



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“METALES PESADOS EN MUESTRAS DE MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO DE UN PERÍODO CRÍTICO DE CONTAMINACIÓN DE LA
CIUDAD DE SANTIAGO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Ricardo Antonio Cárdenas Muñoz

Director de Seminario de Título: Dr. Raúl G.E. Morales Segura

Co-director de Seminario de Título: Dr. Richard Toro Araya

Enero de 2012

Santiago – Chile

UCH-FC.
Q. ambiental
C911
c. 1

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato:

RICARDO ANTONIO CÁRDENAS MUÑOZ

“METALES PESADOS EN MUESTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE UN PERÍODO CRÍTICO DE CONTAMINACIÓN DE LA CIUDAD DE SANTIAGO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dr. Raúl G.E. Morales Segura
Director Seminario de Título

Dr. Richard Toro Araya
Co-Director Seminario de Título

M. Cs. Víctor Vargas Cortés
Corrector

Dr. Manuel Leiva Guzmán
Corrector



Santiago de Chile, Enero de 2012

1 Reseña

Es difícil comenzar a redactar esto luego de tanto tiempo dedicado a pensar en mi formación personal y en los conocimientos entregados por todos los docentes que han pasado en estos años...



Nací en Santiago un 12 de Enero de 1986 siendo el único hijo que tendría mi madre, por ende que creo que volcó todo su conocimiento y su amor por la ciencia y por la Universidad de Chile en mí, ya que irónicamente no tenía otra opción.

Desde pequeño fui cercano a la entonces llamada naturaleza, ya que dentro de esta “Selva de Cemento” me encontraba viviendo en un pulmón verde de la ciudad, me encantaban las plantas y los arboles, gusto que conservo hasta hoy, pero con nombre distinto “medio ambiente”.

También me acuerdo que siempre me llamó la atención el smog que se formaba durante el invierno en Santiago, que con el tiempo sabría que era el famoso material particulado que se emitía y se creaba en la atmósfera, de ahí nació mi tendencia a la contaminación atmosférica cuando ya me encontraba recorriendo los pasillos de esta facultad.

Espero aportar en lo que tanto me apasiona y me llama a aprender y aplicar conocimientos cada día y para eso espero vivir mucho, para así lograr ser una ayuda para este mundo que es maravilloso...



.....Madre mía, tú no eres cualquier madre, sino a aquella que me supo guiar y dejar tomar mis propias decisiones en el momento adecuado. Yo se que para ti esto es muy importante, porque para ti los hechos se demuestran con obras, no con palabras.....



3 Agradecimientos

De mi vida personal debo agradecer a mis grandes amigos de vida, Juan Pablo, Guillermo, Cristian, Leonardo, Cristóbal y la Panchita. A Sebastián, Consuelo, Denis, Juan Luis, Rodrigo, Jorge, Camila y a todos los demás que estuvieron conmigo en las buenas y en las malas de la Universidad. Como no mencionar también a mis tíos y padrinos, Mónica y Juan por recibirme el mes y medio que estuve realizando mis mediciones en la hermosa ciudad de Antofagasta, les agradezco por siempre.

También debo agradecer a las personas que más me conocen y que han compartido conmigo esta etapa importantísima en mi vida, mi madre, mi abuela, Camila y mis hermanos.

Finalmente a mi polola, Geissy, que sin ella este trabajo no hubiese sido tan maravilloso como lo fue, te amo.

De mi formación académica debo destacar y agradecer hasta el infinito la gran ayuda brindada por el Prof. Domingo Román Silva y todo el grupo del Laboratorio de Química Bio-Inorgánica y Analítica Ambiental de la Universidad de Antofagasta ya que sin su ayuda este trabajo no hubiese sido posible.

Agradecer a la profesora Sylvia Copaja por su buena disposición a escucharme y ayudarme durante mi estadía en Antofagasta y durante toda la carrera universitaria.

También agradecer a todo el grupo del Centro de Ciencias Ambientales de la Universidad de Chile, en especial a la Sra. Luzmira Carreño por su buena disposición a ayudarme y escucharme, al Dr. Richard Toro A. por toda la ayuda y el apoyo brindado, al Dr. Manuel Leiva G. por llevarme en un comienzo de mi etapa universitaria a ese lugar. Finalmente agradecer hasta el infinito el apoyo y la ayuda brindada por el Dr. Raúl Morales S. quien fue mi tutor y principal guía en este y otros trabajos.



4 Índice de Contenidos

1	RESEÑA	III
2	DEDICATORIA.....	IV
3	AGRADECIMIENTOS	V
4	ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	VI
5	ÍNDICE DE TABLAS	X
6	ÍNDICE DE FIGURAS	XI
7	LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
8	RESUMEN.....	XIV
9	ABSTRACT.....	XVI
I.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	El caso de Santiago.....	1
1.2	Material Particulado y Salud Pública.....	4
1.3	Períodos críticos de contaminación en Santiago.....	7
1.4	Metales Pesados.....	8
1.4.1	Efectos en la salud y fuentes.....	8
1.4.2	Principio de Medición	12
1.4.3	Marco jurídico mundial respecto a metales pesados en el Material Particulado.	12
1.4.4	Estudios en Chile	13
1.5	Hipótesis	14
1.6	Objetivo general.....	14
1.6.1	Objetivos específicos	14

II. MATERIALES Y MÉTODOS	15
2.1 Área de estudio y selección de periodo de muestreo	15
2.1.1 Área de estudio.....	15
2.1.2 Selección de período de muestreo.....	16
2.2 Toma de Muestras	19
2.3 Limpieza Material y preparación de Estándares:	23
2.3.1 Lavado del material:.....	23
2.3.2 Preparación de estándares para validación analítica:	23
2.4 Preparación de Extractos:	25
2.4.1 Fracción Soluble:	25
2.4.2 Fracción Residual:	26
2.5 Análisis de muestras	27
2.5.1 Absorción atómica de alta resolución con fuente continua (HRCS-AAS)	27
2.5.2 Atom-Trap.....	28
2.6 Validación Analítica:	29
2.6.1 Linealidad	29
2.6.2 Precisión.....	31
2.6.3 Exactitud.....	32
2.6.4 Límite de detección.....	34
2.6.5 Límite de cuantificación	35
2.7 Análisis Estadístico:	35
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
3.1 Validación analítica del método	37
3.1.1 Linealidad.....	38
3.1.1a Fracción Soluble:	38

3.1.1b Fracción Residual:	39
3.1.2 Precisión	39
3.1.2.1 Repetibilidad	39
3.1.2.2 Precisión Intermedia	40
3.1.3 Exactitud	41
3.1.3.1 Porcentaje de Recuperación	41
3.1.3.2 Error del método	41
3.1.4 Límite de Detección:	42
3.1.4.1a Fracción Soluble:	42
3.1.4.1b Fracción Residual:	42
3.1.5 Límite de Cuantificación:	43
3.1.5.1a Fracción Soluble:	43
3.1.5.1b Fracción Residual:	43
3.2 Metales Pesados en los sitios de estudio.	44
3.2.1 Análisis gravimétrico	44
3.2.2 Análisis de metales en el episodio seleccionado	45
3.2.2.1 Cadmio:	45
3.2.2.2 Cobre:	48
3.2.2.3 Manganeso:	50
3.2.2.4 Plomo:	52
3.2.2.6 Cromo	57
3.2.2.7 Níquel	59
3.2.3 Niveles registrados respecto a norma de La Unión Europea	61
3.2.3a Cadmio	61
3.2.3b Plomo.	62

3.2.3c Níquel	62
3.3 Análisis estadístico	63
3.3a Zinc	64
3.3b Cadmio	65
3.3c Plomo	65
3.3d Cobre	66
3.3e Cromo	66
3.3f Níquel	66
3.3g Manganeso	66
IV. CONCLUSIONES	70
V. REFERENCIAS	73
VI. ANEXOS	79
Anexo A	79
Anexo B	95
Anexo C	98
Anexo D	105
Anexo E	115
Anexo F	118

5 Índice de Tablas

Tabla 1: Niveles normados para metales en la Unión Europea	13
Tabla 2: Descripción de los filtros	19
Tabla 3: Valores para curvas de calibración, fracción soluble	30
Tabla 4: Valores para curvas de adición estándar, fracción residual.....	30
Tabla 5: Resumen datos de Validación.....	37
Tabla 6: Resumen Datos de Validación - Continuación	38
Tabla 7: Límites de Detección Fracción Soluble	42
Tabla 8: Límites de Detección fracción residual	42
Tabla 9: Límites de Cuantificación Fracción Soluble.....	43
Tabla 10: Límites de Cuantificación Fracción Residual.....	43
Tabla 11: Análisis gravimétrico de los filtros del episodio estudiado	44
Tabla 12: Valores P obtenidos por ANOVA de una vía	64

6 Índice de Figuras

Figura 1: Capa de inversión térmica sobre Santiago (fuente: plataformaurbana.cl)	2
Figura 2: Expansión urbana Santiago, izq. 1975, der. 2008 (Latin America and the Caribbean Atlas of Our Changing Environment, 2008)	4
Figura 3: Diagrama de clasificación de Enfermedades	6
Figura 4: Perfil de concentración de PM10 registrado en la estación Pudahuel red.....	7
Figura 5: Distribución de estaciones en Santiago	16
Figura 6: Niveles de PM10 Pudahuel, Junio-Julio 2008	17
Figura 7: Distribución de filtros en periodo elegido, serie de tiempo registrada en estación Pudahuel de la red MACAM 2.	18
Figura 8: Diagrama de impactador virtual, equipo dicotómico.....	20
Figura 9: Diagrama del equipo Dicótomo.....	20
Figura 10: Diagrama del Equipo IMPROVE	22
Figura 11: Muestreadores utilizados en la campaña	22
Figura 12: Esquema preparación fracción soluble	25
Figura 13: Esquema preparación fracción residual	26
Figura 14: Instalación y utilización del “Atom Trap”	28
Figura 15: Cadmio en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual	46
Figura 16: Cadmio en Pudahuel/El Monte, fracción soluble-residual.....	47
Figura 17: Cobre en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual.....	48
Figura 18: Cobre en Pudahuel/El Monte, fracción soluble-residual	49
Figura 19: Manganeso en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual.....	50
Figura 20: Manganeso en Pudahuel/El Monte, fracción soluble-residual	51
Figura 21: Plomo en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual	52

Figura 22: Plomo en Pudahuel/El Monte, fracción residual-soluble.....	54
Figura 23: Zinc en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual.....	55
Figura 24: Zinc en Pudahuel/El Monte, fracción soluble residual	56
Figura 25: Cromo Pudahuel/Ñuñoa, fracción residual	57
Figura 26: Cromo Pudahuel/El Monte, fracción residual	58
Figura 27: Níquel en Pudahuel/Ñuñoa, fracción residual	59
Figura 28: Níquel Pudahuel/El Monte, fracción residual.....	60
Figura 29: Cadmio total respecto a norma de la UE.....	61
Figura 30: Plomo total respecto a norma de la UE.....	62
Figura 31: Níquel total respecto a norma de la UE.....	63

7 Lista de abreviaturas

GF-AAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

HG-AAS: Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy

HRCS-AAS: High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectroscopy

ICP: Inducted Coupled Plasma Emission Spectroscopy

IMPROVE: Interagency Monitoring of Protected Visual Environments

MACAM: Monitoreo Automático de Calidad del Aire Metropolitano.

PM₁₀: Material particulado de diámetro aerodinámico inferior a 10 µm

PM_{2,5}: Material particulado de diámetro aerodinámico inferior a 2,5 µm

ppb: Partículas por billón de moléculas de aire

PTS: Partículas totales en suspensión.

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

8 Resumen

Desde principios de la década del sesenta, la población de la ciudad de Santiago ha estado expuesta en forma creciente a los efectos de agentes nocivos presentes en el aire, especialmente durante los periodos críticos de contaminación por material particulado respirable que ocurren en las estaciones de otoño e invierno.

Tanto la fracción fina como la fracción gruesa de material particulado respirable poseen una variada composición y una alta capacidad de ingresar al organismo por vía respiratoria, en especial la fracción fina. Por lo tanto es de importancia determinar la presencia de contaminantes a nivel traza como los metales pesados, los cuales presentan una alta toxicidad para las personas y el ecosistema. Entre los más peligrosos para la salud humana están Plomo, Cadmio, Mercurio, Cromo, y Níquel, los cuales afectan al sistema nervioso, al sistema respiratorio, además de inducir la formación de cálculos renales.

El objetivo de este trabajo es determinar la presencia y distribución de metales pesados en el material particulado de dos sitios urbanos (Pudahuel y Ñuñoa) y uno rural (El Monte), de la Región Metropolitana de Santiago durante un período crítico de contaminación. Se analizó la fracción soluble del material particulado PM_{10} y $PM_{2,5}$ luego de obtener los correspondientes extractos en agua desionizada. Posteriormente se realizó una digestión ácida vía microondas, para determinar en la fracción residual las concentraciones de los metales pesados antes indicados.

Los resultados muestran la presencia de plomo, manganeso, cobre, zinc y cadmio en la fracción soluble de partículas gruesas y finas, indicando la alta disponibilidad y movilidad que pueden tener estos componentes una vez que

interactúan con los receptores. Además se logró determinar niveles en la fracción residual para los metales antes mencionados unidos a níquel y cromo en los tres sitios.

Existen diferencias entre sitio Urbano y Rural para cinco metales (Zn, Cd, Cr, Ni, Mn) y también existen diferencias para sitios urbano-industrial, urbano-residencial para dos de ellos (Cu, Pb).

Se superó de la norma de La Unión Europea para Cd en sitio El Monte y de níquel en sitios Pudahuel y El Monte.

Los niveles más altos para los sitios urbanos Pudahuel y Ñuñoa fueron Mn, Pb, Zn y Cr, y para el sitio rural fueron Cd y Ni.

9 Abstract

Since the early sixties, the population of the Santiago city has been increasingly exposed to the effects of harmful agents in the air, especially during critical periods of breathable particulate matter pollution that occur in the seasons of autumn and winter.

Both the fine and coarse fraction of breathable particulate matter have a varied composition and a high capacity to enter the body through the respiratory tract, especially the first one. It is therefore important to determine the presence of trace-level pollutants such as heavy metals, which have high toxicity to humans and the ecosystem. Among the most dangerous heavy metals to human health are lead, cadmium, mercury, chromium, and nickel, which affect the nervous system, respiratory system, as well as induce the formation of kidney stones.

The aim of this study is to determine the presence and distribution of heavy metals in particulate matter from two urban sites (Pudahuel and Ñuñoa) and one rural (El Monte) in the Metropolitan Region of Santiago during a critical period of contamination.

We analyzed the soluble fraction of particulate matter PM_{10} and $PM_{2.5}$ after obtaining the relevant extracts in deionized water. After that we have made a microwave acid digestion, in order to determine concentrations of residual fraction of heavy metals listed above.

The results show the presence of lead, manganese, copper, zinc and cadmium in the soluble fraction of coarse and fine particles, indicating the high availability and mobility that may have these components once they interact with receptors. In addition

we have determined levels in the residual fraction to metals above attached to nickel and chromium in the three sites.

There are differences between urban and rural sites for five metals (Zn, Cd, Cr, Ni, Mn) and there are also differences to urban-industrial sites, urban-residential for two of them (Cu, Pb).

There was a overcome of European Union standard for Cd in El Monte site and nickel in Pudahuel and El Monte.

The highest levels for urban sites Pudahuel and Ñuñoa were Mn, Pb, Zn and Cr, and for the rural site were Cd and Ni.

I. Introducción

Desde hace más de 80 años la preocupación por la calidad del aire en las grandes urbes de países desarrollados tomó un papel preponderante en el cuidado de la salud de las personas que las habitan. Esta preocupación se generó por una serie de acontecimientos ocurridos en la historia, tal como el ocurrido en diciembre del año 1952 en Londres, donde producto de una disminución brusca en las temperaturas, los londinenses comenzaron a utilizar más carbón para calefacción, y la contaminación generada, que normalmente se dispersaba en la atmósfera, quedó atrapada por una densa capa de aire frío, causando la muerte en un primer instante de 4.000 personas, llegando a 8.000 en los meses posteriores.

1.1 El caso de Santiago

La ciudad de Santiago está ubicada en la zona central del país, posee un clima templado-cálido con lluvias invernales y estación seca prolongada. Su ubicación geográfica ha hecho que la calidad del aire se vea afectada especialmente durante los meses de invierno, esto ocurrido principalmente por tres factores. El primero de ellos es el factor meteorológico, ya que durante la estación invernal las configuraciones meteorológicas tipo A (entrada de altas presiones reemplazando la vaguada costera) y tipo BPF (centro de baja presión sobre la cordillera de los andes) se hacen recurrentes impidiendo la dispersión vertical de contaminantes. El segundo corresponde al factor geológico, ya que la ciudad se encuentra rodeada de cadenas montañosas que impiden la dispersión horizontal de contaminantes. Y el tercero es la gran cantidad de fuentes emisoras tanto fijas como móviles que se encuentran en la ciudad.

En la figura 1 se puede observar un típico episodio de invierno, en el cual los contaminantes se mantienen cercanos a la superficie de la cuenca por una baja capa

de inversión térmica, y un viento de superficie débil, lo que limita la capacidad de dispersión del material particulado, afectando a diferentes receptores.



Figura 1: Capa de inversión térmica sobre Santiago (sitio web: plataformaurbana.cl)

La contaminación atmosférica por material particulado en la cuenca de la Región Metropolitana no es reciente, ya en la década del sesenta y debido a la contaminación emitida por los vehículos diesel y algunos bencineros, además de las industrias de la época, se comienza a estudiar la atmósfera de Santiago, más precisamente en el año 1961, iniciándose posteriormente, en el año 1964, las mediciones sistemáticas de contaminantes. Esto se llevó a cabo con la instalación de dos estaciones simples, que determinaban partículas totales en suspensión PTS, temperatura y humedad, y estaban a cargo del Ministerio de Salud (Sandoval y col., 1992 ^a.)

En años posteriores los períodos de alta contaminación en la cuenca se hacían más recurrentes, debido a factores como la expansión poblacional ocurrida en esos años, en los cuales la población de Santiago aumentó desde 1.509.169 habitantes en el año 1952 a más de 2.871.060 en el año 1970 (53% de aumento) (Armijo, 2000)

En el año 1976 se realiza el primer estudio integral de la atmósfera, llevado a cabo mediante la instalación de una red de monitoreo, (que incluía una de registro continuo y diez manuales), un inventario de emisiones para Santiago, medición de emisiones y un estudio de los factores meteorológicos. (Sandoval y col., 1992^a)

Pero esta red de monitoreo manual era ineficaz, debido a que requería de muchas horas-hombre para lograr recopilar, almacenar y tratar los datos obtenidos en ellas, por esto y gracias al financiamiento del Banco Interamericano de Desarrollo (BID), se realizó entre los años 1986 y 1990 la instalación de una nueva red de monitoreo continuo, la cual estaba compuesta por cuatro estaciones que monitoreaban contaminantes atmosféricos y algunos parámetros meteorológicos de Santiago de manera automática, siendo conocida como red MACAM-I. Esta red se mejora en el año 1994, donde se le incorporan cuatro estaciones más a las cuatro ya existentes, que fueron actualizadas, siendo denominada red MACAM-II, Esto se lleva a cabo debido a la expansión demográfica y territorial que ha sufrido la ciudad de Santiago, la cual abarcaba al año 2002 una superficie total de 641,1 km² y 5.428.590 hab. (Gobierno de Chile, 2002).

Este constante aumento de la población, hizo necesaria la permanente expansión de la red de monitoreo en la ciudad. Es así como en el año 2009, con una superficie de 695,7 km² y una cantidad de habitantes que se estima superior a los seis

millones, la red de monitoreo se expande hacia zonas periféricas de la ciudad totalizando 11 estaciones continuas y una móvil (Seremi Salud, 2011)

En la figura 2 se puede apreciar la expansión urbana que ha sufrido la ciudad de Santiago desde el año 1975 al año 2008, donde en color verde se indican las zonas rurales aledañas a la urbe, mientras que en color púrpura se muestra las zonas urbanas de la ciudad:

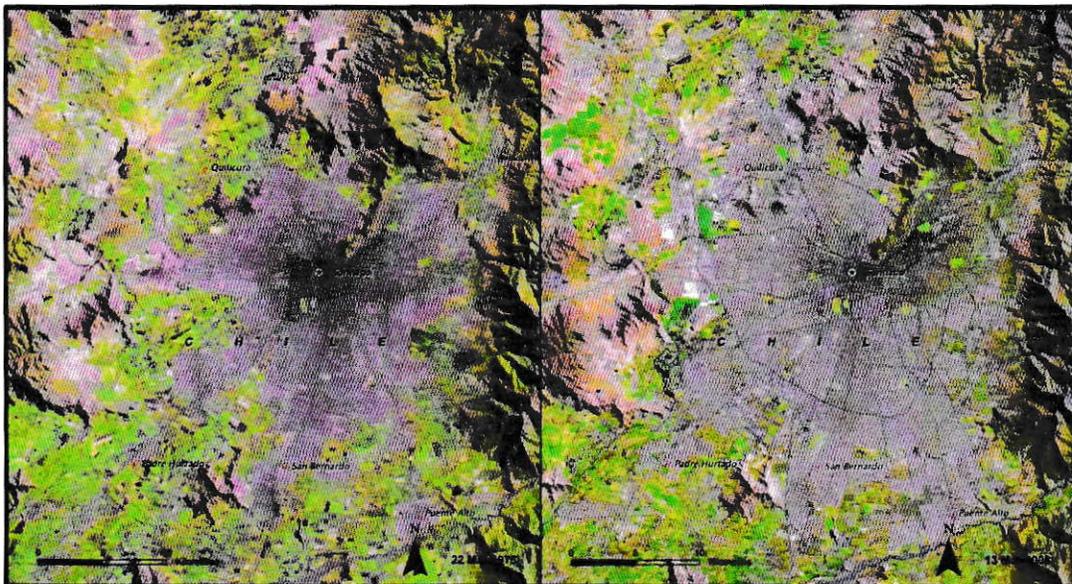


Figura 2: Expansión urbana Santiago, izq. 1975, der. 2008 (Latin America and the Caribbean Atlas of Our Changing Environment, 2008)

1.2 Material Particulado y Salud Pública

El material particulado es el principal contaminante ambiental presente en la atmósfera y corresponde a partículas de pequeño diámetro. Este material se puede clasificar de varias maneras. La primera de ellas es por su origen, donde existen dos grupos: el material particulado primario, que corresponde al que es directamente

emitido a la atmósfera de forma antropogénica (procesos de quema de combustibles que generan ceniza como el carbón, la leña y el petróleo), o de forma natural (erosión desde el suelo, cenizas volcánicas, etc.), y material particulado secundario, que corresponde al material que es formado en la atmósfera a partir de contaminantes precursores como SO_2 , NO_x y O_3 entre otros, por procesos fisicoquímicos. Otra clasificación es por tamaño, siendo denominado PM_{10} o material particulado total respirable y $\text{PM}_{2,5}$ o fino, los que corresponden a partículas de diámetros inferiores a 10 y 2,5 μm respectivamente, siendo este último el que ha centrado la preocupación de la comunidad científica, debido a la posibilidad que posee para ingresar al cuerpo humano por vía respiratoria, donde se puede acumular en bronquios, bronquiolos, alveolos u otro tejido pulmonar, o pasar directamente al torrente sanguíneo, generando durante los episodios de alta contaminación, una gran demanda por atención en los centros de salud, especialmente de infantes y personas de la tercera edad que es la población más susceptible de ser afectada por enfermedades respiratorias, generadas en su gran mayoría por el material particulado (Prieto y col., 2007).

