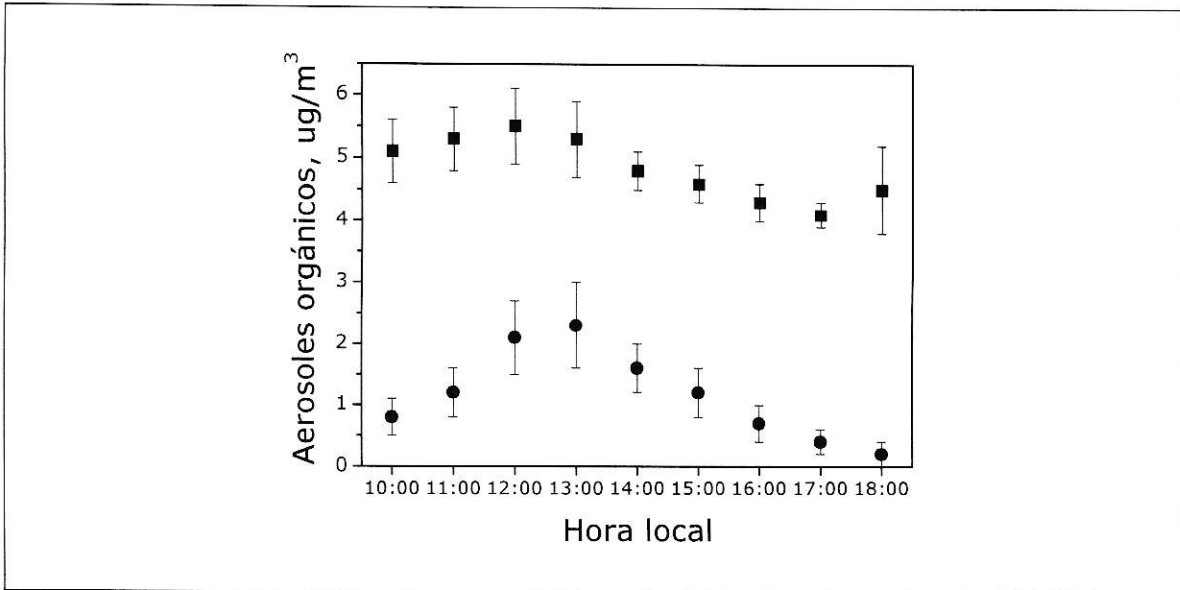


Gráfico 3. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Las Condes, noviembre de 2004. ■: AOP, •:AOS.

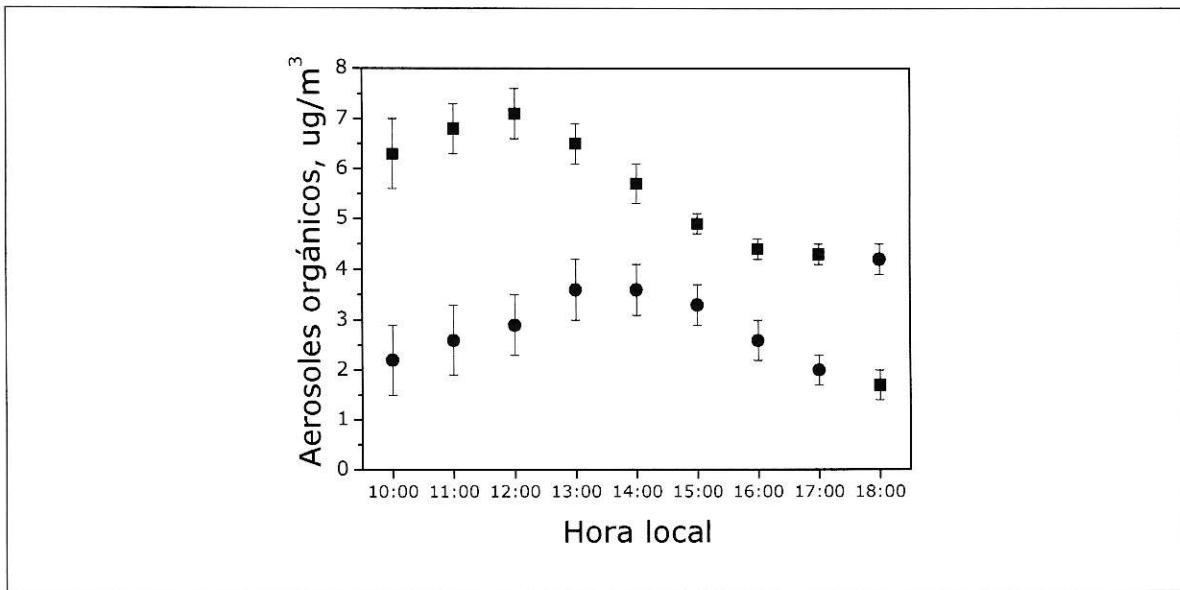


Gráfico 4. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Las Condes, febrero de 2005. ■: AOP, •:AOS.