Estas enfermedades respiratorias las podemos clasificar de diversas maneras, una de ellas es según la rapidez con la que se manifiestan, denominándose agudas cuando son rápidas y de corta duración como la bronquitis o el catarro común (Rodríguez & Sánchez, 2000), o crónicas cuando se desarrollan con lentitud y duran mucho tiempo (hasta toda la vida), como la silicosis crónica (Parada y col., 2007), siendo estas últimas, las más perjudiciales. También se pueden clasificar según su origen, siendo de tipo infecciosas cuando son provocadas por un microorganismo patógeno, o no infecciosas cuando son por otras causas como por ejemplo el asbesto.

Y finalmente pueden ser clasificadas por su ubicación, por ejemplo, enfermedades bronquiales, alveolares, etc. (Macedo & Mateos, 2009).

Estos tipos de clasificación se esquematizan en la figura 3:

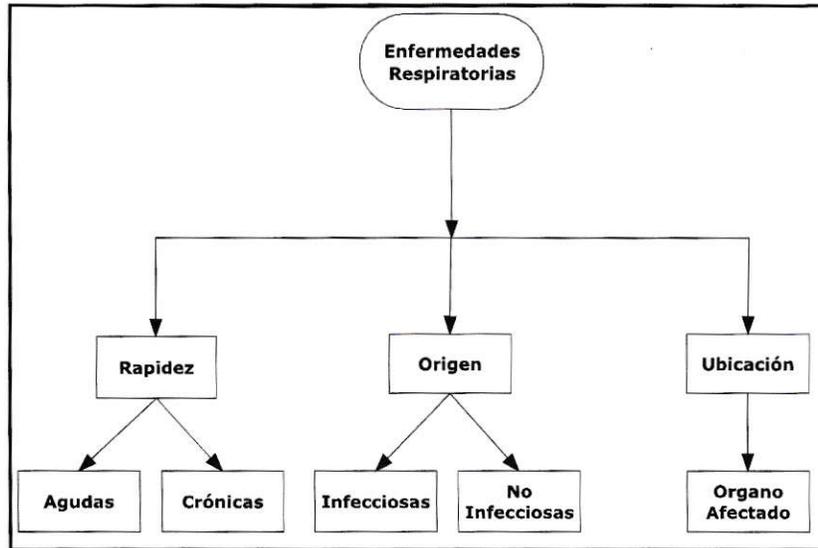


Figura 3: Diagrama de clasificación de Enfermedades

Debido al aumento de la demanda por atenciones respiratorias en centros de salud públicos y privados de la región metropolitana durante la época invernal en los últimos 30 años, es que se generó, impulsado por la Ley de Bases del Medio Ambiente, el DS N° 59/98 de 1998 la “Norma de Calidad Primaria para MP10” (Gobierno de Chile, 1998) el cual tiene entre sus objetivos establecer los valores de PM₁₀ que generan niveles riesgosos de contaminación.

Tuvieron que pasar más de diez años para que se creara una normativa para el material particulado fino, la denominada “Norma de Calidad Primaria para MP_{2,5}” (Gobierno de Chile, 2011), que establece niveles máximos permitidos para PM_{2,5}, y se está a la espera de su entrada en vigencia el 1 de Enero del año 2012.

1.3 Períodos críticos de contaminación en Santiago.

Los períodos críticos de contaminación ocurren en los meses fríos y en períodos con un alto potencial meteorológico de contaminación atmosférica (Rutllant & Garreaud, 1995) caracterizado por la presencia de anticiclones, alta estabilidad e inversiones térmicas de baja altura durante las noches. Esta condición atmosférica de escala sinóptica produce una capa de mezcla de baja altura, haciendo que la concentración de gases y partículas aumente a niveles peligrosos para la salud de la población.

Esta condición puede permanecer durante varios días como se muestra en la figura 4, período en el que se producen episodios críticos consecutivos. Los episodios críticos se caracterizan por máximos de concentración de partículas centrados alrededor de las 00:00 horas producto de la acumulación diaria de las emisiones y de la presencia de la inversión térmica de superficie. El tránsito vehicular produce en algunos casos máximos de concentración durante la mañana.

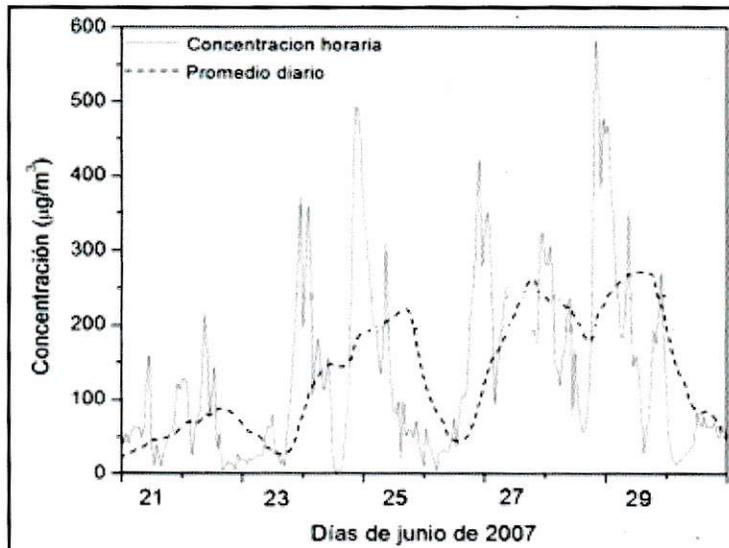


Figura 4: Perfil de concentración de PM10 registrado en la estación Pudahuel red MACAM II

Resulta de interés establecer la composición química que posee el material fino, tanto en sus fracciones soluble e insoluble, ya que por su tamaño tiene gran respirabilidad y la presencia de elementos o sustancias tóxicas en él conllevará el ingreso y acumulación de elementos como los metales pesados, con posibles efectos negativos en la salud de las personas.

1.4 Metales Pesados

1.4.1 Efectos en la salud y fuentes

Un metal pesado es un elemento químico cuya densidad es superior a $4,5 \text{ gcm}^{-3}$ y se caracterizan por presentar efectos agudos y crónicos en la población, y tienden a bio-acumularse en tejidos blandos o en huesos (Lavery y col., 2009).

A continuación se resumen algunas características de los metales pesados que revisten mayor interés ambiental y que serán determinados en el material particulado de Santiago en este estudio:

Cromo, es muy resistente a la corrosión, es altamente soluble en su estado de oxidación más elevado (VI), siendo muy cancerígeno en esta forma química, causando además enfermedades como irritación del tracto respiratorio, hemorragias nasales, dermatitis, (OSHA, 2006). Su origen mayoritario es antropogénico por curtido de cueros, procesos de manufactura del acero inoxidable, prótesis metálicas, incineración de basura, ciertos pigmentos, etc. Una pequeña fracción es de origen litogénico ya que está presente en pequeñas cantidades en rocas (cromita o ferrocromita (FeCr_2O_4)), en ciertos suelos, en plantas, en humos volcánicos, etc.

Plomo, en estado metálico es lábil, se funde con mucha facilidad, es capaz de formar muchas sales (sulfatos, nitratos y sulfuros principalmente) y generar efectos

tóxicos crónicos (por ejemplo enfermedades renales), como agudos (muerte) en la población, su principal fuente es de origen antropogénico por procesos de quema de combustibles como el carbón y sus derivados (Gutiérrez y col., 1997), seguido de la actividad minera y las fundiciones, fabricación de cerámicas, y ciertos vidrios coloridos, la elaboración de pigmentos y pinturas, fundas aislantes para cables telefónicos y de comunicación de datos. Sólo una pequeña fracción es de origen litogénico, ya que está presente en minerales como la galena (PbS), la cual puede ser liberada al ambiente por fenómenos de erosión eólica e hídrica, como también por erupciones volcánicas.

Cadmio, es uno de los metales más tóxicos junto al mercurio, es muy maleable y blando en estado puro. En su forma natural presenta poca importancia como fuente de contaminación, sin embargo la forma más tóxica se presenta en el aire como óxido de cadmio (Gutiérrez y col., 1997). Cuando forma sales es muy soluble en agua, genera efectos tóxicos agudos como crónicos, por ejemplo, mutaciones en la reproducción animal y humana, diarreas y vómitos, daños al sistema nervioso central, etc. Su origen es principalmente antropogénico por procesos como la aplicación de fertilizantes y la quema de combustibles fósiles, industria de baterías recargables, la elaboración de microchips computacionales, humo de cigarrillos, etc.

Níquel, es un metal de aspecto opaco, posee baja volatilidad y sus sales poseen solubilidad relativa en agua (por ejemplo sulfato de níquel), genera enfermedades respiratorias agudas como embolia de pulmón, fallos respiratorios, y también efectos crónicos como cáncer al pulmón, nariz y senos paranasales (Duda-Chodak & Blaszczyk, 2008). Su origen principal es antropogénico, y específicamente por procesos de fabricación de acero inoxidable (Duda-Chodak & Blaszczyk, 2008),

quema de combustibles fósiles y aplicación de derivados de los mismos, como el uso de alquitrán en construcción, también en la combustión de aceite residual, etc.

Cobre, es un metal de transición muy estable y que posee una gran conductividad de la corriente eléctrica, está presente en la naturaleza formando parte de la litosfera en minerales como la calcopirita (CuFeS_2), la cuprita (Cu_2O) y la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$), o participando en procesos biológicos de las plantas y animales (como oligoelementos), siendo esto último en pequeñas cantidades. Genera enfermedades como la metahemoglobinemia, fallo renal, y efectos como vómitos, náuseas e irritación intestinal cuando es ingerido vía oral en cantidades excesivas. Su origen antropogénico es mayoritariamente por procesos de transporte y refinación de concentrado de cobre, incineradores municipales, plantas energéticas y restos vegetales que fueran fertilizados con compuestos a base de cobre (Stern y col., 2007). Otras fuentes importantes están en el tráfico de motos, automóviles, buses y camiones, por desgaste de frenos y en el uso de fertilizantes.

Zinc, es un metal de color blanco azulado, muy maleable que arde en aire con llama verde azulada. Normalmente no se oxida al aire, sólo al aire muy húmedo formando en su superficie un carbonato ácido de color gris oscuro. La mayoría de sus compuestos son bastante solubles en agua. Actualmente la principal fuente zinc es la industria del acero galvanizado (Plum y col., 2010), constituyendo el 50% del total emitido; además de la combustión de carbón y basura.

El zinc es un elemento esencial en el cuerpo humano, aunque cantidades excesivas pueden generar la denominada "Fiebre del metal Fumante" por respiración de óxido de zinc, desórdenes respiratorios, letargo mental, vómitos y diarreas (Plum y

col., 2010) hasta daños en el páncreas y malformaciones en el embarazo. El zinc es un elemento poco común en la corteza terrestre, está presente entre un 0,0005% y un 0,3%, principalmente como el mineral blenda (ZnS).

Manganeso, es un metal de aspecto opaco, bastante abundante en la corteza terrestre en minerales como la pirolusita (MnO_2), la manganita ($MnO(OH)$), y la braunita ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$). Es de color gris cuando está en su estado puro, reacciona al aire formando una capa de óxido marrón en su superficie. Cuando el manganeso se calienta en presencia de aire u oxígeno se forma un óxido rojizo (Mn_3O_4). En presencia de agua y aire se forma el hidróxido de manganeso $Mn(OH)_2$. En general, el manganeso forma compuestos en todos sus estados de oxidación desde +1 hasta +7 siendo los más comunes +2, +4 y +7.

El manganeso liberado a la atmósfera es principalmente de origen antropogénico, por procesos industriales de acero inoxidable, fabricación de pigmentos como agente desecante o catalizador, y se utiliza en la industria del vidrio para decolorar el mismo, eliminando trazas de hierro presentes, en la fabricación de cerámicas, fósforos (New Hampshire Department, 2006) y un sin número de otros artículos.

El manganeso es un oligoelemento que debe ser consumido entre 5 a 10 mg por día, cuando se consumen cantidades mucho mayores genera acumulación en el cerebro, en el sistema nervioso central, provocando daños al sistema nervioso como alteración del comportamiento y los movimientos perdiendo coordinación o velocidad en los mismos (Menezes-Filho, 2009). En animales se ha observado que exceso de manganeso genera problemas al sistema nervioso y reproductivo.

1.4.2 Principio de Medición

Investigaciones relacionadas con la presencia de metales pesados en el material particulado atmosférico han sido realizadas por diversas técnicas, y, debido a la baja concentración de estos elementos en algunas matrices ambientales, es que las técnicas han sido perfeccionadas para alcanzar niveles de detección adecuados, evolucionado muy rápido en el tiempo logrando determinar cantidades cercanas a los 100 ppt para algunos metales como Zn y Cd, con relativa rapidez. (Zereine y col., 2005) (Carvacho y col, 2004).

Las técnicas más utilizadas actualmente son la Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), la absorción atómica por llama (AAS), la absorción atómica con atomización electro-térmica (GF-AAS) y la absorción atómica con generador de hidruros (HG-AAS), siendo estas últimas en particular las más utilizadas a nivel internacional. Para este trabajo se utilizará un nuevo sistema de absorción atómica, denominada de alta resolución. (HRCS-AAS). (Welz, 2005)

1.4.3 Marco jurídico mundial respecto a metales pesados en el Material Particulado.

La presencia de metales pesados en la atmósfera de ambientes urbanos se hizo relevante a partir del año 2000. A modo de ejemplo, en el año 2005 la Unión Europea fijó valores para cuatro metales pesados presentes en la atmósfera (As, Cd, Ni, Pb) estableciendo plazos para la entrada en vigencia de cada uno de los metales. Estos valores son establecidos como valores promedio de un año. Los valores para cada uno de ellos incluyendo la entrada en vigencia de la norma se presentan a continuación:

Tabla 1: Niveles normados para metales en la Unión Europea

Elemento	Valor Límite (ngm ⁻³)	Entrada en Vigencia
As	6	31-12-2012
Cd	5	
Ni	20	
Pb	500	01-01-2005

Como se observa en la tabla 1, la entrada en vigencia de la norma de metales es paulatina, debido a diversos factores como por ejemplo el costo asociado que lleva disminuir la emisión de metales al aire en procesos industriales. Cabe destacar que esta norma no permite ninguna superación anual para ningún metal.

1.4.4 Estudios en Chile

Trabajos chilenos relacionados a la determinación de metales pesados en la atmósfera son escasos y se avocan a temas como la composición de aerosoles (Artaxo y col., 1999) (Carvacho y col., 2004), encontrando entre los compuestos metales como Ni, Pb, Zn y Cu por procesos industriales. Otro tema que se analiza, es la concentración de elementos en el material particulado, encontrándose metales como el Pb y el Cd presentes en distintas fracciones químicas extraídas desde una matriz (Richter y col., 2007), en general, y según nuestro conocimiento no existe en la actualidad un estudio sistemático acabado de los metales presentes durante episodios críticos de contaminación, ni tampoco un estudio de la toxicidad de este material y menos una normativa que fije niveles de metales en la atmósfera de grandes urbes como Santiago, Concepción y Temuco.

De ahí que un estudio acabado del contenido de metales pesados en el material particulado, en orden a caracterizar la naturaleza química del material particulado y con

el objetivo de crear en un corto a mediano plazo, normativas que regulen la emisión y presencia de ellos en la atmósfera, debido a la toxicidad y efectos que pueden producir en los humanos como en el medio ambiente altas concentraciones de ellos.

1.5 Hipótesis

El contenido de metales pesados tales como Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn en el material particulado ($PM_{2,5}$ - PM_{10}) de la Región Metropolitana presenta variabilidad entre sitios con distinta actividad, atendiendo a la distribución de fuentes presentes en las distintas zonas de la ciudad.

1.6 Objetivo general

Determinar niveles de concentración de metales pesados solubles y residuales en el material particulado de dos sitios urbanos y uno rural de la Región Metropolitana, esperando que los resultados contribuyan a evaluar la toxicidad del material particulado de Santiago.

1.6.1 Objetivos específicos

- Validar la metodología empleada, por medio de la utilización de blancos, estándares, material de referencia, etc.
- Analizar los metales pesados (Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn) en filtros impactados de material particulado en un episodio crítico de contaminación de Santiago.
- Realizar la interpretación según los resultados obtenidos la varianza entre los sitios.
- Inferir riesgo a la salud humana mediante la comparación con la norma La Unión Europea

II. Materiales y Métodos

2.1 Área de estudio y selección de periodo de muestreo

2.1.1 Área de estudio

Los sitios de muestreo seleccionados fueron tres, el primero de ellos fue instalado en la comuna de Ñuñoa, esta se ubica en la zona centro-este de la ciudad, posee aprox. 151.000 habitantes, que presenta una baja actividad industrial, gran cantidad de áreas verdes y arterias vehiculares importantes de la ciudad como Av. Grecia, Av. José Pedro Alessandri, e Irarrázaval. Además de una buena ubicación para los movimientos de las masas de aire en el transcurso de las horas del día (Sandoval y col., 1992^b).

El segundo fue instalado en la comuna de Pudahuel, la cual posee sobre 230.000 habitantes, se encuentra la zona nor-poniente de la ciudad, posee una baja cantidad de áreas verdes (unas de las más bajas de la ciudad), unido a la gran actividad industrial, en barrios industriales como Lo Boza y Pudahuel, y avenidas con alto tráfico vehicular como Av. San Pablo y San Francisco. La elección de esta comuna fue por los factores descritos anteriormente unido a que históricamente en esta comuna se han registrado los episodios críticos de contaminación atmosférica más característicos e importantes de la ciudad, además de la realización de estudios previos, (Toro y col., 2007^a).

Finalmente la tercera de ellas se encuentra ubicada a 45 Km del centro de la ciudad, en una zona rural llamada "El Monte", comuna que posee aprox. 26.500 habitantes, y su principal actividad es la agricultura, presentan gran cantidad de áreas verdes y un bajo número de industrias. Parte de sus calles son no pavimentadas y

posee en su mayoría vehículos diesel para la agricultura. Su instalación fue llevada a cabo con el fin de comparar la influencia de las actividades cercanas a las estaciones, además de realizar una comparación urbana/rural. En la figura 5 se observa la distribución de estas estaciones en la ciudad.

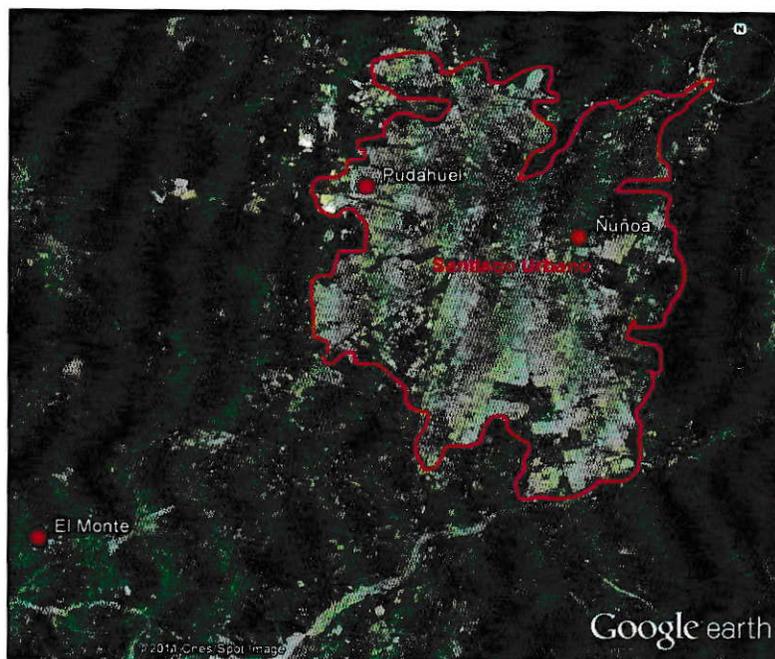


Figura 5: Distribución de estaciones en Santiago

2.1.2 Selección de período de muestreo

Los criterios para la selección del episodio crítico de fueron: 1. Superación de la norma promedio móvil 24 h de la Red MACAM-II para Pudahuel y 2. Tipo de episodio ocurrido.

Durante la época invernal, un mes que posee los criterios señalados anteriormente es el mes de Junio del año 2008. En él se registran lluvias, diversos tipos de episodios ocurridos y superaciones constantes de la norma para material particulado 10. Además de lo anterior es también uno de los meses más fríos del año,

posibilitando con ello la acumulación de contaminantes por la baja altura de la capa de inversión térmica registrada a estas temperaturas.

A continuación se presentan los valores horarios y el promedio móvil para PM_{10} registrados en la estación Pudahuel perteneciente a la red MACAM-II para el mes de Junio y parte de Julio del año 2008, señalando con gris el episodio de muestreo utilizado en este estudio y en celeste las precipitaciones ocurridos durante este período:

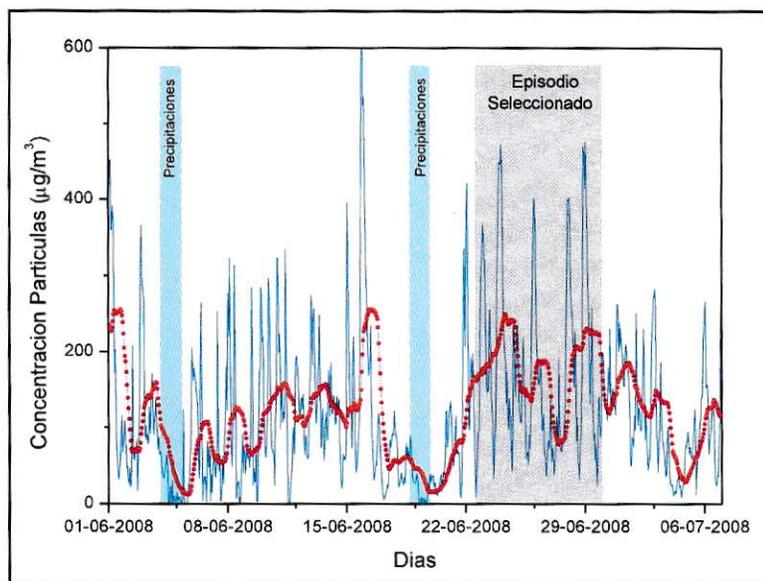


Figura 6: Concentración de PM_{10} . - Estación Pudahuel - Período Junio-Julio 2008

Línea azul: Concentración horaria de material particulado, línea roja punteada:

promedio móvil 24 h.

El episodio crítico elegido, ocurre del 23 al 30 de Junio del año 2008. En la figura 7 se muestran los períodos de muestreo seleccionados, realizándose un total de dos muestreos. Para el primero de ellos (señalado en amarillo), se realizaron dos muestreos simultáneos durante un día cada uno en el sitio Ñuñoa y Pudahuel. En este período se observa que durante el muestreo 1 (M1) existe un peak de contaminación

centrado en las 00:00 del día 24, para posteriormente disminuir la concentración de contaminantes durante el muestreo 2 (M2).

Posterior a este periodo existe un período de relativa limpieza atmosférica de casi dos días, por mejora de las condiciones atmosféricas.

Finalmente en el período 2 (color verde), existe un fenómeno muy similar a lo ocurrido en el período 1, ya que en el muestreo 3 (M3) se observa un gran peak centrado a las 00:00 del día 29, disminuyendo los contaminantes durante el muestreo 4 (M4). En este período se muestreó simultáneamente en sitio El Monte y Pudahuel.

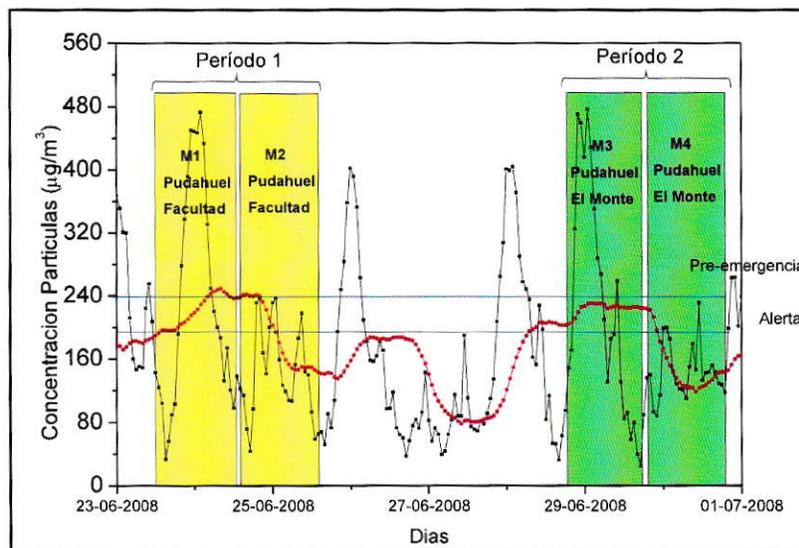


Figura 7: Distribución de filtros en periodo elegido - serie de tiempo registrada en estación Pudahuel de la red MACAM-II. Línea punteada en negro: Concentración horaria para PM₁₀, puntos en rojo: promedio móvil 24 h.

Para entender de mejor manera los códigos, éstos se explican en la siguiente tabla a modo de ejemplo:

Tabla 2: Descripción de los filtros

M1 Pudahuel	M1: Corresponde al Muestreo 1 del Periodo 1. Pudahuel: Corresponde al sitio Pudahuel. Donde se muestreó fracción fina y gruesa.
M2 Ñuñoa	M2: Corresponde al muestreo 2 del Periodo 1. Ñuñoa: Corresponde al sitio Ñuñoa. Donde se muestreó fracción fina y total.
M3 El Monte	M3: Corresponde al muestreo 3 del Periodo 2 El Monte: Corresponde al sitio de El Monte, Donde se muestreó fracción fina y total.

2.2 Toma de Muestras

Los filtros utilizados para el muestreo fueron ambientados por 24 h a 30% de humedad y 20°C, para posteriormente mazarlos y encontrar una masa representativa, esto se realizó antes y después del muestreo con el fin de que por diferencia de masas obtener el peso del material colectado en ellos.

Estos filtros fueron muestreados en pares, ya que los equipos utilizados separan el material colectado en fracciones. Para el caso de Pudahuel el equipo utilizado es un Dicótomo, el cual está compuesto de dos módulos, uno muestreador y uno de control.

El módulo de muestreo consiste en un canal por el cual ingresa el material a colectar, el cual se separa mediante un impactador virtual (Figura 8) en fracción fina (0 – 2,5 μm) y fracción gruesa (2,5 – 10 μm), siendo depositadas en filtros de teflón de 37 mm. de diámetro.

El módulo de control, se utiliza para fijar el flujo de muestreo por el cual la bomba colecta el material, además de indicar el flujo al cual está muestreando, añadiendo la posibilidad de programar un temporizador para iniciar y finalizar el muestreo.

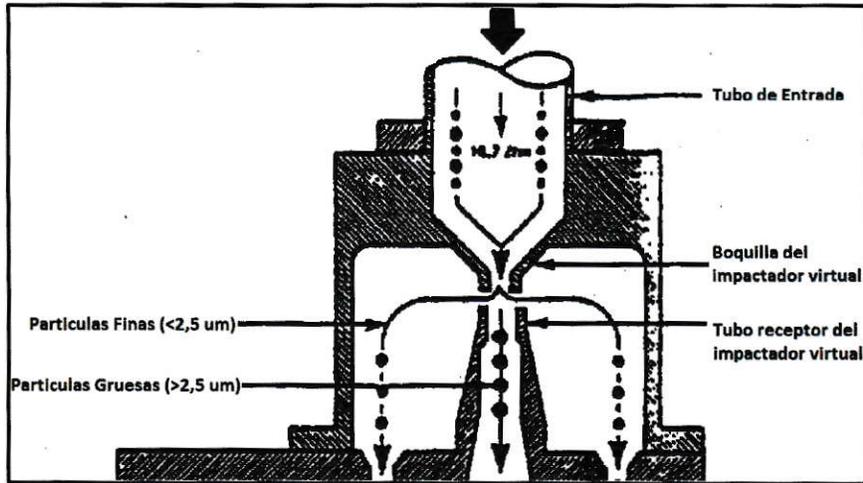


Figura 8: Diagrama de impactador virtual, equipo dicotómico.

A continuación se presenta el esquema que sigue el flujo de aire desde que este ingresa al tubo de entrada hasta que es depositado en los filtros de teflón utilizados:

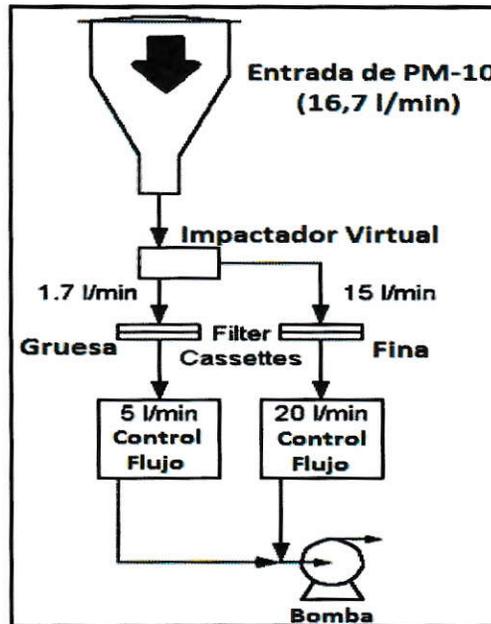


Figura 9: Diagrama del equipo Dicótomo

A modo de ejemplo en "M1 Pudahuel", el equipo dicotómico colecta fracción fina y fracción gruesa, los cuales estuvieron en el muestreo en el mismo instante.

Para las estaciones de El Monte y Ñuñoa se utilizó un equipo IMPROVE, el cual divide el material en fracción fina y total.

Este equipo se creó con la idea de muestrear en lugares de baja contaminación que tuvieran problemas de visibilidad, como parques nacionales y reservas naturales, razón por la cual se utilizó para muestrear en Ñuñoa y El Monte, debido a que históricamente los niveles de partículas presentes en estos lugares son inferiores a los registrados en Pudahuel.

El principio de muestreo del equipo IMPROVE es similar al dicótomo, sólo que éste posee 3 módulos, dos de ellos son utilizados para el ingreso de material, los cuales poseen bombas y flujos diferentes, no existiendo un impactador virtual. Estas dos vías de ingreso al poseer distinto volumen de muestreo colectan distintas fracciones de material, colectando fracción fina con un flujo cercano a los $22,8 \text{ Lmin}^{-1}$, mientras que la fracción total es colectada a volúmenes cercanos a $16,8 \text{ Lmin}^{-1}$. Este material entrante es depositado en filtros de teflón de 27 mm. de diámetro, independientes de cada módulo.

Al igual que para el equipo dicotómico, este muestreador posee un módulo de control, el cual permite regular los flujos de las dos bombas utilizadas y programar las mismas para iniciar y terminar un muestreo a determinada hora y fecha.

En la siguiente figura se muestra el diagrama seguido por un equipo IMPROVE:

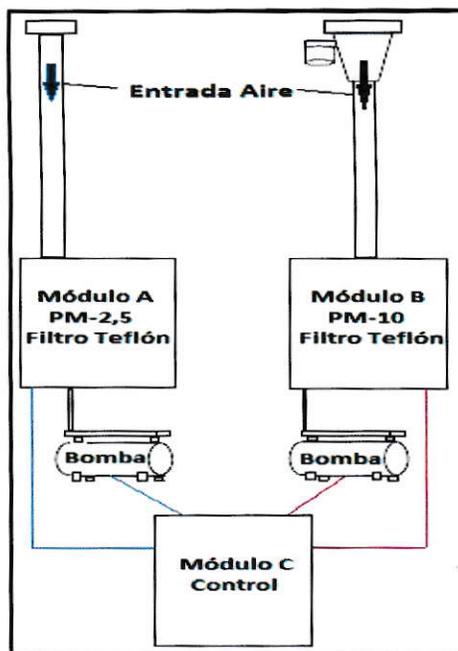


Figura 10: Diagrama del Equipo IMPROVE

En la siguiente figura se presentan los equipos instalados en los sitios utilizados en este estudio:



Equipo IMPROVE instalado en sitio El Monte, unido a estación meteorológica

Equipo Dicotómico instalado en sitio Pudahuel

Figura 11: Muestreadores utilizados en la campaña

En el anexo B: "Validación de muestreadores Dicótomo/IMPROVE" se presenta la validación de los equipos utilizados, con el fin de que los valores obtenidos en la campaña sean comparativos entre ellos.

2.3 Limpieza Material y preparación de Estándares:

2.3.1 Lavado del material:

2.3.1a Limpieza material:

El lavado del material a utilizar será llevado a cabo siguiendo el protocolo del Laboratorio de Química Bio-Inorgánica y Analítica Ambiental, de la Universidad de Antofagasta, este consta de tres pasos, en el primero de ellos se busca eliminar los residuos de materia orgánica con posibles trazas metálicas. Esto se realiza enjuagando el material con agua destilada, llenándolo con HNO₃ 2M Merck calidad p.a. por 24 h, para retirar finalmente el ácido y enjuagar el material con agua destilada. El segundo paso busca eliminar los residuos de metales asociados a compuestos inorgánicos, esto se realiza llenando el material proveniente del paso 1 con HCl 2M Merck calidad p.a. por 24 h, para ser posteriormente enjuagado con agua destilada. Finalmente el tercero busca eliminar residuos de complejos metálicos presentes, esto se realiza llenando el material del paso 2 con EDTA 0,01 M Merck calidad p.a. por 24 h, para finalmente lavar el material de vidrio con agua desionizada calidad Milli-Q y almacenar hasta utilización.

2.3.2 Preparación de estándares para validación analítica:

2.3.2a Fracción Soluble:

Para la fracción soluble, se analizaron 5 metales (Cd, Pb, Cu, Mn y Zn). Las soluciones estándares son preparadas a partir de estándares Tritrisol Merck, de 1000 mgL⁻¹ calidad Nist, con ellas se preparan concentrados de 1000 µgL⁻¹ con la ayuda de

una propipeta Transferpette S Digital Brand, utilizando agua desionizada calidad Milli-Q. Posteriormente se realizan nuevas diluciones para realizar la validación y las curvas de calibración de cada elemento.

Cabe destacar que para este estudio se utilizaron dos líneas de absorción para cobre, la primaria (324,754 nm, 100% sensibilidad) y la secundaria (327,396 nm, 45% sensibilidad). Estas líneas se suman para obtener un valor de Cu, mientras que sus desviaciones estándar se promedian. Esto mejora la sensibilidad del método, ya que la pendiente se ve agudizada.

2.3.2.b Fracción Residual:

Para la fracción residual, se analizaron 7 metales (Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Mn y Zn). Debido al efecto matriz presente por los reactivos adicionados para la digestión ácida, se preparó una muestra artificial, mediante la digestión de filtros blancos y la adición de los reactivos utilizados para la digestión ácida. En ellos se preparó un concentrado de 28 mgL⁻¹ para Cr, 20 mgL⁻¹ para Ni, Pb, Cu, Mn y Zn y 10 mgL⁻¹ para Cd, esto con el fin de realizar la validación y las curvas de adición estándar respectivas, utilizando estándares Tritrisol Merck calidad Nist en todos los casos.

En este estudio se utilizaron la línea primaria (359,349 nm, 100% sensibilidad) y secundaria (357,869 nm, 128% sensibilidad) de absorción para Cr, caso similar al ocurrido con Mn, en que se utilizaron las líneas 279,482 nm, 100% sensibilidad (primaria) y 279,827 nm, 77% sensibilidad (secundaria).

Se prepararon también tres materiales de referencia de masa y concentración conocida, con el fin de evaluar porcentaje de recuperación.

2.4 Preparación de Extractos:

Se llevaron a cabo dos extracciones, la primera para extraer la fracción soluble de metales presentes en el filtro impactado, mientras que en la segunda se extrajo la fracción residual por medio de digestión ácida:

2.4.1 Fracción Soluble:

La preparación de las muestras se llevó a cabo de la siguiente manera:

Cortar anillo de los filtros, con el fin de depositarlos en un tubo centrífuga, al cual se le agregar 15 mL de agua desionizada Milli-Q durante 15 minutos a temperatura ambiente, utilizando en este caso un equipo sonicador Elma modelo Elmasonic S. Posteriormente se extrae mediante una jeringa el líquido sobrenadante, el cual es filtrado con la ayuda de un filtro jeringa de 1 μ m, para recuperar los solidos en suspensión. Finalmente el filtro jeringa y el filtro de material particulado se almacenan para extracción residual y la solución acuosa filtrada se acidifica con 120 μ L HNO₃ J.T. Baker Trace Metal Grade, para prevenir precipitación de sales. (Organización Mundial de la Salud, 1995). Lo descrito anteriormente se muestra en la figura 12, la cual describe la extracción soluble:

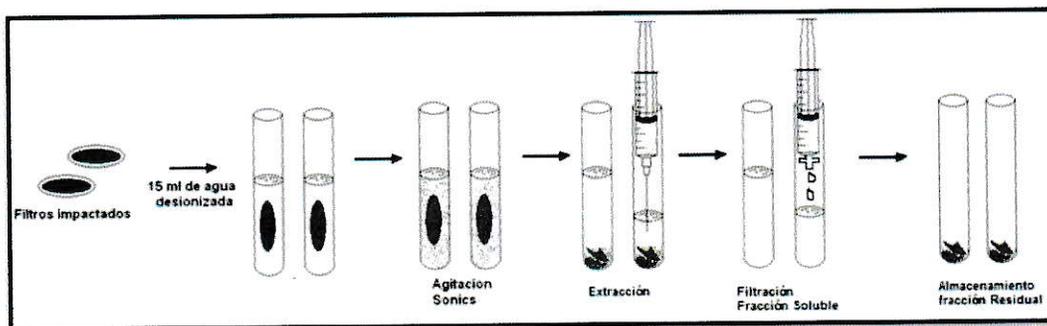


Figura 12: Esquema preparación fracción soluble

2.4.2 Fracción Residual:

Los filtros provenientes de la extracción residual fueron sometidos a digestión ácida asistida por microondas, utilizando una digestión de dos etapas con generación *In-Situ* de ácido fluorhídrico (Kulkarni y col., 2003).

El paso 1 consiste en depositar los filtros en la bomba de teflón previamente lavada y seca, a la cual se le agregan 3 mL de HNO₃ J.T. Baker trace grade metal y 0,8 mL de NaF 1M Suprapur Merck. Con los reactivos agregados se procede a cerrar la bomba y a digerir en microondas CEM Mars Xpress llevando la bomba a 50 °C por 5 minutos a 400 W, luego a 100°C por 10 minutos a 600W, a 200°C por 10 minutos a 800W y manteniéndolo a esta temperatura por 20 minutos. Luego de dejar enfriar se procede al paso 2 de la digestión, esto se realiza agregando 3 mL de H₂O₂ p.a. Merck 30% y 1,2 mL de H₃BO₃ suprapur Merck. El programa de digestión incluye llevar la muestra a 75°C por 5 minutos a 600W, luego a 125°C por 10 minutos a 400W y mantener esta temperatura por 20 minutos más.

Finalmente se extrae la mezcla de ácidos, se trasvasija y afora a un matraz de 25 mL para ser almacenado hasta análisis.

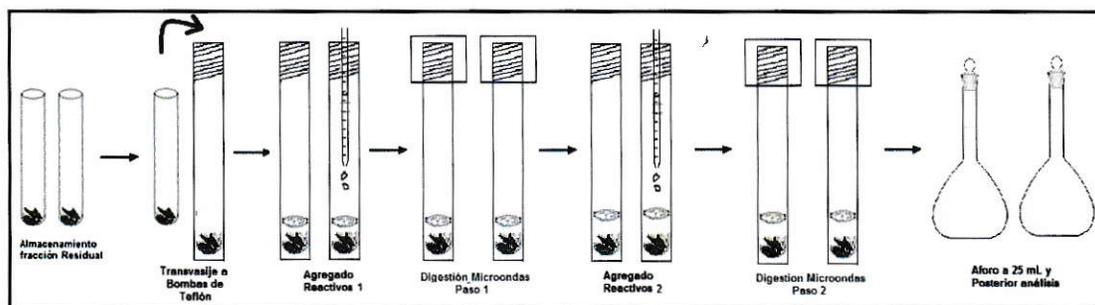


Figura 13: Esquema preparación fracción residual

2.5 Análisis de muestras

El análisis de muestras se llevó a cabo mediante la técnica de absorción atómica de alta resolución, acoplándose un accesorio denominado Atom-Trap.

Este análisis fue desarrollado en Antofagasta, en el Laboratorio de Química Inorgánica, Bio-Inorgánica y Analítica Ambiental de la Universidad de Antofagasta a cargo del profesor Domingo A. Román Silva, mediante un convenio entre este laboratorio y el Centro de Ciencias Ambientales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile a cargo del profesor Dr. Raúl G.E. Morales Segura.

2.5.1 Absorción atómica de alta resolución con fuente continua (HRCS-AAS)

Desde el año 2003, se ha desarrollado este nuevo sistema de absorción atómica, el cual incorpora dos nuevas tecnologías, una de ellas es la alta resolución, esto significa que la ventana de lectura que el equipo es capaz de discriminar es de 2 μm por pixel, de manera tal que diferencia muy bien el pico generado por el elemento a determinar respecto a los originados por ruidos y otros compuestos presentes en la matriz, mejorando los límites de detección alcanzados. La segunda de ellas es que estos equipos poseen una lámpara de xenón de fuente continua, capaz de emitir luz en todas las longitudes usadas en absorción atómica, esto además de permitir ampliar enormemente la gama de metales que se pueden determinar, da la opción de utilizar tanto la línea primaria de absorción, como la secundaria para algunos elementos, dependiendo de la sensibilidad que ésta última posea.

El equipo utilizado es el Analitik-Jena contraAA 300 (Analitik-Jena, 2004), el cual posee esta tecnología (HRCS-AAS). A este equipo se le acopló un accesorio llamado "Atom Trap". En la figura 14 se muestra este accesorio en su soporte, como se instala

sobre el mechero tradicional de absorción atómica y finalmente cuando la llama del mechero atraviesa por sus ranuras:

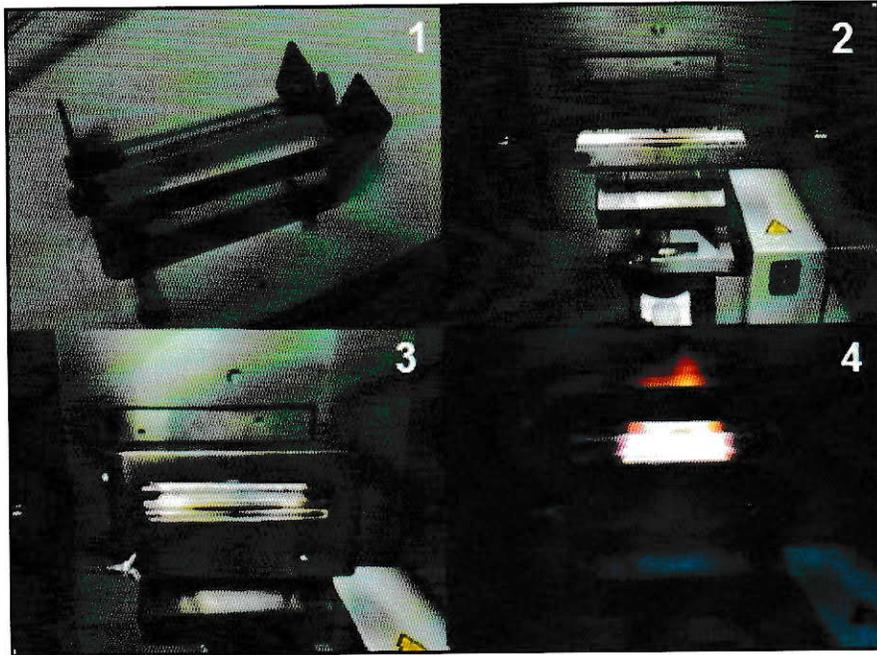


Figura 14: Instalación y utilización del "Atom Trap"

2.5.2 Atom-Trap

Corresponde a un tubo de cuarzo inglés (99,999% de pureza) de 2,5 centímetros de diámetro interior, el cual posee dos ranuras de diferente tamaño, ubicadas en las paredes del tubo, paralelas una de otra, una de ellas posee 100 mm de largo y otra, más pequeña, 50 mm. Este tubo se instala sobre el mechero del equipo, entrando la llama por la ranura más grande, saliendo posteriormente por la más pequeña. Esto genera el efecto de "cuello de botella" que permite una permanencia mayor de los átomos en el paso óptico del equipo. La función del accesorio Atom-Trap es mejorar la sensibilidad entregada por el equipo de alta resolución, que dependiendo del elemento mejora desde 1 a 5 veces (Moffett, 2010).

2.6 Validación Analítica:

La validación analítica de parámetros incluyó la determinación de precisión del método, la linealidad, la exactitud, el límite de detección y cuantificación, el porcentaje de recuperación, la repetibilidad y precisión intermedia.

Estos parámetros fueron realizados por separado para las dos fracciones analizadas en este estudio, esto, debido al efecto matriz que genera la presencia de un medio ácido como el generado en la digestión ácida con pH muy bajos y otro con pH casi neutro (~6,5) como lo es la sonicación con agua desionizada.

2.6.1 Linealidad

2.6.1a Fracción Soluble:

Para establecer el rango de linealidad del método se elaboraron curvas de calibración utilizando para ello soluciones en concentraciones que van entre los 0 a los 100 μgL^{-1} para el caso de Cadmio y entre 0 a 200 μgL^{-1} para los demás metales.