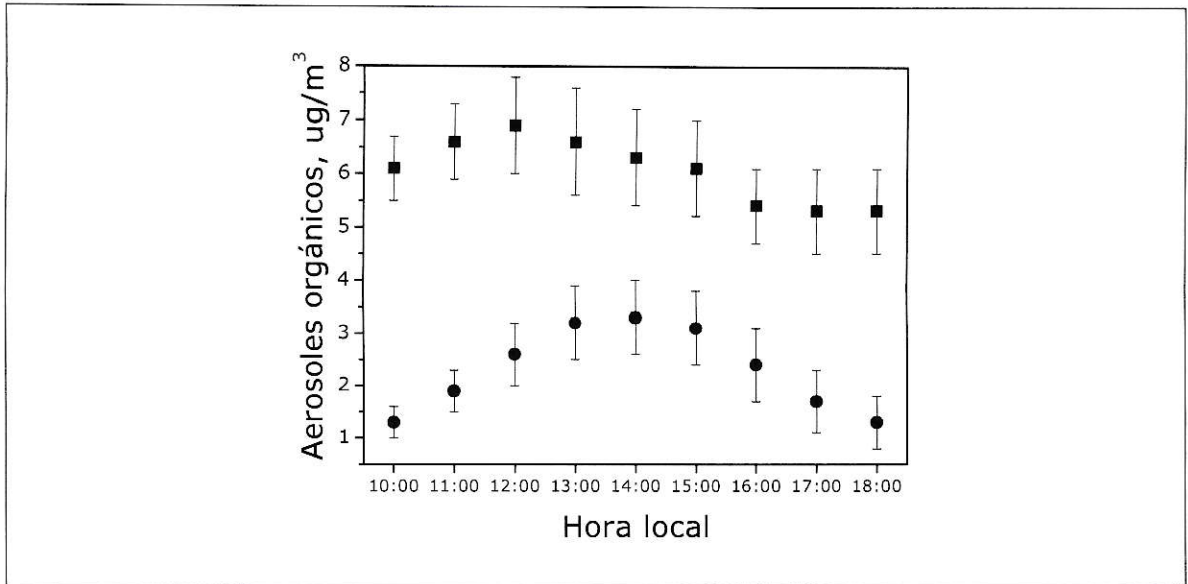


Gráfico 5. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Las Condes, marzo de 2005. ■: AOP, •: AOS.

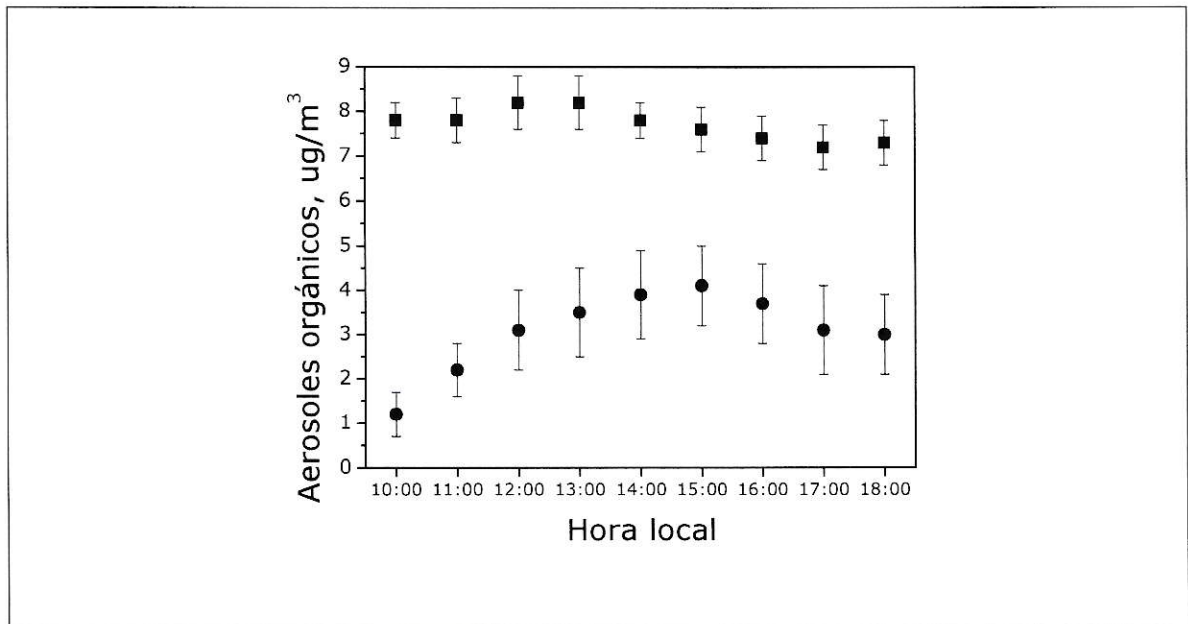


Gráfico 6. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Las Condes, abril de 2005. ■: AOP, •: AOS.

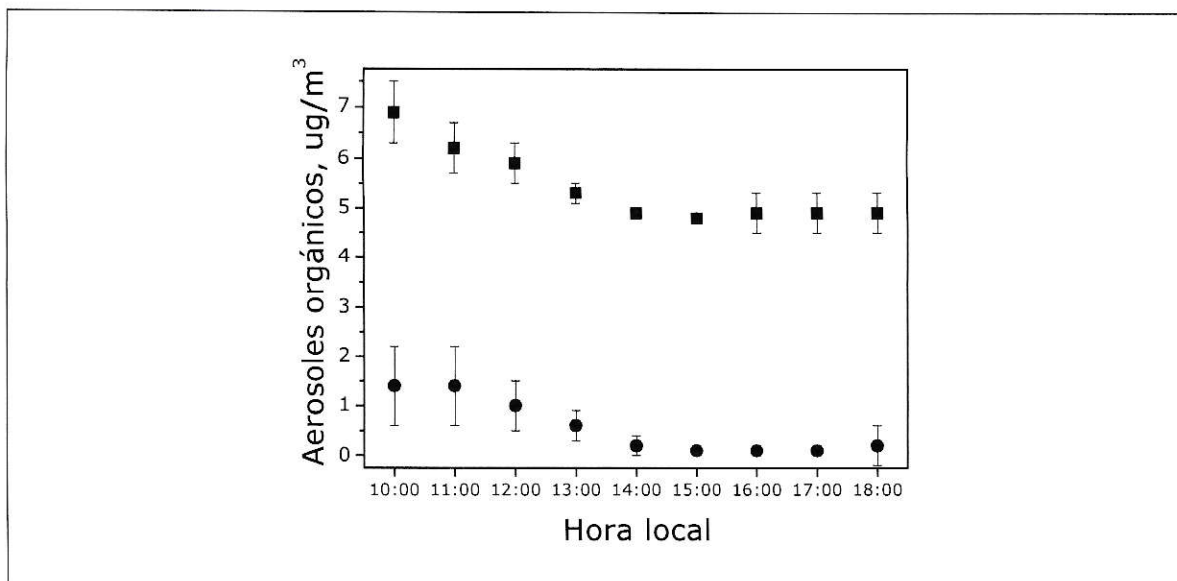


Gráfico 7. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Santiago Centro, febrero de 2004. ■: AOP, •:AOS.