2.6.2b Fracción Residual:

Para el caso de la fracción residual, al ser una matriz mucho más compleja, se utiliza el método de adición estándar para los distintos metales. Esto se realizó creando una matriz simulada utilizando blancos de filtros y los ácidos de digestión, a la cual se le realizó una micro-adición de 100 μL de un concentrado, para dejar concentraciones de 25 μgL^{-1} para Cadmio, 50 μgL^{-1} para Zn, Cu, Mn, Ni y Pb y 70 μgL^{-1} para el caso de Cr. Luego esta muestra "sintética" se dividió en 5 fracciones, realizando micro-adiciones de 50 μL para la segunda fracción, 100 μL para la tercera, 150 μL para la cuarta y 200 μL para la quinta, quedando en concentraciones adicionadas que van desde los 25 μgL^{-1} hasta los 280 μgL^{-1} dependiendo del metal.

A continuación se muestran las concentraciones utilizadas para la curva de calibración de la fracción soluble y la curva de adición estándar de la fracción residual:

Tabla 3: Valores para curvas de calibración, fracción soluble

ELEMENTO	1 ^{era} Concentración [µgL ⁻¹]	2 ^{da} Concentración [µgL ⁻¹]	3 ^{era} Concentración [µgL ⁻¹]	4 ^{ta} Concentración [µgL ⁻¹]
Cd	25	50	75	100
Cu	50	100	150	200
Mn	50	100	150	200
Pb	50	100	150	200
Zn	50	100	150	200

Tabla 4: Valores para curvas de adición estándar, fracción residual

ELEMENTO	Muestra Artificial [µgL ⁻¹]	1 ^{era} Micro-Adición [µgL ⁻¹]	2 ^{da} Micro-Adición [µgL ⁻¹]	3 ^{era} Micro-Adición [µgL ⁻¹]	4 ^{ta} Micro-Adición [µgL ⁻¹]
Cd	25	25	50	75	100
Cr	70	70	140	210	280
Cu	50	50	100	150	200
Mn	50	50	100	150	200
Ni	50	50	100	150	200
Pb	50	50	100	150	200
Zn	50	50	100	150	200

Finalmente cabe destacar que para evaluar la certeza de las curvas de adición estándar, se determinó la concentración de la muestra sintética entregada por las curvas, esto se realizó llevando el intercepto a cero con el fin de extrapolar la recta obtenida hasta valor cero del eje y correspondiente al segundo cuadrante del plano cartesiano, los cálculos para ello, se presentan en el Anexo E "Cálculos matemáticos de curvas de adición estándar".

2.6.2 Precisión

2.6.2a Repetibilidad

Para evaluar la repetibilidad del método se prepararon soluciones de concentración conocida para los metales a determinar, utilizando agua desionizada en el caso de la fracción soluble, en donde se utilizó una solución de $25 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cd y $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cu, Mn, Pb y Zn.

Mientras que para la fracción residual se utilizó un muestra de $70 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cr, $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cu, Mn, Pb, Zn, Ni y $25 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cd preparada en los reactivos de digestión de filtros blancos.

Estas muestras fueron medidas nueve veces con el fin de calcular la desviación estándar del método, utilizando la siguiente ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}{N-1}} \quad \text{E-1}$$

Donde:

χ_i = Valor i-ésimo de medición

$\bar{\chi}$ = Promedio de valores medidos

N= Cantidad de medidas realizadas

Posterior a éste cálculo se estudió el porcentaje de variación referido al valor de absorbancia entregado por el equipo.

2.6.2b Precisión Intermedia

Para obtener la precisión intermedia se realizaron mediciones a una misma muestra homogénea de concentración conocida en dos días distintos, con el fin de conocer como varían las mediciones en un rango de tiempo de análisis y como afectan los factores externos como la temperatura, la humedad relativa, etc., calculando la desviación estándar del método para días consecutivos de medición, utilizando la E-1 antes indicada.

Posterior a éste cálculo se estudió el porcentaje de variación referido al valor de absorbancia entregado por el equipo para los días de medición.

En el caso de la fracción soluble se utilizó una muestra que contenía $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cd y 100 de Cu, Mn, Zn y Pb, determinándose en triplicado en los dos días.

Para la fracción residual se utilizó una muestra que contenía $100 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cd y $200 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cu, Mn, Zn, Ni, Pb y $280 \mu\text{gL}^{-1}$ de Cr, siendo determinada en triplicado durante los dos días igual que en el caso anterior.

2.6.3 Exactitud

2.6.3a Porcentaje de recuperación

El Porcentaje de recuperación se evaluó utilizando material de referencia NIST 1633b "Coal Fly Ash". De este material se extrajo una fracción aproximada a 10 mg utilizando una balanza doble rango, siendo depositada en la superficie de filtros blanco,

filtros que se congelan durante 24 h, con el fin de alcanzar temperaturas de almacenaje, proceso realizado por triplicado.

Luego a estos filtros se les aplicó el mismo protocolo de extracción residual que para los filtros del período seleccionado, para finalmente comparar la concentración teórica con la obtenida mediante las curvas de adición estándar.

2.6.3b Error del Método

El error asociado al método se evaluó utilizando soluciones de concentración teórica conocida para posteriormente determinar la concentración experimental entregada por la curva de calibración o las curvas de adición estándar.

Para el caso de la fracción soluble se utilizó una muestra que contenía 75 μgL^{-1} de Cd y 150 μgL^{-1} de Cu, Mn, Pb y Zn, mientras que para la fracción residual se utilizó una muestra que contenía 280 μgL^{-1} de Cr, 200 μgL^{-1} de Cu, Mn, Zn, Pb, Zn y 100 μgL^{-1} de Cd.

El error absoluto del método, se determina utilizando la E-2:

$$Ea = \bar{\chi} - \chi_t \quad \text{E-2}$$

Donde:

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

χ_t = Valor aceptado como verdadero.

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

$$Er = \frac{|Ea|}{\chi_t} * 100 \quad E-3$$

Donde:

χ_t = Valor aceptado como verdadero.

2.6.4 Límite de detección

El límite de detección se obtuvo utilizando la señal de dos blancos entregada por el equipo para ambas fracciones, estos blancos se miden por triplicado, determinándose la desviación estándar del blanco (s_{bl}). Con este valor determinado y asumiendo que la señal del blanco es cero, debido a que presenta valores positivos y negativos de absorbancia, se utiliza la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{3 * s_{bl}}{b} \quad E-4$$

Donde:

b = Pendiente de la curva de calibración.

s_{bl} = Desviación estándar del blanco estimada.

2.6.5 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación se realizó de manera similar, sólo se modificó la constante k , que para el caso del límite de detección es igual a 3, generando con esto un nivel de confianza de un 95%. En este caso se utiliza un k igual a 10.

$$LC = \frac{10 * s_{bl}}{b} \quad E-5$$

2.7 Análisis Estadístico:

Para realizar esto se utilizará el análisis de varianza de un factor, técnica que en un primer comienzo fue desarrollada por el estadístico y genetista R. A. Fisher (Bower, 2000).

Esta herramienta busca establecer si existen diferencias significativas entre dos conjuntos de datos, que en este caso serán los niveles encontrados en un sitio urbano-industrial versus un sitio urbano-residencial, y un sitio urbano-industrial versus un sitio rural, que en este caso corresponden a la comparación entre Pudahuel-Ñuñoa y Pudahuel-El Monte. Para este análisis se evaluó por separado cada metal en su fracción soluble y residual.

Estas diferencias son significativas cuando el término probabilidad o "P", posee un valor inferior a 0,05. Si este valor de P es superior a éste valor se considera que no existen diferencias significativas entre los subconjuntos de datos.

III. Resultados y Discusión

3.1 Validación analítica del método

A continuación se presentan dos tablas (5 y 6) que resumen los principales valores obtenidos en esta validación:

Tabla 5: Resumen datos de Validación

Elemento	Linealidad		Repetibilidad			
	Fracción Soluble	Fracción Residual	Fracción Soluble		Fracción Residual	
	Coefficiente de Correlación (r^2)	Coefficiente de Correlación (r^2)	DS	Coefficiente Variación (%)	DS	Coefficiente Variación (%)
Cu	0,99910	0,99605	1,43E-03	4,7	4,00E-04	9,9
Mn	0,99841	0,99567	2,50E-04	1,7	1,89E-03	7,0
Cd	0,99864	0,99899	9,00E-04	7,2	6,40E-04	4,7
Zn	0,99995	0,98934	8,36E-03	8,4	4,41E-03	7,1
Pb	0,99941	0,99177	7,20E-04	6,4	5,10E-04	7,1
Ni	--	0,99100	--	--	2,90E-04	5,2
Cr	--	0,99757	--	--	4,90E-04	9,0

Tabla 6: Resumen Datos de Validación - Continuación

Elemento	Precisión Intermedia		Porcentaje de Recuperación	Error del Método	
	Fracción Soluble	Fracción Residual	Fracción Total	Fracción Soluble	Fracción Residual
	Coefficiente Variación	Coefficiente Variación	Porcentaje Recuperación	Error Relativo (%)	Error Relativo (%)
Cu	2,6	3,7	99,4	0,5	3,6
Mn	2,6	7,4	87,2	8,6	8,6
Cd	2,8	6,3	108,7	7,3	9,5
Zn	1,7	0,5	99,5	7,1	14,6
Pb	2,8	4,7	81,7	2,7	1,1
Ni	--	2,8	80,7	--	6,0
Cr	--	2,3	85,3	--	5,4

3.1.1 Linealidad

3.1.1a Fracción Soluble:

Las curvas de calibración, las cuales se presentan en la figura 1a del Anexo A: "Validación Analítica del Método", presentan linealidad en todo el rango de concentraciones (25-200 μgL^{-1}), con coeficientes de correlación superiores a 0,99. Los errores asociados a las mediciones son muy pequeños, siendo de mayor relevancia en el zinc.

Cabe señalar que tanto la línea de absorción primaria (324,754 nm), como la secundaria (327,396 nm) de Cu, presentaron linealidad en el rango de trabajo, esto se presenta en el Anexo C: "Curvas de Calibración, líneas secundarias".

3.1.1b Fracción Residual:

Las curvas de adición estándar realizadas muestran linealidad en todo el rango de adiciones, con coeficientes de correlación superiores a 0,98 para todos los metales en estudio.

Las curvas de adición realizadas se muestran en la figura 2a del Anexo A: "Validación analítica del método" al igual que la fracción soluble.

Para el caso de Cr y Mn, las curvas fueron realizadas utilizando tanto la línea primaria como la secundaria, resultando ambas lineales, por ello fueron sumadas al igual que cobre en la fracción soluble, las curvas de las líneas por separado se presentan en el Anexo C: "Curvas de Calibración, líneas secundarias".

Un caso particular es el Mn, para el cual se obtuvo un valor sobre los límites permitidos, pudiendo deberse a una mala preparación en el estándar.

Los valores de absorbancia obtenidos para cada elemento en triplicado para las curvas de calibración se presentan en el Anexo D: "Valores de absorbancia para curvas de calibración para iones metálicos".

3.1.2 Precisión

3.1.2.1 Repetibilidad

3.1.2.1a Fracción Soluble

Los porcentajes de variación entre mediciones son inferiores al 10% para los metales en estudio, siendo considerados aceptables, para el caso de cobre, tanto sus líneas independientes como la suma de ellas presentan variaciones inferiores al 10%.

3.1.2.1b Fracción Residual

Al igual que en la fracción soluble, los porcentajes de variación entre mediciones son inferiores al 10%, siendo considerados aceptables. Para los elementos con dos líneas, se observa que el porcentaje de variación entregado por la suma de líneas es considerado bueno.

En contraste, la fracción soluble presenta porcentajes de variación inferiores a la fracción residual, debido posiblemente al efecto matriz, debido a la presencia en ella de interferentes como pueden ser por ejemplo la presencia de iones hidrogeno o aniones como el fluoruro u otros como cianuros, los cuales pueden generar cambios en la señal que llega al detector a ciertas longitudes de onda. Para el caso de Mn el porcentaje de variación de la fracción soluble es el más bajo de todos (1,7%), en cambio para la fracción residual es de un 7%.

3.1.2.2 Precisión Intermedia

3.1.2.2a Fracción Soluble:

Los valores obtenidos indican que el efecto de factores externos como la temperatura, la humedad relativa, etc. puede ser considerado menor, ya que no supera el 4 %. Cabe destacar la baja variación de la línea secundaria de cobre, respecto a la primaria, la cual posee el valor más alto de variación, los valores se presentan en la tabla 7a del Anexo A.

3.1.2.2b Fracción Residual:

Los porcentajes de variación para la fracción residual son mayores que para la fracción soluble, esto se puede explicar nuevamente por el efecto matriz, ya que al igual que la replicabilidad las variaciones son mayores. Un caso particular es el Mn 279,8 nm el cual posee una variación diaria superior al 10%, pero al calcular la suma

de ambas líneas este porcentaje es de sólo 7,4 % considerándose aceptable, los valores determinados se presentan en la tabla 9a del Anexo A.

3.1.3 Exactitud

3.1.3.1 Porcentaje de Recuperación

Se observa que los porcentajes de recuperación superan en todos los casos el 80%, sólo para el caso de Cd el porcentaje de recuperación es de sobre el 100%, esto puede ser debido principalmente a la baja concentración presente en el estándar Nist, lo cual genera una alta variabilidad en los resultados de absorbancia obtenidos.

3.1.3.2 Error del método

3.1.3.2a Fracción Soluble:

Los errores relativos no superan el 10% para ningún elemento, estando dentro de los límites analíticos permitidos.

Cabe destacar que el promedio para el caso de cobre utilizando la línea primaria y secundaria se llevó a cabo determinando los promedios individuales de absorbancia lo que fueron sumados para determinar finalmente la concentración a partir de la curva de calibración.

3.1.3.2b Fracción Residual:

Los errores relativos obtenidos son inferiores al 10%, esto indica que son aceptables. Un caso particular es el Zn, ya que el valor de error relativo obtenido es superior a 10%, esto se puede explicar por una mala preparación de la solución o una contaminación por Zn.

En comparación, generalmente la fracción soluble presenta errores absolutos y relativos más bajos, debidos nuevamente a la matriz asociada a cada una de las fracciones.

3.1.4 Límite de Detección:

3.1.4.1a Fracción Soluble:

A continuación se presentan los límites de detección obtenidos para la fracción soluble de acuerdo a la E-4 (pág. 34) de materiales y métodos:

Tabla 7: Límites de Detección Fracción Soluble

ELEMENTO	LD (μgL^{-1})
Cd	0,28
Pb	2,48
Mn	1,01
Zn	0,25
Cu	0,25

3.1.4.1b Fracción Residual:

Al igual que la fracción soluble, se muestra a continuación los límites obtenidos para la fracción residual:

Tabla 8: Límites de Detección fracción residual

ELEMENTO	LD (μgL^{-1})
Zn	1,55
Pb	1,97
Ni	2,18
Cu	2,21
Cd	0,62
Mn	1,66
Cr	0,84

Sobre los datos obtenidos podemos mencionar que los límites de detección y cuantificación encontrados para la fracción soluble son más bajos que para la fracción residual, esto debido principalmente al efecto matriz generado en la fracción residual. La única excepción la presenta el Pb, el cual posee un valor levemente mayor en la fracción soluble, respecto a la residual.

3.1.5 Límite de Cuantificación:

3.1.5.1a Fracción Soluble:

Los límites de cuantificación se calcularon de acuerdo a la E-5 (pág. 35) presentada en materiales y métodos, presentando los siguientes valores:

Tabla 9: Límites de Cuantificación Fracción Soluble

ELEMENTO	LC (μgL^{-1})
Cd	0,93
Pb	8,16
Mn	3,33
Zn	0,85
Cu	0,83

3.1.5.1b Fracción Residual:

Finalmente se muestran los límites de cuantificación para la fracción residual, de acuerdo a la E-5 (pág. 35) al igual que el caso anterior:

Tabla 10: Límites de Cuantificación Fracción Residual

ELEMENTO	LC (μgL^{-1})
Zn	5,19
Pb	6,43
Ni	7,01
Cu	7,50
Cd	2,04
Mn	5,40
Cr	2,86

Los valores obtenidos en la fracción residual, son en comparación mayores que la fracción soluble, el más importante de ellos es el Zn, el cual sube de $0,85 \mu\text{gL}^{-1}$ a sobre $5 \mu\text{gL}^{-1}$ para la fracción residual. Caso similar a lo ocurrido con el Cu, que sube $0,83 \mu\text{gL}^{-1}$ a $7,5 \mu\text{gL}^{-1}$ en la fracción residual.

3.2 Metales Pesados en los sitios de estudio.

3.2.1 Análisis gravimétrico

A continuación se presentan las masas de material particulado registradas en episodio en estudio:

Tabla 11: Análisis gravimétrico de los filtros del episodio estudiado

		Episodio	Masa Filtro Blanco (mg)	Masa Filtro Impactado (mg)	Masa de Partículas (mg)
Período 1	Muestreo 1	Pudahuel Fino	110,81	112,07	1,26
		Pudahuel Grueso	116,85	118,46	1,61
		Ñuñoa Fino	42,15	44,37	2,22
		Ñuñoa Total	44,95	49,03	4,08
	Muestreo 2	Pudahuel Fino	113,11	114,45	1,34
		Pudahuel Grueso	112,01	113,31	1,30
		Ñuñoa Fino	41,74	44,28	2,54
		Ñuñoa Total	43,04	47,56	4,52
Período 2	Muestreo 3	Pudahuel Fino	108,16	109,79	1,63
		Pudahuel Grueso	104,83	106,44	1,61
		El Monte Fino	41,18	42,32	1,14
		El Monte Total	42,13	43,47	1,34
	Muestreo 4	Pudahuel Fino	108,05	109,79	1,74
		Pudahuel Grueso	104,07	105,37	1,30
		El Monte Fino	43,08	44,31	1,23
		El Monte Total	44,47	45,56	1,09

En general las masas poseen valores entre 1 y 2 mg para todos los sitios y muestreos. Las masas más pequeñas se encuentran en El Monte, mientras que las mayores masas de partículas se registraron tanto en los filtros finos como totales de

Ñuñoa, en los cuales se registran valores de hasta cuatro veces el promedio de partículas de los demás sitios.

3.2.2 Análisis de metales en el episodio seleccionado

A continuación, se analizarán en detalle los niveles encontrados para los distintos metales, en los períodos en estudio, incluyendo una comparación entre sus fracciones soluble y residual, y también entre sitios:

3.2.2.1 Cadmio:

3.2.2.1a Niveles de cadmio encontrados en el período 1:

En la siguiente figura, se muestran los niveles de cadmio obtenidos para los muestreos 1 y 2 del período 1, se muestreó en forma simultánea en Pudahuel y Ñuñoa, tanto en sus fracciones finas como gruesas, los códigos M1-F al M2-F indican los niveles finos tanto para Ñuñoa como para Pudahuel, mientras que los códigos M1-G al M2-G indican niveles gruesos para Ñuñoa y Pudahuel, códigos que se mantienen entre las figuras 15 y 28. Las barras grises corresponde la fracción residual de Pudahuel, las barras grises tachadas horizontalmente corresponden a la fracción residual de Ñuñoa, las barras celestes son la fracción soluble de Pudahuel y las barras celestes tachadas horizontalmente son la fracción soluble de Ñuñoa. Este código de colores se repite entre las figuras 15 y 28.

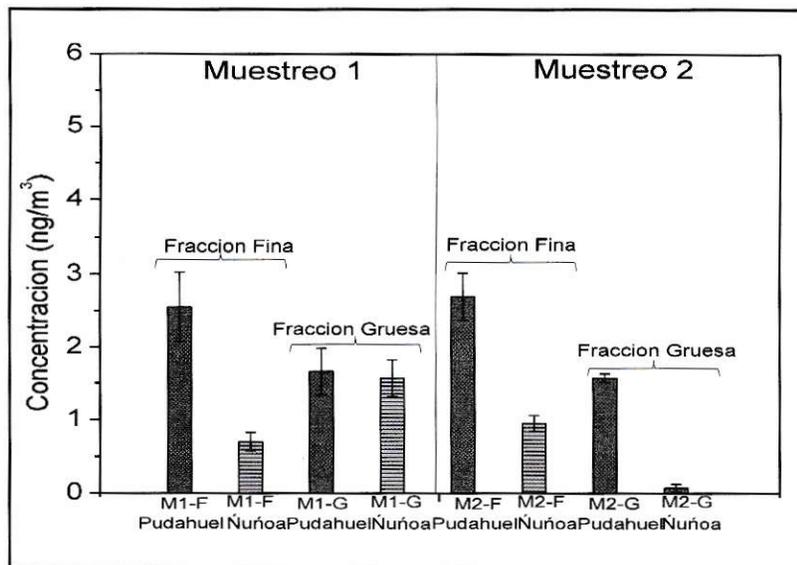


Figura 15: Cadmio en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual

Se observa es que en ambos sitios y muestreos, la fracción soluble esta por completo bajo el límite de detección ($0,28 \mu\text{g/L}^{-1}$). Además, se observa que los niveles encontrados en la fracción fina son por lo general mayores a los presentes en la fracción gruesa, junto con ello se denota un mayor nivel en Pudahuel respecto a los valores de Ñuñoa, esto debido a procesos de incineración de basura y/o la existencia de fundiciones secundarias de hierro presentes en zonas aledañas.

3.2.2.1b Niveles de cadmio encontrados en el período 2:

En la figura 16, se muestran los niveles de cadmio obtenidos para los muestreos 3 y 4 del período 2, se muestreó en forma simultánea en Pudahuel y El Monte, tanto en sus fracciones finas como gruesas, los códigos M3-F al M4-F indican los niveles finos tanto para El Monte como para Pudahuel, mientras que los códigos M3-G al M4-G indican niveles gruesos para El Monte y Pudahuel, códigos que se mantienen entre las figuras 16 y 28.

Al igual que en la figura anterior, las barras grises corresponde la fracción residual de Pudahuel, mientras que las barras grises tachadas perpendicularmente corresponden a la fracción residual de El Monte, las barras celestes son la fracción soluble de Pudahuel y las barras celestes tachadas perpendicularmente son la fracción soluble de El Monte. Este código de colores se repite entre las figuras 16 y 28:

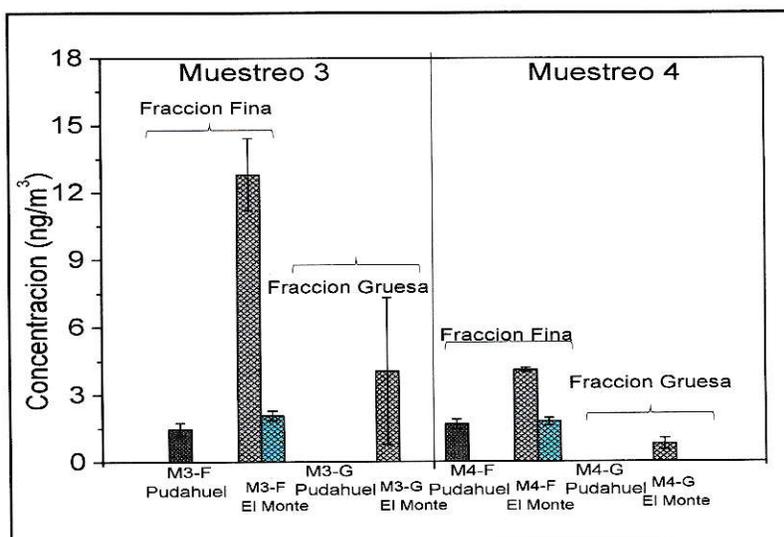


Figura 16: Cadmio en Pudahuel/El Monte, fracción soluble-residual

En los muestreos 3 y 4 se observan que existen niveles sobre el límite de cuantificación para Cd en su fracción fina-soluble para el sitio El Monte, donde además se observan altos niveles en la fracción residual-gruesa y residual-fina del muestreo 3.

Los niveles encontrados en Pudahuel son inferiores a los de El Monte en todos los muestreos, manteniendo sus niveles respecto a los muestreos 1 y 2.

Resultan interesantes los niveles encontrados en la fracción soluble-fina del sitio El Monte, lo que permite aún más la entrada de este metal al organismo humano. Los niveles encontrados son posiblemente por la utilización de fertilizantes fosforados con presencia de trazas de Cd en su contenido (Villanueva, 2007).

3.2.2.2 Cobre:

3.2.2.2a Niveles de cobre encontrados en el período 1:

A continuación, se presentan los niveles de cobre obtenidos en los muestreos 1 y 2, tanto en su fracción fina como gruesa para sitios de muestreo Pudahuel y Ñuñoa:

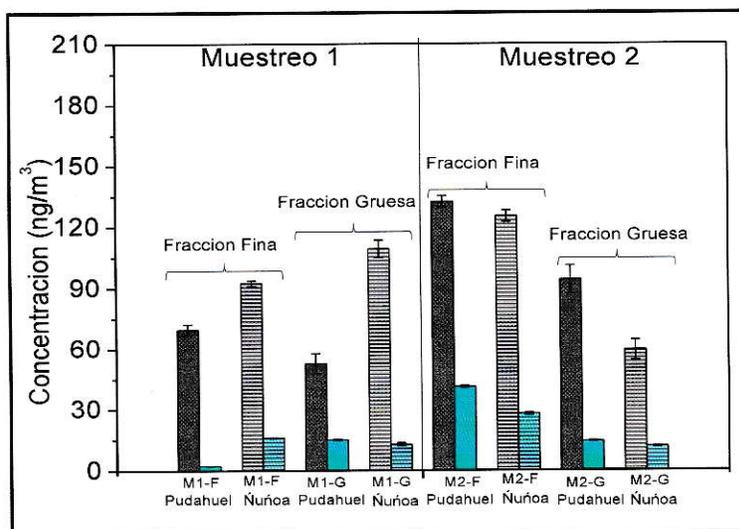


Figura 17: Cobre en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual

De la figura 17, se deduce que los niveles en la fracción residual son mucho mayores que en la soluble para los dos sitios.

Los niveles para el muestreo 1 son mayores en sitio Ñuñoa tanto para fracción fina como para la gruesa, caso contrario a lo ocurrido en el muestreo 2, donde se invierte esta tendencia encontrándose niveles más altos en Pudahuel.

Los niveles encontrados en la fracción residual nos hacen suponer que la fuente principal es proveniente del desgaste de pastillas de freno y otras piezas de automóviles y de partículas provenientes de fundiciones de cobre ubicadas en la zona noroeste de la ciudad, en las comunas de Quilicura y Pudahuel.

Los niveles encontrados en la fracción soluble son posiblemente provenientes también de las fundiciones de cobre, aumentando la toxicidad.

3.2.2.2b Niveles de cobre encontrados en el período 2:

A continuación en la figura 18, se presentan los valores para cobre obtenidos en el período 2, correspondiente a los muestreos 3 y 4 realizados simultáneamente en sitios El Monte y Pudahuel:

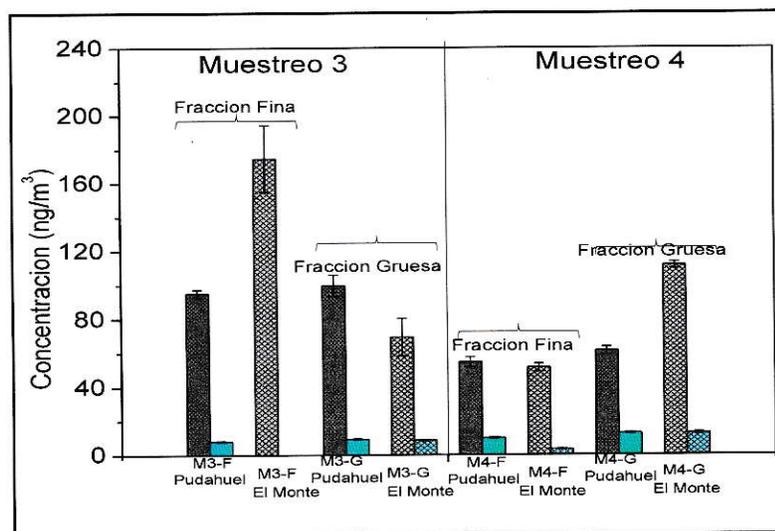


Figura 18: Cobre en Pudahuel/El Monte, fracción soluble-residual

De esta figura podemos mencionar que al igual que en caso anterior, los niveles de la fracción soluble para ambos sitios son muy inferiores.

En este período existe un fenómeno particular, ya que mientras en el muestreo 3 los niveles encontrados para la fracción fina-residual son mayores en El Monte, en la fracción gruesa-residual son superiores en Pudahuel. Caso totalmente opuesto en el muestreo 4, donde los niveles de la fracción fina-residual son levemente mayores en Pudahuel y en la fracción gruesa-residual son superiores en El Monte, indicando una alta variabilidad en los niveles.

Los niveles de cobre encontrados en El Monte se pueden explicar debido a la aplicación de fertilizantes como el sulfato de cobre, el cual se aplica por aspersión pudiendo ser transportado y transformado en la atmósfera o por quema de bio-masa fertilizada.

3.2.2.3 Manganeso:

3.2.2.3a Niveles de manganeso encontrados en el período 1:

En la figura 19 se presentan los valores de manganeso obtenidos para Pudahuel y Ñuñoa durante los muestreos 1 y 2, tanto es sus fracciones solubles, residuales:

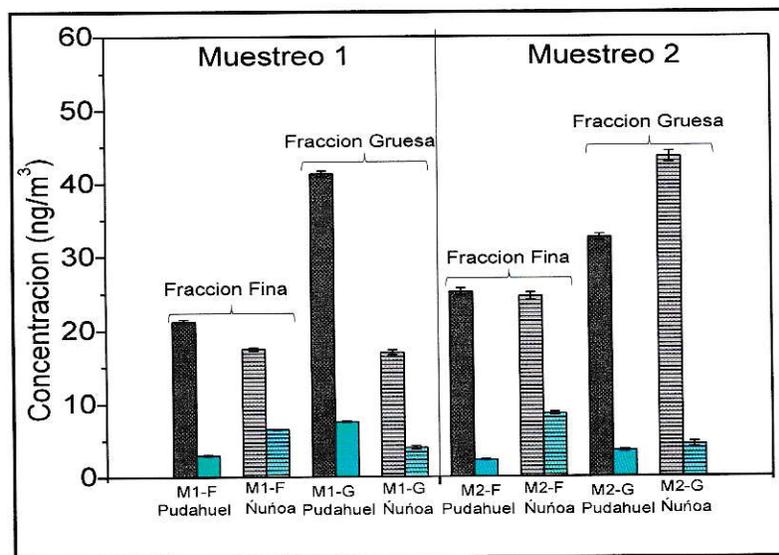


Figura 19: Manganeso en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual

De la figura 19 podemos deducir que para ambos sitios el manganeso es mayoritario en la fracción gruesa. Para el muestreo 1, los niveles son superiores para Pudahuel en la fracción residual tanto fina como gruesa. En la fracción soluble los

niveles son superiores en la fracción fina para Ñuñoa mientras que para la fracción residual son superiores en Pudahuel.

Para el muestreo 2 la tendencia es inversa, ya que para la fracción residual-fina y gruesa los niveles son superiores en Ñuñoa. En la fracción soluble los niveles son levemente superiores en Ñuñoa igual que en el muestreo 1.

Los niveles de manganeso encontrados en Ñuñoa, pueden ser debidos en gran medida a la presencia de fundiciones de acero inoxidable ubicadas en las comunas de San Joaquín y Macul como también a la presencia de fábricas de vidrio ubicadas en la comuna de Santiago. Los niveles de Pudahuel por su parte también pueden ser debido a la presencia de fundiciones en Conchalí y Cerro Navia.

3.2.2.3b Niveles de manganeso encontrados en el período 2:

Los niveles de manganeso obtenidos para los muestreos 3 y 4 en los que se muestreó simultáneamente en Pudahuel y El Monte, se presentan a continuación:

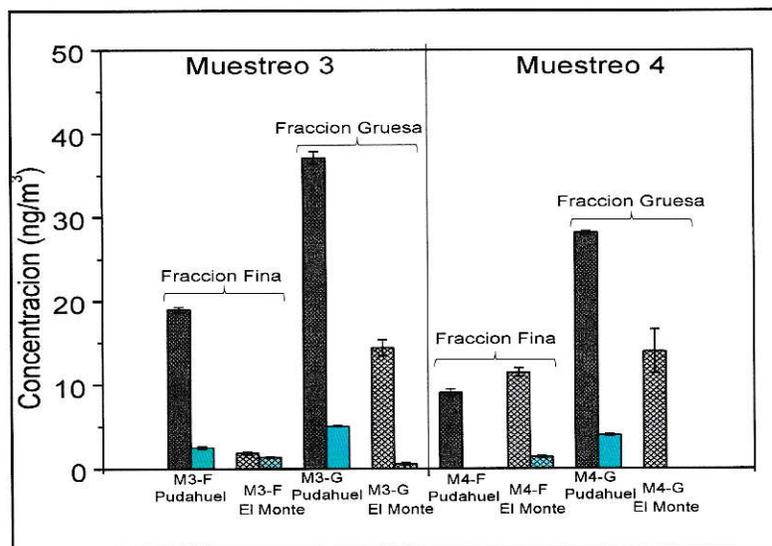


Figura 20: Manganeso en Pudahuel/El Monte, fracción soluble-residual

De la figura 20 podemos deducir que los niveles de manganeso en la fracción gruesa-residual son mucho mayores que en la fracción fina-residual para los dos sitios. Además los valores son superiores en Pudahuel para ambos muestreos y en todas las fracciones. Para la fracción soluble los niveles son superiores en Pudahuel respecto a El Monte.

Los bajos niveles de manganeso en El Monte, dan cuenta de la baja existencia de fuentes antropogénicas cercanas al sitio de muestreo, siendo atribuidos principalmente a fuentes naturales como aporte desde el suelo.

3.2.2.4 Plomo:

3.2.2.4a Niveles de plomo encontrados en el período 1:

Las concentraciones de plomo obtenidas para los sitios Pudahuel y Ñuñoa durante los muestreos 1 y 2 para las fracciones solubles, residuales, finas y gruesas se presentan a continuación:

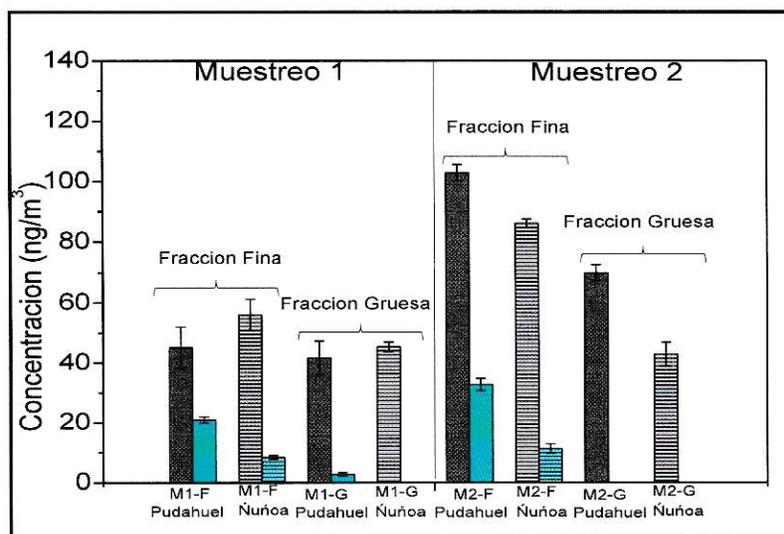


Figura 21: Plomo en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual

De la figura 21 se puede comentar que para el muestreo 1 los niveles de la fracción residual tanto fino como grueso son levemente superiores en Ñuñoa, caso inverso a lo ocurrido la fracción soluble, donde en sitio Pudahuel se encuentran niveles mayores. Para el muestreo 2 la tendencia es inversa, donde los niveles residuales de Pudahuel son superiores a los de Ñuñoa, mientras en la fracción soluble se mantiene el mismo patrón que en el muestreo 1.

Para ambos muestreos los niveles son superiores en la fracción fina. Finalmente la fracción gruesa soluble está bajo o muy cerca del límite de cuantificación.

Los altos niveles de Ñuñoa, pueden deberse a la presencia de flujo vehicular constante cercano a la estación de muestreo, caso similar a lo ocurrido en Pudahuel, sumado al aporte hecho por el aeropuerto ubicado en este sector, ya que determinaciones de niveles de plomo hechos en suelos de Pudahuel arrojan niveles muy bajos de plomo para esta zona de la ciudad como para pensar en un aporte desde el mismo.

3.2.2.4b Niveles de plomo encontrados en el período 2:

Los niveles de plomo encontrados en el período 2, que incluye los muestreos 3 y 4, se muestran a continuación:

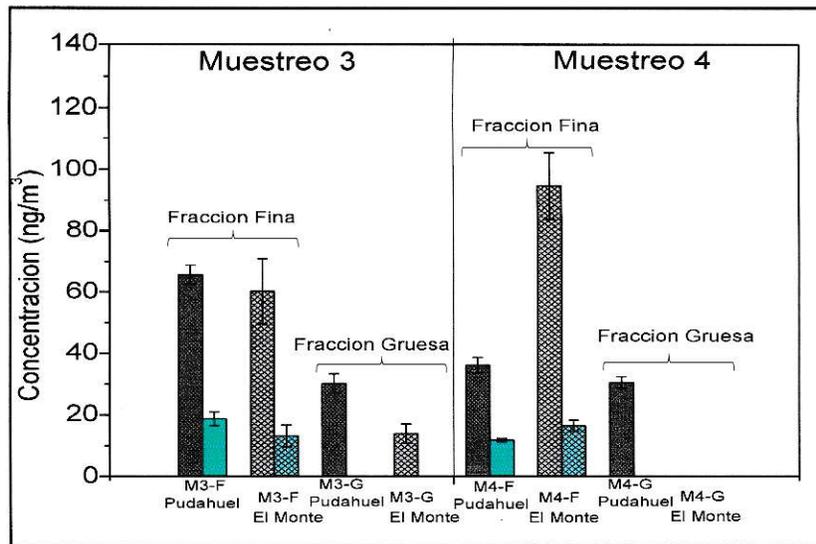


Figura 22: Plomo en Pudahuel/El Monte, fracción residual-soluble

Al igual que en el período 1 los valores obtenidos en la fracción residual son mayores en todos los casos respecto a la fracción soluble.

Los niveles obtenidos en la fracción fina son superiores en ambos muestreos.

Para el sitio Pudahuel, los niveles encontrados son superiores a los de El Monte, a excepción de la fracción fina del muestreo 4, donde El Monte supera en el doble a la fracción residual-fina y gruesa de Pudahuel.

Nuevamente los niveles más bajos son los registrados en la estación El Monte, a excepción de la fracción fina del muestreo 4, donde se encuentran los niveles más altos de este período, esto puede deberse a aportes de fuentes específicas cercanas, como la utilización de maquinaria agrícola o una contaminación durante la manipulación en el muestreo.

3.2.2.5 Zinc

3.2.2.5a Niveles de zinc encontrados en el período 1:

En la figura 23, se presentan los niveles obtenidos para zinc en los muestreos 1 y 2, cabe destacar que con este elemento se terminan las comparaciones solubles residuales debido a que tanto cromo como níquel fueron determinados solamente en la fracción residual por la cantidad de muestra utilizada:

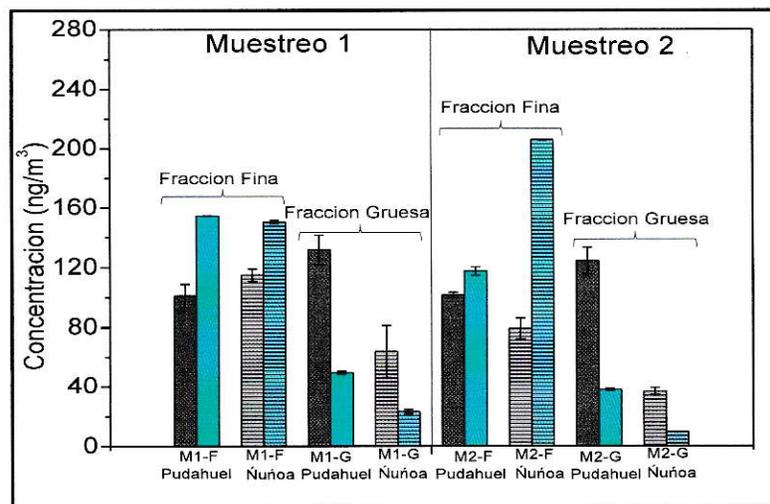


Figura 23: Zinc en Pudahuel/Ñuñoa, fracción soluble-residual

Se observa en la figura que los mayores niveles de zinc en la fracción fina se encuentran en su parte soluble, caso inverso a lo observado en la fracción gruesa donde predomina en la residual.

Los niveles encontrados en Pudahuel son levemente superiores en la fracción gruesa, en cambio en la fracción fina son superiores en Ñuñoa.

Estos niveles pueden ser atribuibles en la caso de Ñuñoa, a la presencia de empresas galvanoplásticas como de pulido de acero.

En Pudahuel ocurre un fenómeno similar, además de la incineración de basura ocurrida en sectores aledaños.

3.2.2.5b Niveles de zinc encontrados en el período 2:

En la figura 24, se muestra la concentración obtenida para zinc durante el período 2 de muestreo, en el cual se obtuvieron muestras simultáneamente en El Monte y Pudahuel:

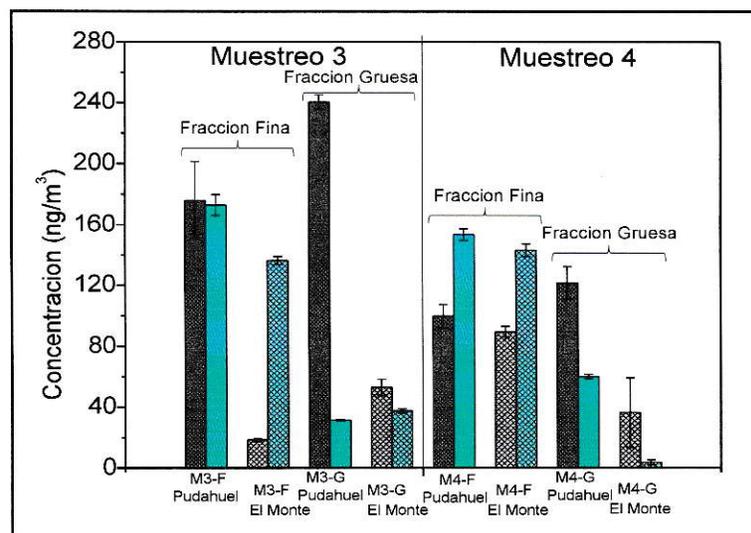


Figura 24: Zinc en Pudahuel/El Monte, fracción soluble residual

En la figura 24 se observa que los niveles son generalmente superiores en la fracción fina, donde se mantiene la tendencia de ser superior la fracción soluble, mientras que en la fracción gruesa predomina la residual.

Los niveles inferiores de los dos muestreos se encuentran en El Monte, donde la mayor concentración alcanza los 150 ngm^{-3} .

Los bajos niveles determinados en El Monte, podemos atribuirlos a una baja cantidad de fuentes emisoras.

3.2.2.6 Cromo

Como ya se mencionó anteriormente, para cromo se estudió solamente la fracción residual, debido a la cantidad de muestra utilizada. A continuación se presentan los resultados:

3.2.2.6a Niveles de cromo encontrados en el período 1:

Los niveles de cromo determinados en el período 1 se presentan a continuación, cabe destacar que el esquema de colores se mantiene, correspondiendo a Pudahuel residual la barra gris y a Ñuñoa Residual la barra gris tachada horizontalmente:

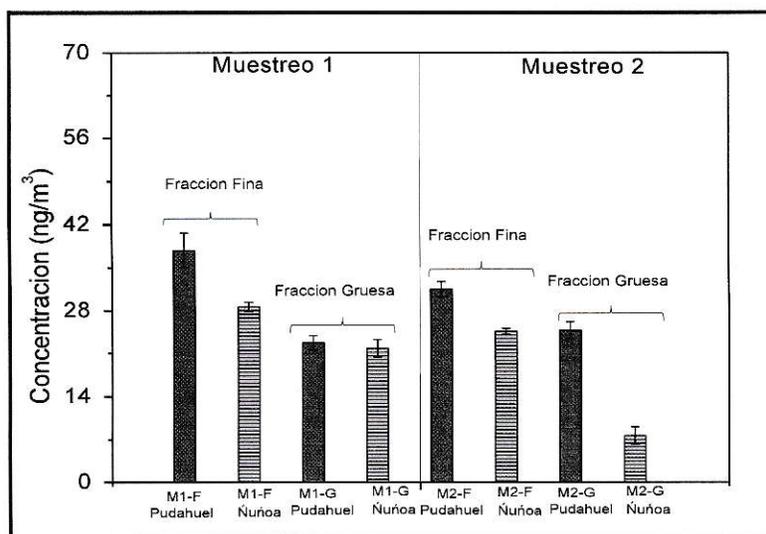


Figura 25: Cromo Pudahuel/Ñuñoa, fracción residual

En la figura 25 se observa que los niveles mayores se encuentran en Pudahuel respecto a Ñuñoa, y a su vez éstos son superiores en la fracción fina.

Los niveles de Cr encontrados en Pudahuel se pueden atribuir a la cercanía de fábricas de acero inoxidable ubicadas en las comunas de Cerro Navia y Conchalí,

mientras que los de Ñuñoa son atribuibles a fábricas presentes en las comunas de San Joaquín y Macul.

3.2.2.6b Niveles de cromo encontrados en el período 2:

En la figura 26, se presentan los niveles de cromo obtenidos en este estudio para los muestreos 3 y 4, para sitios Pudahuel y El Monte para la fracción residual. Cabe destacar al igual que en el caso anterior que los códigos de colores se mantienen correspondiendo a Pudahuel residual las barras grises y a El Monte residual la barra gris tachada en forma perpendicular.