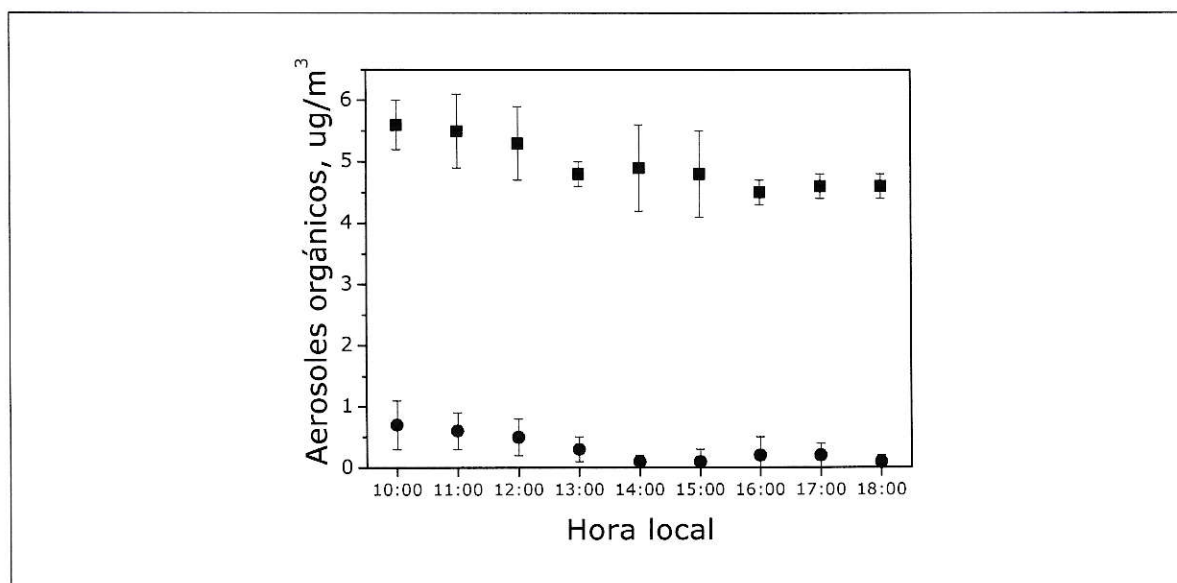


Gráfico 8. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Pudahuel, febrero de 2004. ■: AOP, •:AOS.

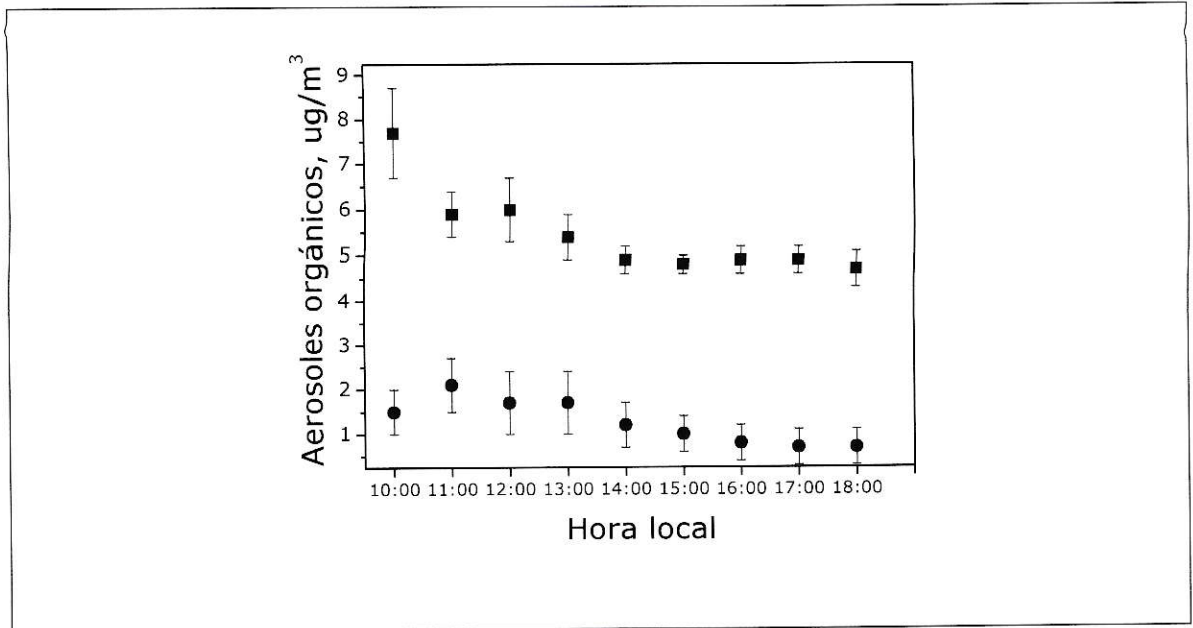


Gráfico 9. Evolución diaria de aerosoles orgánicos en la comuna de Pudahuel, febrero de 2005. ■: AOP, •: AOS.