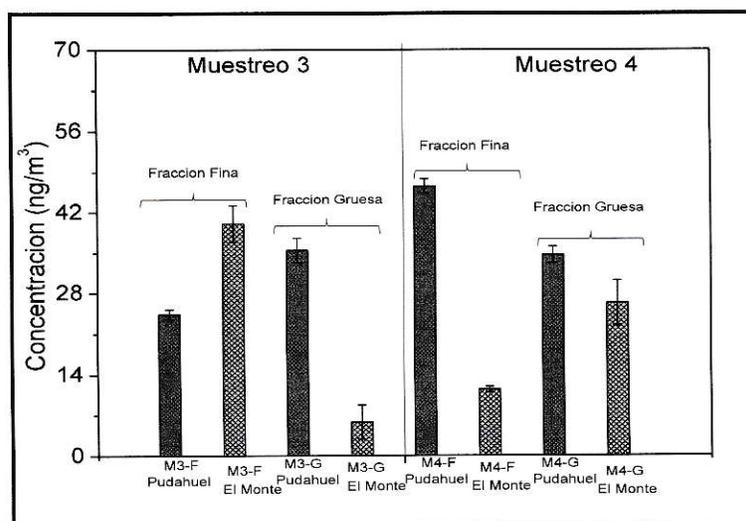


Figura 26: Cromo Pudahuel/El Monte, fracción residual

De la figura 26 se puede mencionar que los valores obtenidos para el sitio Pudahuel son generalmente mayores que en sitio El Monte, la única excepción se produce en la fracción fina del muestreo 3, donde el valor de cromo es superior al de Pudahuel.

En El Monte, los niveles bajos son dados principalmente por la baja presencia de fuentes. La única excepción se presente en la fracción fina del muestreo 3, donde

los niveles superan los 28 ng/m^3 indicando una posible fuente local como una quema de basura en lugares cercanos.

3.2.2.7 Níquel

Al igual que cromo, este elemento fue determinado sólo en su fracción residual, entregando los siguientes resultados que se muestran en las figuras 27 y 28:

3.2.2.7a Niveles de níquel encontrados en el período 1:

Los niveles de níquel encontrados para los muestreos 1 y 2, para las fracciones finas y gruesas se presentan a continuación:

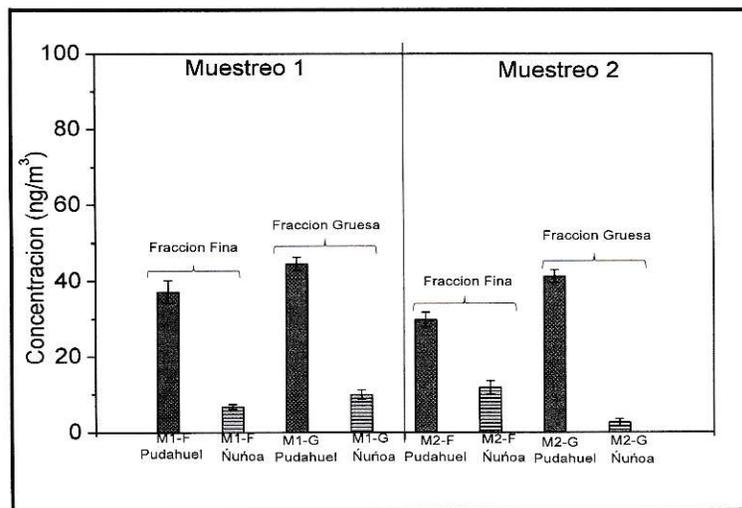


Figura 27: Níquel en Pudahuel/Ñuñoa, fracción residual

Los niveles encontrados en la figura 27 muestran que existe un alto nivel de níquel en Pudahuel, comparado con los encontrados en Nuñoa, siendo hasta cuatro veces superiores. Los niveles mayores se encuentran la fracción gruesa de ambos muestreos.

Estos altos niveles tanto en la fracción fina como en la gruesa de Pudahuel pueden indicar una quema de combustibles fósiles en lugares cercanos a la estación, o la aplicación de alquitrán en la pavimentación de calles. El sitio Ñuñoa presenta bajos niveles, indicando que la influencia de combustibles fósiles no es de gran importancia en esta zona.

3.2.2.7b Niveles de níquel encontrados en el período 2:

Finalmente los niveles registrados para níquel durante los muestreos 3 y 4 para Pudahuel y El Monte se presentan a continuación:

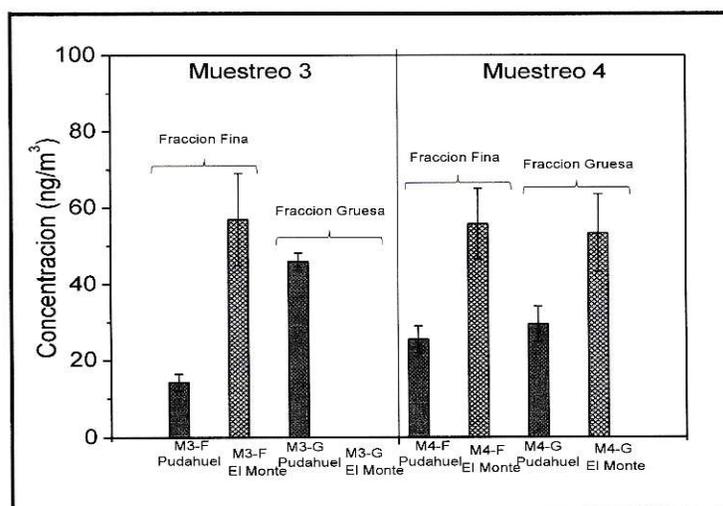


Figura 28: Níquel Pudahuel/El Monte, fracción residual

Los mayores valores de níquel observados en la figura 31 son correspondientes al sitio de El Monte, donde existe una superación de hasta cuatro veces lo registrado en Pudahuel. Además de lo anterior los valores obtenidos en la fracción fina de El Monte superan a los de la fracción gruesa, caso inverso a lo ocurrido en Pudahuel, donde son superiores los niveles en la fracción gruesa.

Esto nos da una orientación acerca de las posibles fuentes de níquel en sitio El Monte, donde al estar presente mayoritariamente en la fracción fina indica que posiblemente su origen es producto de combustión, como lo son quema de basura.

En cambio en Pudahuel al encontrarse níquel mayormente en la fracción gruesa, podemos suponer que éste proviene de procesos de emisión directa como la aplicación de alquitrán u otro derivado del petróleo.

3.2.3 Niveles registrados respecto a norma de La Unión Europea

Para realizar esta comparación se sumó la fracción soluble y residual, además de la fina y gruesa, para obtener un valor total, en los casos posibles, ya que para níquel no existió análisis soluble.

3.2.3a Cadmio

La norma de La Unión Europea fija el valor de Cadmio como promedio anual en 5 ngm^{-3} , no permitiéndose ninguna excedencia, a modo comparativo se muestran los niveles registrados en los sitios y si existió superación durante este muestreo:

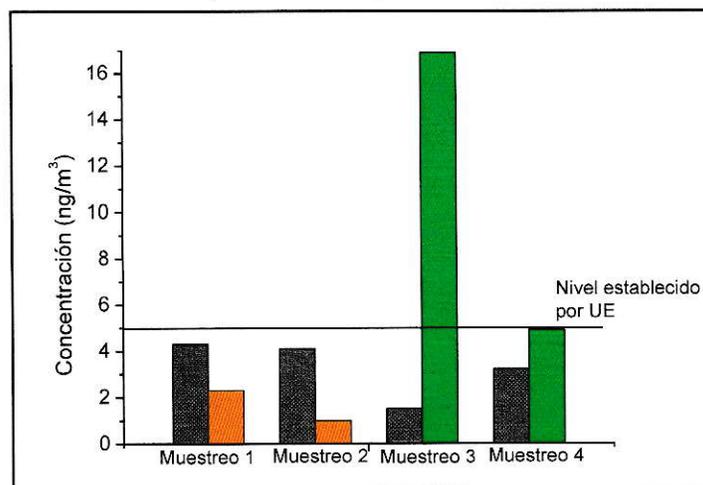


Figura 29: Cadmio total respecto a norma de la UE

Barras grises corresponden a sitio Pudahuel, naranjas a Ñuñoa y verdes a El Monte

En la figura 29 podemos observar que sólo existe una superación de la norma, esto ocurre en el sitio El Monte, donde se registran valores superiores a tres veces la norma durante el muestreo 3. Estos niveles tienden a disminuir durante el muestreo 4, donde se observan niveles cercanos la norma, pero inferiores a la misma.

3.2.3b Plomo.

La norma de La Unión Europea fija el valor de Plomo como promedio anual en 500 ng/m^3 , no permitiéndose ninguna excedencia, a modo comparativo se muestran los niveles registrados en los sitios y si existió superación durante este muestreo:

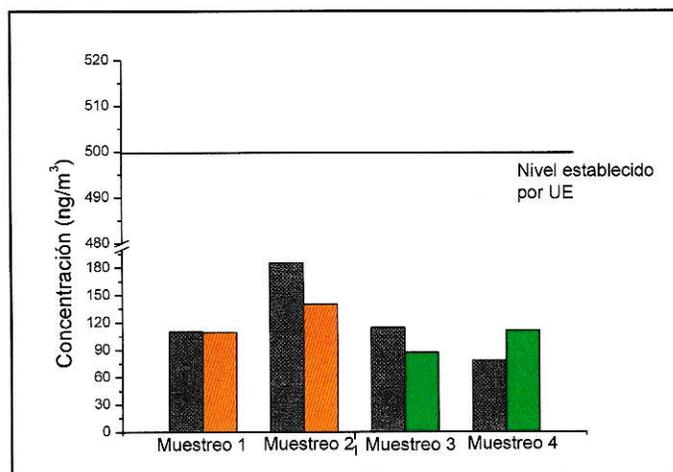


Figura 30: Plomo total respecto a norma de la UE

Barras grises corresponden a sitio Pudahuel, naranjas a Ñuñoa y verdes a El Monte

Los niveles determinados para plomo, se encuentran bajo la norma de la Unión Europea, en todos los muestreos y sitios.

3.2.3c Níquel.

La norma de La Unión Europea fija el valor de Níquel como promedio anual en 20 ngm^{-3} , no permitiéndose ninguna excedencia, a modo comparativo se muestran los niveles registrados en los sitios y si existió superación durante este muestreo:

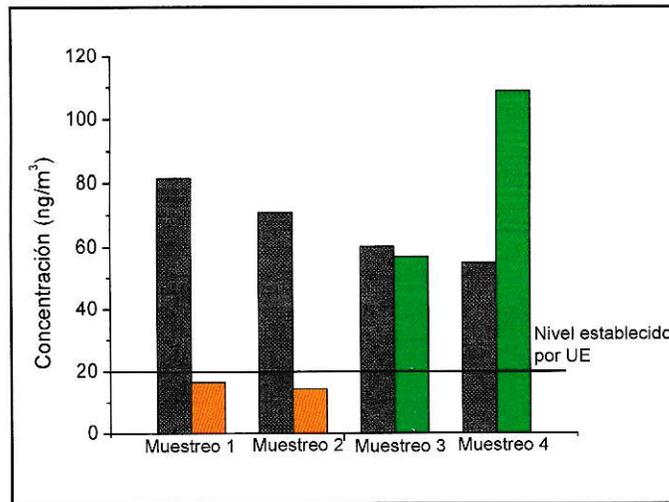


Figura 31: Níquel total respecto a norma de la UE

Barras grises corresponden a sitio Pudahuel, naranjas a Ñuñoa y verdes a El Monte

De la figura 31, podemos comentar que existe una superación de la norma impuesta por la UE en todos los muestreos de Pudahuel y El Monte, donde es preocupante el nivel sobre 100 ngm^{-3} observado en el muestreo 4 superando en 5 veces la norma.

Otra observación importante es que los niveles de Ñuñoa no superan la norma en ninguno de los dos muestreos.

3.3 Análisis estadístico.

Como se mencionó en la metodología, el estudio estadístico fue realizado utilizando ANOVA (análisis de varianza). A continuación en tabla 12, se muestra el valor P obtenido para cada fracción, donde este valor P cuando es inferior a 0,05 se considera que existen diferencias significativas.

Tabla 12: Valores P obtenidos por ANOVA de una vía

Elemento	Comparación/Período	Fracción Fina		Fracción Gruesa	
		<i>residual</i>	<i>soluble</i>	<i>residual</i>	<i>soluble</i>
Zn	Pud-Ñuñ	0,8535	0,0180	1,89E-05	0,0066
	Pud-EMT	0,0063	0,0012	5,33E-04	0,0294
Cd	Pud-Ñuñ	1,64E-06	0,5395	0,0811	0,08
	Pud-EMT	0,0063	3,75E-06	N/C	N/C
Pb	Pud-Ñuñ	0,8164	1,23E-04	1,48E-01	N/C
	Pud-EMT	0,5626	0,0906	0,9955	0,6403
Cu	Pud-Ñuñ	0,2580	0,9914	0,2597	0,00266
	Pud-EMT	0,2251	0,7615	0,5254	1,52E-06
Cr	Pud-Ñuñ	0,7131	-	0,0218	-
	Pud-EMT	0,1305	-	0,0033	-
Ni	Pud-Ñuñ	7,93E-07	-	7,02E-09	-
	Pud-EMT	2,01E-05	-	0,0421	-
Mn	Pud-Ñuñ	0,6613	2,56E-06	0,4871	0,1526
	Pud-EMT	0,0389	0,6749	3,26E-06	3,59E-08

Cabe indicar que los valores destacados con negrita son las fracciones donde se encuentran diferencias significativas.

3.3a Zinc:

En el período 1 se compara una zona urbana-industrial como Pudahuel en la cual existen industrias en el entorno con una zona urbana-residencial como Ñuñoa. Los resultados muestran que a pesar que ambas son zonas urbanas, las fuentes locales son un aporte para los niveles de este elemento, ya que existen diferencias en la fracción gruesa tanto soluble como residual además de la fracción fina soluble.

Para el período 2, la comparación es entre sitio Pudahuel y un sitio rural a semi-rural como El Monte. En este caso existen diferencias significativas en todas las fracciones (tanto de tamaño como de solubilidad), indicando que los niveles de zinc

son distintos entre estos dos sitios debido a la presencia de fuentes locales como industrias de acero inoxidable o de pulido del mismo.

3.3b Cadmio:

Para el período 1, sólo se encuentran diferencias significativas en la fracción fina-residual, mientras que en la fracción fina-soluble, gruesa-soluble y gruesa-residual no existen diferencias, esto puede indicar que la permanencia de cadmio en la atmósfera es alta, pudiendo ser dispersado a toda la ciudad por los movimientos de masas de aire durante el día y la noche.

Para el período 2, se encuentran diferencias significativas en la fracción fina, tanto soluble como residual. Esto puede indicar que los niveles de cadmio son aportados desde fuentes locales como la aplicación de fertilizantes, y no es transportado desde la zona urbana. Para la fracción gruesa no fue posible realizar la comparación (N/C) debido a que los niveles de Pudahuel estaban bajo el límite de detección.

3.3c Plomo:

Para el período 1, no existen diferencias significativas para las fracciones gruesa residual y fina residual, esto se puede deber a que el plomo es emitido por fuentes distribuidas por toda la ciudad como los vehículos diesel.

Para el período 2, no existen diferencias significativas en todas las fracciones del muestreo, esto se puede deber nuevamente al aporte de las fuentes móviles cercanas a las estaciones de monitoreo.

3.3d Cobre:

Para el período 1 y el período 2, no existen diferencias significativas en la fracción fina completa y la fracción gruesa residual, indicando que la variación de cobre entre los sitios no es dependiente de fuentes locales, sino que la variación de este elemento es a nivel de la cuenca.

3.3e Cromo:

Para el período 1, existen diferencias significativas en la fracción gruesa-residual, esto puede ser debido al aporte de fuentes locales como industrias de acero inoxidable, pulido de metales, etc. Para la fracción fina-residual no existen diferencias significativas

Para el período 2, existe un fenómeno similar, indicando nuevamente que las fuentes principales de la fracción fina-residual son las fuentes móviles.

3.3f Níquel:

Para el período 1 existen diferencias significativas en las fracciones residuales gruesa y fina, esto puede ocurrir debido a que cerca de la estación de Pudahuel existe una gran actividad industrial, caso diferente a lo ocurrido en sitio Ñuñoa, que es un sitio urbano-residencial.

Para el período 2 ocurre un fenómeno similar al ocurrido en el período 1, indicando que la actividad industrial cercana al sitio Pudahuel es relevante.

3.3g Manganeso:

En el período 1, no se encuentran diferencias significativas en las fracciones fina residual y gruesa residual-soluble, esto indica que la distribución de manganeso es realizada por las masas de aire en la zona urbana.

En el período 2 existen diferencias significativas en las fracciones fina residual y gruesa residual-soluble, indicando que las fuentes de manganeso en el sitio El Monte son locales.

A continuación, a modo de resumen se presentan los principales resultados agrupados por sitios, solubilidad y tamaño de partículas:

Análisis por Sitios

1. Sitios Urbanos:

Los elementos mayoritarios en estos sitios son Mn, donde el nivel en Pudahuel y Ñuñoa son hasta el doble de lo encontrado en El Monte.

También para Pb, Zn y Cr, donde los niveles mayores, se encuentran en Pudahuel, seguido de Ñuñoa y más bajo El Monte.

Existe superación de la norma de Unión Europea para Ni en el sitio Pudahuel, en cambio en Ñuñoa no existe ninguna superación.

2. Sitio Rural:

En El Monte los mayores niveles encontrados son Cd y Ni, donde para el primer elemento los niveles superan hasta en 4 veces los de Pudahuel y para el segundo hasta en dos veces los niveles.

Existe superación de la norma de La Unión Europea para Ni en todos los muestreos y de Cd para el muestreo 3. Para el caso de Cu, los niveles son similares en los tres sitios.

Análisis por solubilidad

1. Fracción Soluble:

El único elemento que está presente mayoritariamente en esta fracción es zinc siendo un 60% del nivel total (soluble + residual)

2. Fracción Residual:

Los elementos que están presentes en esta fracción en orden decreciente son: Cd(>95% del nivel total), Cu(~90% del nivel total), Mn(~80% del nivel total) y Pb (~70% del nivel total)

Cabe señalar que para Ni y Cr no se determinó fracción soluble, por lo que realizar esta comparación no fue posible.

Análisis y síntesis por tamaño de partícula

Fracción Fina:

Los elementos cuya presencia es mayor en esta fracción son Cd, Pb, Zn y Cr, niveles esperados ya que por ejemplo para Cr, Pb y Cd sus fuentes mayoritarias son producto de combustión (fundiciones y flujo vehicular). Para el caso de Zn sus niveles basales en el ambiente son superiores a los otros elementos.

Fracción Gruesa:

Los elementos con mayor presencia en esta fracción son: Mn y Ni. Esto nos da un indicio de que los niveles determinados poseen en parte aporte litogénico.

Finalmente para el caso de Cu, la tendencia no está clara.

IV. Conclusiones

La validación analítica indica que el método es apropiado para la medición de metales en partículas atmosféricas, presentando un nivel adecuado para este estudio. Por ejemplo, los límites de detección y cuantificación están muy por debajo de los niveles determinados en las muestras bajo estudio. Por otra parte, los porcentajes de recuperación, fueron todos superiores al 80%.

La medición de metales en filtros impactados a través de absorción atómica de alta resolución permitió determinar de una manera rápida y confiable siete metales en la fracción residual y cinco en la fracción soluble. El pre-tratamiento de las muestras es más extenso y puede optimizarse en algunos aspectos, como el volumen de la extracción de metales solubles, el cual no alcanzó para medir los niveles de Cr y Ni en ésta. Otro factor a considerar es el lavado de material y la preparación de los extractos residuales, el cual es un procedimiento que requiere de alta prolijidad en cada etapa, dado el riesgo de contaminación y/o pérdida de elementos en niveles traza desde las muestras. El uso de un material de referencia y de una validación analítica del método es fundamental para obtener resultados confiables.

Los elementos medidos se encuentran principalmente en la fracción residual, a excepción de Zn cuya fracción soluble alcanza un 60% del nivel total, esto ocurre en los tres sitios. Los mayores niveles de metales pesados se encuentran en los sitios urbanos para 4 (Zn, Cr, Mn y Pb) de los 7 elementos.

Los metales mayoritarios en este estudio fueron, Zn y Mn en Pudahuel, posiblemente por la presencia de industrias acereras, Cu con niveles similares en los

tres sitios, Ni, con mayores niveles en El Monte por quemas agrícolas y/o de basura, Pb en Pudahuel por fuentes móviles diesel y provenientes del aeropuerto. El mayor contenido de metales pesados se encuentra en la fracción fina para cuatro de los siete elementos analizados (Cd, Cr, Pb y Zn), lo cual aumenta la toxicidad de partículas que por sus características físicas tienen mayor facilidad para ingresar al sistema respiratorio humano, además, de estos 4 elementos, Cd, Pb y Cr son altamente tóxicos.

El análisis de varianza señala que existen diferencias para ciertos metales (Zn, Cd, Cr, Ni, Mn), las cuales se pueden explicar por la presencia de fuentes cercanas a los sitios, como las industrias acereras y el aeropuerto en Pudahuel, y el uso de fertilizantes y quemas agrícolas en El Monte. Por otro lado, entre sitios urbanos también se encontraron diferencias en el contenido de algunos metales (Zn y Ni), lo cual demuestra diferencias en el patrón de emisiones del entorno que rodea un sitio urbano-industrial respecto de uno urbano-residencial. En otros casos, no se encontraron diferencias entre los sitios (Cu, Pb), lo cual indica que las fuentes principales están distribuidas por toda la cuenca, como vehículos diesel en el caso de plomo, o bien que las emisiones son provenientes de fuentes externas a la cuenca, como fundiciones en el caso de cobre.

La comparación de los niveles encontrados con los valores de referencia de La Unión Europea muestra que para plomo no existe superación del valor normado por esta entidad. Los valores obtenidos para níquel indican superación del valor de referencia en los sitios Pudahuel y El Monte, sin embargo, la incorporación de niveles de concentración en periodos con mejor calidad de aire puede contrarrestar los altos niveles de concentración registrados en los periodos críticos estudiados. Finalmente,

para Cd existe superación en el muestreo 3 para el sitio El Monte, superando ampliamente el nivel normado de 5 ngm^{-3} .

El hecho de que los valores de referencia para evaluar la exposición a los metales pesados en las partículas sean promedios anuales impone dificultades técnicas para identificar y evaluar la calidad de aire de lugares con Santiago respecto de estos contaminantes. Esto, por la complejidad y extensión del procedimiento que tendría que realizarse sobre una cantidad muy grande de muestras.

Finalmente, los resultados permiten deducir que hay variabilidad en los niveles de algunos metales pesados encontrados entre los sitios Pudahuel-Ñuñoa y Pudahuel-El Monte. Esto plantea la necesidad de realizar nuevos estudios, con el fin de identificar con mayor certeza las fuentes emisoras de metales, lo cual se puede lograr instalando más estaciones monitoras en el entorno de algunas fuentes o áreas industriales de interés. La presencia de los metales pesados más tóxicos (Cd, Pb) en la fracción soluble y además fina del material, unido a la superación de la norma de La Unión Europea para Ni y Cd, hace suponer la gravedad de la situación generada especialmente en sectores de alta actividad industrial. Surge la inquietud de establecer una futura norma chilena para niveles de metales pesados más tóxicos, como la establecida por la Unión Europea.

V. Referencias

1. ANALITIK JENA, 2004. "*ContrAA 300, Quality is the Difference*"
2. ARMIJO G., 2000. "*La Urbanización del Campo Metropolitano de Santiago: Crisis y Desaparición del Hábitat Rural*", rev. Urbanismo Universidad de Chile, n.3.
3. ARTAXO P., OYOLA P. y MARTINEZ R., 1999. "*Aerosol Composition and Source Apportionment in Santiago Chile*". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B., Rev. 150: 409-416.
4. BOWER K., 2000. "*Analysis of Variance (ANOVA) Using Minitab*". Scientific Computing & Instrumentation, Vol. 17 Rev. 3: 64-65
5. CARVACHO O., TRZEPLA-NABAGLO K., ASHBAUGH L., FLOCCHINI R., MELIN P., CELIS J., 2004. "*Elemental composition of springtime aerosol in Chillán, Chile*". Atmospheric Environment Rev. 38: 5349-5352
6. CORREA M., 2004. "*La Demanda por vehículos Motorizados, Contaminación Atmosférica y el Convertidor Catalítico*", Instituto de Economía Pontificia Universidad Católica, n.165.
7. DICTUC S.A., 2005. "*Inventario de Emisiones de Contaminantes Atmosféricos, Escenario 2005*". CONAMA-DICTUC S.A.
8. DICTUC S.A., 2007. "*Actualización del Inventario de Emisiones de Contaminantes Atmosféricos en la Región Metropolitana 2005: Escenario 2010*".

9. DUDA-CHODAK A., BLASZCZYK U., 2008. "The Impact of Nickel on Human Health", J. Elementol., Rev. 13(4): 685-696.
10. ESWORTHY R. y McCARTHY E., 2006. "Air Quality Epa's 2006, Changes to the Particulate Matter (PM) Standard", CRS Report for Congress, Science and Industry Division EPA.
11. EUROPEAN COMISSION ENVIRONMENT, 2011. "Air Quality Standards". (<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>).
12. GOBIERNO DE CHILE, 1998. "D.S. N°59: Norma de Calidad Primaria para Material Particulado respirable MP₁₀", Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la Republica.
13. GOBIERNO DE CHILE, 2002. "XVII Censo Nacional de Población y VI de Vivienda, 2002", Instituto Nacional de Estadísticas.
14. GOBIERNO DE CHILE, 2004. "INE publicó Precios del Primer Trimestre en 23 ciudades del país", Instituto Nacional de Estadísticas. (http://www.ine.cl/canales/sala_prensa/noticias/2005/ab/not220405.php).
15. GOBIERNO DE CHILE, 2011. "Estaciones monitoras de la Región Metropolitana". Secretaría Regional Ministerial de Salud. (<http://www.seremisaludrm.cl/sitio/pag/aire/indexjs3aireindices-prueba.asp>)
16. GOBIERNO DE CHILE, 2011. "D.S. N°12: Norma de Calidad Primaria para Material Particulado Fino MP_{2,5}", Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la Republica.
17. GUTIERREZ H., ROMIEU I., COREY G., FORTOUL T., 1997. ^a."Contaminación del Aire riesgos para la salud", Cap. 3 pp. 186-192, En. FORTOUL T.,

- SALDIVAR L., MONCADA S., SALGADO R., Ed. Manual Moderno S.A., Ciudad de México, México.
18. GUTIERREZ H., ROMIEU I., COREY G., FORTOUL T., 1997. ^{b.}“Contaminación del Aire riesgos para la salud”, Cap. 3 pp. 194-198, En. FORTOUL T., SALDIVAR L., MONCADA S., SALGADO R., Ed. Manual Moderno S.A., Ciudad de México, México.
 19. KULKARNI P., CHELLAM S., GHURYE G. y FRASER M., 2003. “*In Situ Generation of Hydrofluoric Acid during Microwave Digestion of Atmospheric Particulate Matter Prior to Trace Element Analysis Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”. Environmental Engineering Science, vol. 20, n. 6.
 20. LAVERY T., KEMPER C., SANDERSON K., SCHULTZ C., COYLE P., MITCHELL J., SEURONT L., 2009. "Heavy Metal Toxicity of Kidney and Bone Tissues in South Australian Adult Bottlenose Dolphins (*Tursiops Aduncus*)", Journal of Marine Environmental Research, 60: 1-7
 21. MACEDO M. y MATEOS S., 2009. “*Infecciones respiratorias*”, Universidad de la República Departamento de bacteriología y virología, Uruguay. Temas de bacteriología y virología medica. Rev. 2: 137-161.
 22. MENEZES-FILHO J., BOUCHARD M., SARCINELLI P. y MOREIRA J., 2009. “*Manganese exposure and the neuropsychological effect on children and adolescents: a review.*” Rev. Panam. Salud Publica. Rev. 26(6):541–548.
 23. MOFFETT J., 2010. “Sensitivity Enhancement for Flame Atomic Absorption Spectrometry Using an Atom Concentrator Tube, the ACT 80”, Agilent Technologies.

24. NEW HAMPSHIRE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SERVICES, 2006. "*Manganese Health Information Summary*", ARD-EHP-15.
25. OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION, 2006. "*Health Effects of Hexavalent Chromium*", Fact Sheet.
26. ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD, 1995. "*Análisis de Metales en Agua Potable y Residual por Espectrofotometría de Absorción Atómica*". Programa de Control de Calidad y Desarrollo de Laboratorios.
27. PARADA M., ALISTE V., Gil R., RODRIGUEZ P., FICA M., HERZOG C., CALABRÁN L. y UNDURRAGA A., 2007. "*Silicosis y Trasplante Pulmonar*", Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias, Rev. 23: 99-105.
28. PLUM L., RINK L. y HAASE H., 2010. "*The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health*", Int. J. Environ. Res. Public Health, Rev. 7: 1342-1365.
29. PRIETO M., MANCILLA P., ASTULLIDO P., REYES A. y ROMÁN O., 2007. "*Exceso de Morbilidad Respiratoria en niños y adultos mayores en una comuna de Santiago con alta contaminación atmosférica por partículas*", Revista Médica de Chile, Rev. 135: 221-228.
30. RICHTER P., GRIÑO P., AHUMADA I., GIORDANO A., 2007. "*Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile*". Atmospheric Environment Rev: 41: 6729-6738.
31. RODRIGUEZ R. y SANCHEZ N., 2001. "*Infecciones Respiratorias Agudas: Aspectos Clínicos y Epidemiológicos*", Reporte Técnico de Vigilancia, vol. 5, numero 7, Ministerio de Salud Publica Cuba.

32. RUTLLANT J. y GARREAUD R., 1995. "*Meteorological Air Pollution Potential for Santiago, Chile: Towards an Objective Episode Forecasting*", Environmental Monitoring and Assessment, vol. 34, Rev. 3: 223-224.
33. SANDOVAL H., PRENDEZ M. y ULRIKSEN P., 1992. ^{a.}"*Contaminación Atmosférica de Santiago*", Cap. 1, pp. 32-35, En. PRENDEZ M., ULRIKSEN P. Ed. Cabo de Hornos S.A., Santiago, Chile.
34. SANDOVAL H., PRENDEZ M. y ULRIKSEN P., 1992^{b.}. "*Contaminación Atmosférica de Santiago*", Cap. 2, pp. 43-49, En. ULRIKSEN P. Ed. Cabo de Hornos S.A., Santiago, Chile.
35. STERN B., SOLIOZ M., KREWSKI D., AGGETT P., TAR-CHING A., BAKER S., CRUMP K., DOURSON M., HABER L., HERTZBERG R., KEEN C., MEEK B., RUDENKO L., SCHOENY R., SLOB W. y STARR T., 2007. "*Cooper And Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-Response Relationships*", Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, Rev. 10: 157-222.
36. TORO R., CARDENAS R., ORELLANA E., DONOSO C., MONTOYA L, MORALES R., 2007^{a.}. "*Impacto del material particulado fino durante los episodios críticos de MP10 en la ciudad de Santiago*", Centro de Ciencias Ambientales, Universidad de Chile
37. TORO R., 2010^{b.}. "*Formación de material particulado secundario en períodos críticos de contaminación en la ciudad de Santiago*", Tesis de Doctorado en Química, Universidad de Chile.

38. VILLANUEVA L., 2007. "*Evaluación del impacto de los fertilizantes fosfatados en la acumulación de Cadmio en suelos cultivados con maíz (Zea Mays)*" Tesis de Magister en Gestión y Planificación Ambiental.
39. WELZ B., 2005. "*High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry*", Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, Rev 381: 69-81.
40. WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006. "*Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide*", Summary of Risk Assessment.
41. ZEREINI F., ALT F., MESSERSCHMIDT J., WISEMAN C., FELDMANN I., VON BOHLEN A., MÜLLER J., LIEBL K., PÜTTMANN W., 2005. "*Concentration and Distribution of Heavy Metals in Urban Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany*" Journal of Environmental Science and Technologies, 39: 2983-2989.

VI. Anexos

Anexo A

“Validación Analítica del método”

Los resultados para la validación del método realizada fueron los siguientes:

1. Linealidad

1.1a Fracción Soluble:

Las curvas obtenidas para los cinco metales estudiados en la fracción soluble se presentan a continuación:

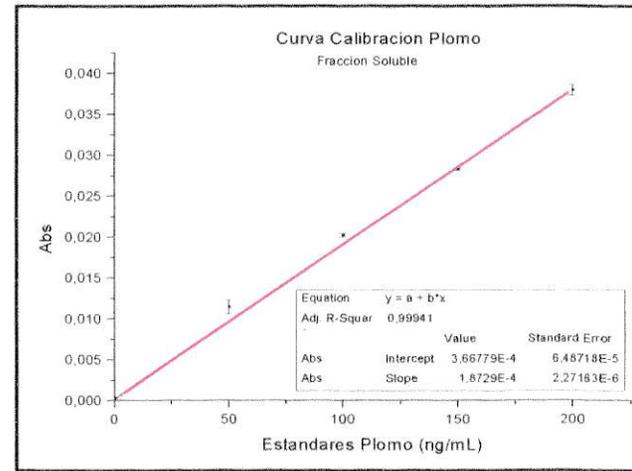
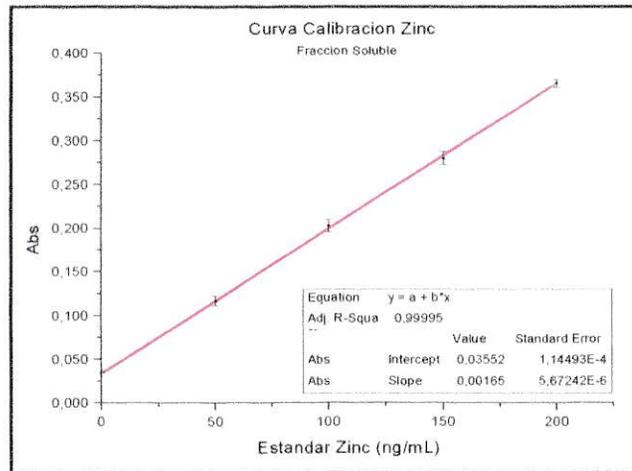
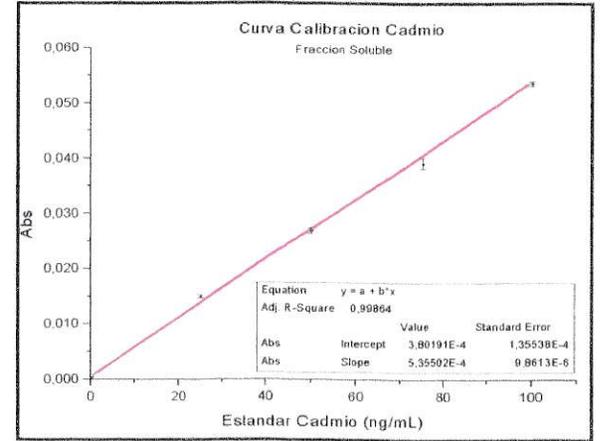
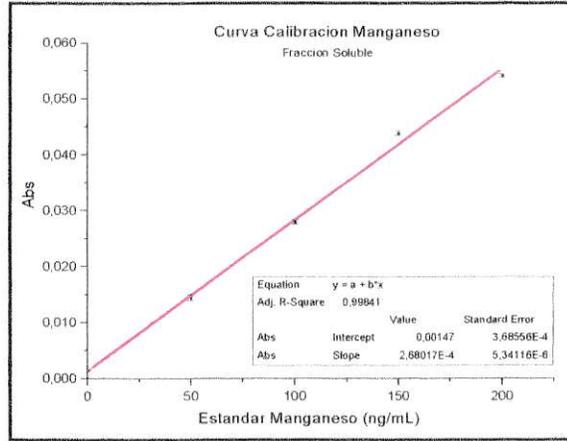
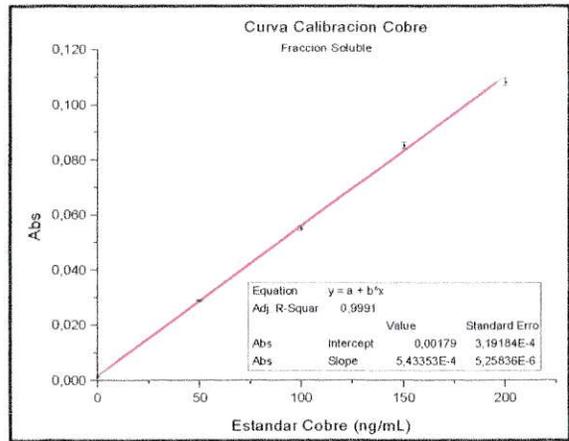


Figura 1a: Curvas de Calibración - Fracción Soluble

1.1b Fracción Residual:

A continuación, en la figura 2a y 2a-continuación, se presentan las curvas de adición estándar obtenidas en este estudio:

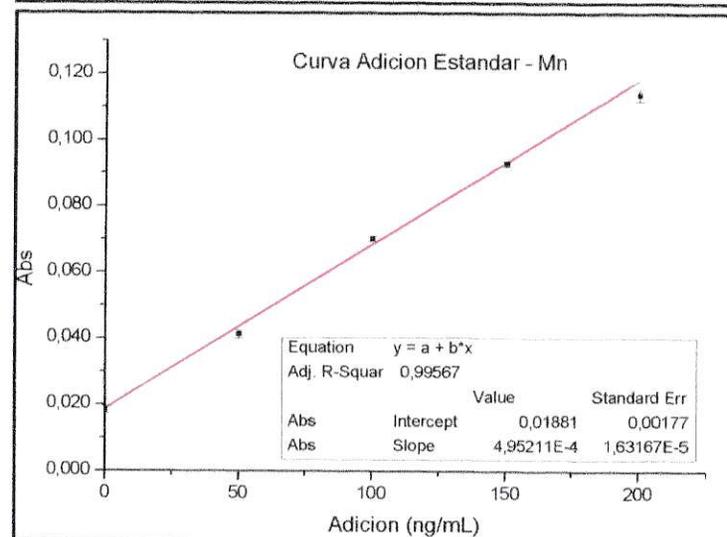
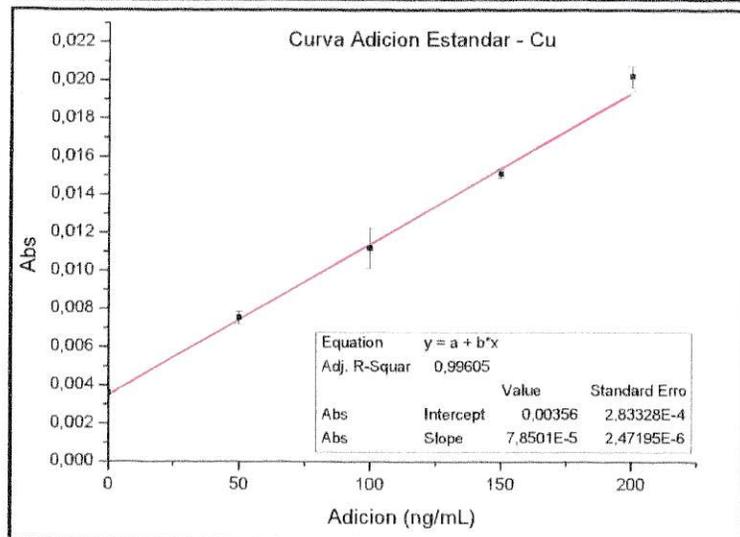
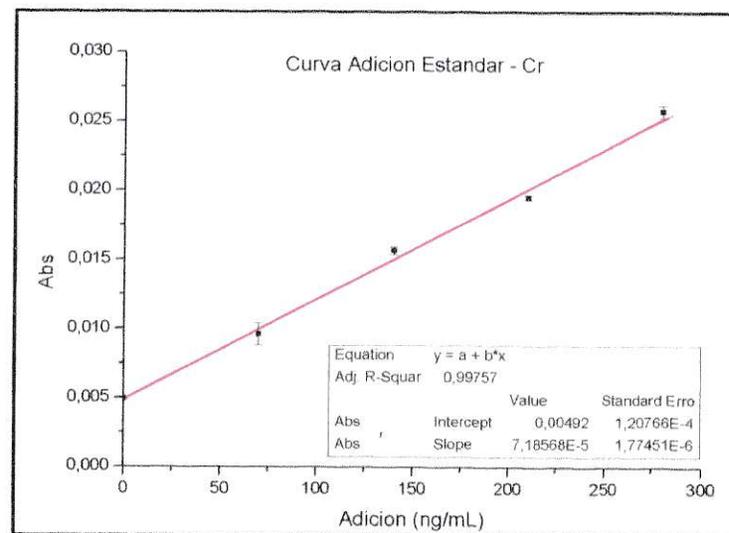
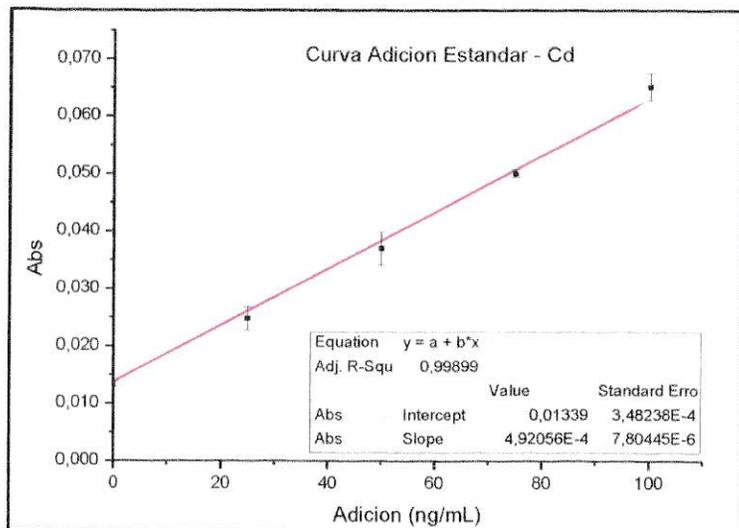


Figura 2a: Curvas de Adición Estandar

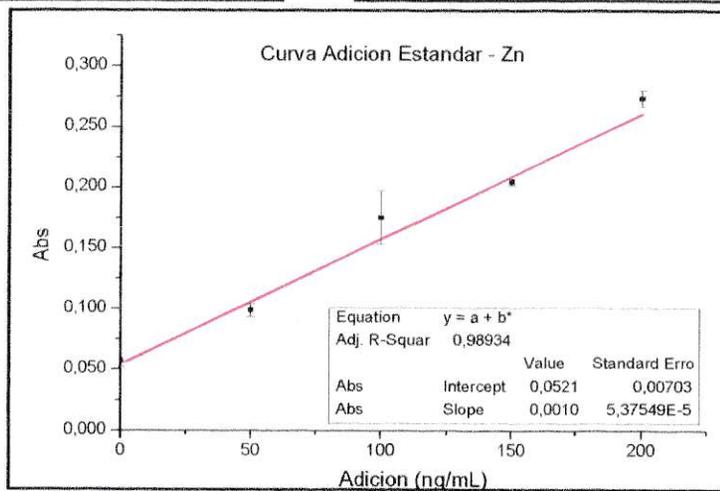
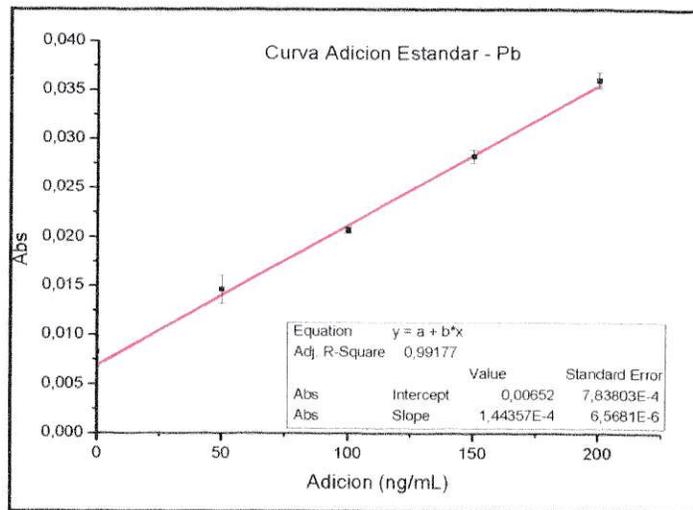
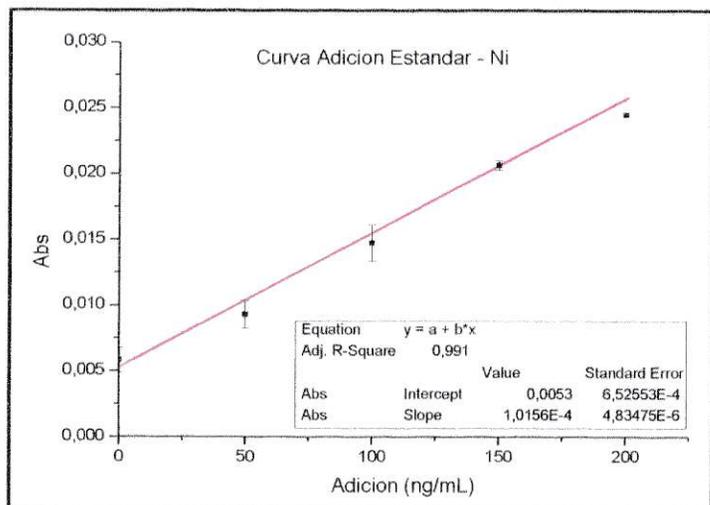


Figura 2a-Continuación: Curvas Adición Estandar

Para evaluar la certeza de las curvas de adición estándar, se determinó la concentración de la muestra sintética entregada por las curvas, esto se realizó llevando el intercepto a cero con el fin de extrapolar la recta obtenida hasta valor cero del eje y correspondiente al segundo cuadrante del plano cartesiano, como se puede observar en la figura 3a:

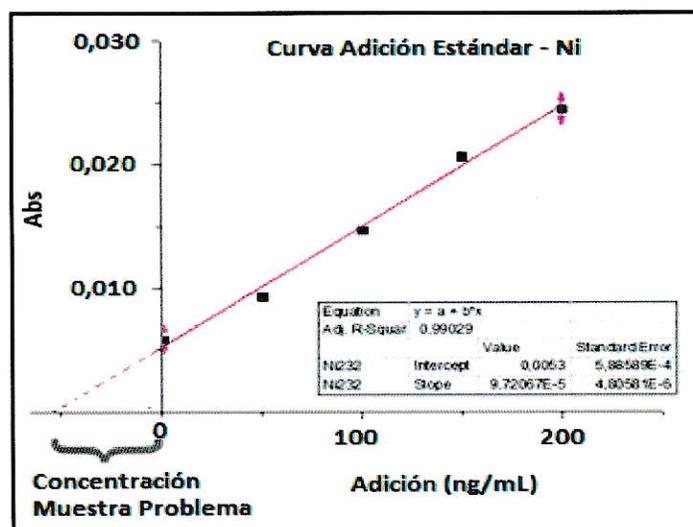


Figura 3a: Ejemplo determinación concentración muestra problema - Ni

Los resultados obtenidos mediante esta técnica se presentan a continuación, indicando el valor teórico que debería tener la muestra y el obtenido por la curva de calibración, los cálculos matemáticos se encuentran en el Anexo E: "Cálculos matemáticos de curvas de adición estándar":

Tabla 1a: Concentraciones obtenidas por Adición Estándar

Elemento	Concentración Obtenida Mediante Curva de Adición Estándar (μgL^{-1})	Concentración Teórica Muestra Artificial (μgL^{-1})	Porcentaje de Desviación (%)
Zn	50,3	50	0,5
Pb	45,2	50	-9,7
Cu	45,3	50	-9,4
Ni	52,2	50	4,3
Cd	27,2	25	8,8
Cr	68,5	70	-2,1
Mn	38,0	50	-24,0

1.2 Precisión

1.2.1 Replicabilidad

1.2.1a Fracción Soluble

Los valores de absorbancia obtenidos por HRCS-AAS para las nueve réplicas se presentan a continuación:

Tabla 2a: Replicas obtenidas para los iones metálicos – Fracción Soluble

Ion Metálico	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	R4 (Abs)	R5 (Abs)	R6 (Abs)	R7 (Abs)	R8 (Abs)	R9 (Abs)
Cd	0,01154	0,01157	0,01194	0,01418	0,01298	0,01341	0,01234	0,01186	0,01238
Cu(327)	0,00726	0,00756	0,00745	0,0073	0,00778	0,00766	0,00662	0,00613	0,00600
Cu(324)	0,02389	0,02432	0,02316	0,02252	0,02252	0,02225	0,02236	0,02322	0,02385
Mn	0,01512	0,0151	0,01469	0,01509	0,01478	0,0144	0,01489	0,01463	0,01474
Pb	0,01093	0,01272	0,01179	0,01072	0,01076	0,01071	0,01096	0,01168	0,01052
Zn	0,09764	0,10313	0,10495	0,08991	0,08851	0,09063	0,10914	0,10787	0,10722

Finalmente se presentan la tabla 3a, las desviaciones estándar para cada ion metálico utilizando la E-1 presentada en materiales y métodos:

Tabla 3a: Desviación estándar obtenida para cada ion metálico, durante un día de medición

Ion Metálico	Desviación Estándar (Abs)	Porcentaje de Variación (%)
Cd	0,00090	7,2
Cu(327)	0,00067	9,4
Cu(324)	0,00076	3,3
Mn	0,00025	1,7
Pb	0,00072	6,4
Zn	0,00836	8,4
Cu	0,00143	4,7

1.2.1b Fracción Residual

Los valores de absorbancia obtenidos por HRCS-AAS para las nueve réplicas de la fracción residual se presentan a continuación:

Tabla 4a: Replicas obtenidas para los iones metálicos – Fracción Residual

Ion Metálico	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	R4 (Abs)	R5 (Abs)	R6 (Abs)	R7 (Abs)	R8 (Abs)	R9 (Abs)
Cd	0,01292	0,01384	0,01363	0,01453	0,01423	0,01392	0,01314	0,01262	0,01308
Cu	0,00367	0,0043	0,00387	0,00403	0,00378	0,00354	0,00462	0,00425	0,00466
Mn(279)	0,01678	0,01713	0,01784	0,01785	0,01686	0,01782	0,0179	0,01715	0,02059
Mn(279.8)	0,0093	0,00927	0,00957	0,00921	0,00974	0,01059	0,00775	0,00944	0,00960
Pb	0,00731	0,00807	0,00755	0,00738	0,00697	0,00687	0,00642	0,00658	0,00726
Zn	0,06238	0,05932	0,05185	0,06387	0,06394	0,06608	0,06517	0,06016	0,06484
Cr(357)	0,0027	0,00288	0,00275	0,00346	0,00331	0,00303	0,00301	0,00298	0,00282
Cr(359)	0,00216	0,00215	0,00212	0,00256	0,00262	0,00241	0,0025	0,00265	0,00273
Ni	0,00528	0,00536	0,00594	0,00518	0,00513	0,00564	0,00586	0,00548	0,00541

De los datos mostrados en la tabla 4a se obtiene la desviación estándar del método mediante la utilización de la E-1 (pág. 31), con esto se determina además el porcentaje de variación de las mediciones, estos resultados se presentan en la tabla 5a:

Tabla 5a: Desviación estándar obtenida para cada ión metálico, durante un día de medición.

Ion Metálico	Desviación Estándar (Abs)	Porcentaje de Variación (%)
Cd	0,00064	4,7
Cu	0,00040	9,9
Mn(279)	0,00115	6,5
Mn(279.8)	0,00074	7,9
Pb	0,00051	7,1
Zn	0,00441	7,1
Cr(357)	0,00025	8,4
Cr(359)	0,00024	9,7
Ni	0,00029	5,2
Mn	0,00189	7,0
Cr	0,00049	9,0

1.2.2 Precisión Intermedia

1.2.2a Fracción Soluble:

Los valores de absorbancia obtenidos por HRCS-AAS para las tres réplicas durante los dos días de medición se presentan a continuación:

Tabla 6a: Valores registrados para días correlativos de análisis – Fracción Soluble

Ion Metálico	Día 1				Día 2			
	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	Promedio	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	Promedio
Cd	0,02905	0,02770	0,02909	0,02861	0,02954	0,0307	0,03259	0,03094
Cu (327)	0,01681	0,01620	0,01645	0,01649	0,01618	0,01704	0,01690	0,01671
Cu (324)	0,03832	0,03833	0,03937	0,03867	0,04248	0,04305	0,04223	0,04259
Mn	0,03312	0,03184	0,03168	0,03221	0,03425	0,03474	0,03489	0,03463
Pb	0,02314	0,02188	0,02347	0,02283	0,02148	0,02085	0,02099	0,02111
Zn	0,20515	0,19963	0,19567	0,20015	0,19632	0,19226	0,18379	0,19079

Con estos datos se procede a calcular un promedio de absorbancia para los dos días, luego con estos promedios calculados se determina la desviación estándar, y finalmente el porcentaje de variación entre días:

Tabla 7a: Desviación Estándar obtenida para días consecutivos de medición – Fracción

Soluble

Ion Metálico	Desviación Estándar (Abs)	Porcentaje de Variación entre días (%)
Cd	0,00165	2,8
Cu (327)	0,00016	0,5
Cu (324)	0,00277	3,4
Mn	0,00171	2,6
Pb	0,00122	2,8
Zn	0,00662	1,7
Cu	0,00292	2,6

1.2.2b Fracción Residual:

Los valores de absorbancia obtenidos por HRCS-AAS para las tres réplicas de la fracción residual durante los dos días que duró el análisis se presentan en la tabla

8a:

Tabla 8a: Valores registrados para días correlativos de análisis – Fracción Residual

Ion Metálico	Día 1				Día 2			
	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	Promedio	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	Promedio
Cd	0,04725	0,04417	0,04422	0,04521	0,0552	0,05348	0,05358	0,05409
Cu	0,01711	0,01658	0,01669	0,01679	0,01889	0,01868	0,01831	0,01863
Mn(279)	0,04919	0,05072	0,05115	0,05035	0,05864	0,05761	0,06069	0,05898
Mn(279.8)	0,03187	0,03152	0,03099	0,03146	0,04219	0,03988	0,04374	0,04194
Pb	0,02753	0,02782	0,02736	0,02757	0,03174	0,03172	0,03105	0,03150
Zn	0,24206	0,25933	0,23083	0,24407	0,24688	0,25132	0,24536	0,24785
Cr(357)	0,0128	0,01178	0,01203	0,01220	0,01175	0,01157	0,01179	0,01170
Cr (359)	0,01004	0,01003	0,01005	0,01004	0,00898	0,00894	0,00953	0,00915
Ni	0,0195	0,02008	0,02006	0,01988	0,02172	0,0213	0,02148	0,02150

Al igual que en el caso anterior, luego de determinar el promedio diario, se calcula la desviación estándar de los mismos, con el fin de determinar los porcentajes de variación, estos se muestran en la tabla 9a:

Tabla 9a: Desviación Estándar obtenida para días consecutivos de medición – Fracción residual

Ion Metálico	Desviación Estándar (Abs)	Porcentaje de Variación entre días
Cd	0,00627	6,3
Cu	0,00130	3,7
Mn(279)	0,00610	5,6
Mn (279.8)	0,00741	10,1
Pb	0,00278	4,7
Zn	0,00267	0,5
Cr(357)	0,00035	1,5
Cr(359)	0,00063	3,3
Ni	0,00115	2,8
Mn	0,01351	7,4
Cr	0,00098	2,3

1.3 Exactitud

1.3.1 Porcentaje de Recuperación

1.3.1a Fracción Residual

Los valores de concentración obtenidos en las tres muestras preparadas con el material de referencia se presentan a continuación, se incluye la concentración teórica obtenida mediante la concentración entregada en el certificado del material y las masas utilizadas en las muestras:

Tabla 10a: Porcentaje de recuperación – Material de Referencia

		Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Zn	Ni
MR 1 Masa : 9,5216 mg	[] Teo (μgL^{-1})	0,299	75,5	43,0	26,0	50,2	80,0	45,9
	[] Exp (μgL^{-1})	0,427	63,6	43,8	14,9	41,9	83,4	34,3
MR 2 Masa : 10,1652mg	[] Teo (μgL^{-1})	0,319	80,6	45,9	27,7	53,6	85,4	49,0
	[] Exp (μgL^{-1})	0,325	70,1	42,4	23,7	48,0	79,5	49,3
MR 3 Masa : 9,8434mg	[] Teo (μgL^{-1})	0,309	78,0	44,4	26,9	51,9	82,7	47,5
	[] Exp (μgL^{-1})	0,251	66,1	46,1	27,4	45,9	83,6	31,9
% de Recuperación		108,7	85,3	99,4	81,7	87,2	99,5	80,7

1.3.2 Error del método

1.3.2a Fracción Soluble:

En la tabla 11a se muestra la concentración experimental obtenida por absorción atómica, en comparación con los valores teóricos:

Tabla 11a: Error del método – Fracción Soluble

Elemento	[] Experimental (μgL^{-1})	[] Teórica (μgL^{-1})	Ea	Er
Cd	69,6	75,0	5,4	7,3
Pb	154,1	150,0	4,1	2,7
Zn	160,6	150,0	10,6	7,1
Mn	162,9	150,0	12,9	8,6
Cu	149,2	150,0	0,8	0,5

1.3.2b Fracción Residual:

En la tabla 12a se muestra la concentración experimental obtenida por absorción atómica, en comparación con los valores teóricos, para la fracción residual:

Tabla 12a: Error del método – Fracción Residual

Elemento	PROMEDIO (μgL^{-1})	[] Teórica (μgL^{-1})	Ea	Er (%)
Zn	234,1	200	34,1	14,6
Pb	202,1	200	2,1	1,1
Ni	212,8	200	12,8	6,0
Cu	207,4	200	7,4	3,6
Cd	91,3	100	8,7	9,5
Mn	184,2	200	15,8	8,6
Cr	296,1	280	16,1	5,4

1.4 Límite de Detección:

1.4.1a Fracción Soluble:

En la tabla 13a se muestran los valores obtenidos para los dos blancos utilizados:

Tabla 13a: Valores de blancos para muestras – Fracción Soluble

BLANCO 1					
Elemento	R1 (abs)	R2 (abs)	R3 (abs)	Promedio	SD
Cd	0,00035	0,00035	0,00034	0,00035	0,00001
Pb	0,00129	0,00170	0,00160	0,00153	0,00021
Mn	0,00032	0,00015	0,00024	0,00024	0,00009
Cu324	-0,00043	-0,00046	-0,00041	-0,00043	0,00003
Cu327	0,00049	0,00067	0,00050	0,00055	0,00010
Zn	0,00134	0,00176	0,00139	0,00150	0,00023
Cu	--	--	--	0,00012	0,00006
BLANCO 2					
Elemento	R1 (abs)	R2 (abs)	R3 (abs)	Promedio	SD
Cd	-0,00026	-0,00025	-0,00010	-0,00020	0,00009
Pb	0,00094	0,00081	0,00075	0,00083	0,00010
Mn	-0,00013	-0,0003	-0,00028	-0,00024	0,00009
Cu324	0,00025	0,00031	0,00035	0,00030	0,00005
Cu327	0,00024	0,00023	0,00021	0,00023	0,00002
Zn	0,00054	0,00057	0,00048	0,00053	0,00005
Cu	--	--	--	0,00053	0,00003

Con estos valores obtenidos y realizando un promedio de las desviaciones estándares se procede a calcular los límites de detección utilizando para ello la E-4. A continuación se presentan los límites determinados para la fracción soluble:

Tabla 14a: Límites de Detección Fracción Soluble

ELEMENTO	Desviación Estándar del Blanco (Sb)	Pendiente Curva Calibración	LD (μgL^{-1})
Cd	0,00005	0,00054	0,28
Pb	0,000155	0,00019	2,48
Mn	0,00009	0,00027	1,01
Zn	0,00014	0,00165	0,25
Cu	0,000045	0,00054	0,25

1.4.1b Fracción Residual:

En la tabla 15a se muestran los valores obtenidos para los dos blancos utilizados, provenientes de la fracción soluble:

Tabla15a: Valores de blancos para muestras – Fracción Soluble

BLANCO 1					
ELEMENTO	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	PROMEDIO	SD
Zn	-0,00277	-0,00272	-0,00259	-0,00270	0,00094
Pb	0,00242	0,00254	0,00262	0,00253	0,0001
Mn279	0,00256	0,00235	0,00255	0,00249	0,00012
Mn279.8	0,00044	0,00039	0,00055	0,00046	0,00008
Ni	0,0028	0,00288	0,00294	0,00287	0,00007
Cu	0,00265	0,00272	0,00266	0,00268	0,00004
Cd	0,00062	0,00044	0,00051	0,00052	0,00009
Cr357	0,00006	0,00004	0,00006	0,00005	0,00001
Cr359	0,00016	0,00015	0,00012	0,00014	0,00002
Mn				0,00295	0,0001
Cr				0,00020	0,00002

BLANCO 2					
ELEMENTO	R1 (Abs)	R2 (Abs)	R3 (Abs)	PROMEDIO	SD
Zn	-0,00165	-0,00141	-0,00161	-0,00156	0,00013
Pb	0,00028	0,00041	0,00045	0,00038	0,00009
Mn279	0,00101	0,0025	0,00121	0,00157	0,00081
Mn279.8	0,00022	0,0003	0,00013	0,00022	0,00009
Ni	0,00032	0,00036	0,00021	0,00030	0,00008
Cu	0,00042	0,00046	0,00031	0,00040	0,00008
Cd	0,0002	0,00014	-0,00002	0,00011	0,00011
Cr357	0,00034	0,0003	0,00034	0,00033	0,00002
Cr359	0,00017	0,00022	0,00019	0,00019	0,00003
Mn				0,00179	0,00045
Cr				0,00052	0,00002

Al igual que en fracción soluble, se realiza un promedio de las desviaciones estándares obtenidas, procediéndose posteriormente a calcular los límites de detección utilizando para ello la E-4. A continuación se presentan los límites determinados para la fracción soluble:

Tabla 16a: Límites de Detección fracción residual

ELEMENTO	Desviación Estándar del Blanco (Sbl)	Pendiente Curva Calibración	LD (μgL^{-1})
Zn	0,00054	0,00104	1,55
Pb	0,00009	0,00014	1,97
Ni	0,00007	0,00010	2,18
Cu	0,00006	0,00008	2,21
Cd	0,00010	0,00049	0,62
Mn	0,00027	0,00050	1,66
Cr	0,00002	0,00007	0,84

1.5 Límite de Cuantificación:

1.5.1a Fracción Soluble:

Los límites de cuantificación se calcularon utilizando la E-5, presentando los siguientes valores:

Tabla 17a: Límites de Cuantificación Fracción Soluble

ELEMENTO	Desviación Estándar del Blanco (Sbl)	Pendiente Curva Calibración	LC (μgL^{-1})
Cd	0,00005	0,00054	0,93
Pb	0,000155	0,00019	8,16
Mn	0,00009	0,00027	3,33
Zn	0,00014	0,00165	0,85
Cu	0,000045	0,00054	0,83

1.5.1b Fracción Residual:

Los valores de concentración obtenidos para los límites de cuantificación de la fracción residual se muestran en la tabla 18a:

Tabla 18a: Límites de Cuantificación Fracción Residual

ELEMENTO	Desviación Estándar del Blanco (Sbl)	Pendiente Curva Calibración	LC (μgL^{-1})
Zn	0,00054	0,00104	5,19
Pb	0,00009	0,00014	6,43
Ni	0,00007	0,00010	7,01
Cu	0,00006	0,00008	7,50
Cd	0,00010	0,00049	2,04
Mn	0,00027	0,00050	5,40
Cr	0,00002	0,00007	2,86

Anexo B

“Validación de muestreadores Dicótomo/IMPROVE” (Toro, 2010^b.)

El rendimiento de cada equipo sólo se puede evaluar mediante la puesta en marcha y medición regular en terreno. Es así como la campaña realizada en el año 2007 resultó ser de gran utilidad para estimar el grado de saturación de los filtros en cada equipo e indicó la necesidad de efectuar una validación interna de los diferentes muestreadores, la cual permite evaluar la factibilidad de realizar comparaciones posteriores con la información recopilada en cada sitio. Esta se realizó colocando los tres equipos en el sitio de muestreo de la comuna de El Monte, funcionando en diferentes condiciones de saturación de los filtros, lo cual se consigue regulando los tiempos de muestreo. La tabla 1b resume la información de la campaña de validación de los equipos realizada durante enero del año 2008.

Tabla 1b: Validación Interna de los Equipos de muestreo de material particulado

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

Los resultados muestran una buena correlación entre los valores obtenidos por dicótomo e IMPROVE, especialmente en la fracción PM_{10} . En la fracción fina se obtienen valores de concentración mayores utilizando el equipo IMPROVE y las diferencias se hacen mayores a medida que se incrementan los tiempos de muestreo. Esto se debe al efecto de saturación que sufre este equipo, lo cual se evidencia también por la caída de flujo que se produce en muestreos más largos. La caída del flujo que produce la saturación del filtro, ocasiona una variación en el tamaño de corte que realiza el cabezal del equipo, haciendo que partículas de mayor tamaño ($>2,5 \mu m$) sean conducidas hacia el filtro, con la consecuente sobrestimación de la concentración de $PM_{2,5}$. Este efecto no es tan importante en la fracción PM_{10} , ya que sobre el filtro se depositan también partículas de mayor tamaño que hacen posible la existencia de espacio entre ellas, impidiendo la saturación rápida del filtro y evitando caídas de flujo que cambian el tamaño de corte del cabezal. En el caso de los muestreadores SFU el efecto de saturación es muy significativo, haciendo que sólo sean comparables los resultados del primer set de filtros con 29 horas de muestreo. En los otros casos, la saturación del primer filtro de policarbonato de $8 \mu m$ impide la llegada de material al segundo filtro de $0,45 \mu m$ instalado en serie a continuación del primero. Esto hace que se obtengan niveles de concentración muy bajos en la fracción fina, con lo cual se descarta la posibilidad de comparar los resultados registrados por los equipos SFU con los otros equipos.

En términos generales, se obtienen diferencias menores al 5% entre los valores de concentración de PM_{10} registrados entre dicótomo e IMPROVE. En la fracción fina estas diferencias se hacen mayores a medida que aumentan los tiempos de muestreo. Sin embargo, cuando se comparan los resultados en muestreos de alrededor de un día

la diferencia es de alrededor de 8%, por lo que las muestras registradas por ambos equipos son comparables, siempre y cuando la saturación de los filtros en la fracción fina del equipo IMPROVE no sea significativa.

Anexo C

“Curvas de Calibración, líneas secundarias”

b.1 Fracción Soluble:

a. Cobre:

A continuación se presentan las curvas de calibración para cobre realizadas tanto para la línea primaria como para la secundaria, además se incluyen los valores obtenidos por absorción atómica en las réplicas realizadas:

Cobre, línea primaria 327,754 nm:

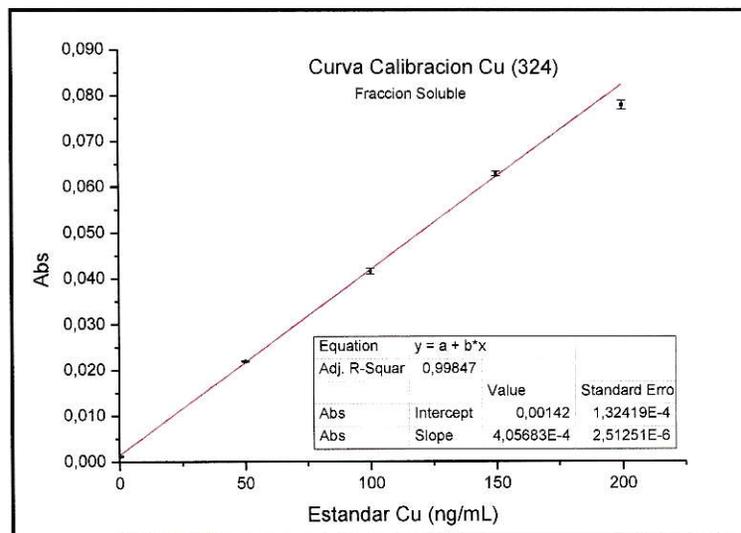


Figura 1c: Curva Calibración Cobre 324

Tabla 1c: Absorbancia para Cobre 324

Cobre (324,754)		
Estándar (μgL^{-1})	Abs	Desviación Estándar
0	0,00118	0,00015
50	0,02200	0,00014
100	0,04160	0,00063
150	0,06283	0,00050
200	0,07808	0,00097

Cobre, línea secundaria 327,396 nm:

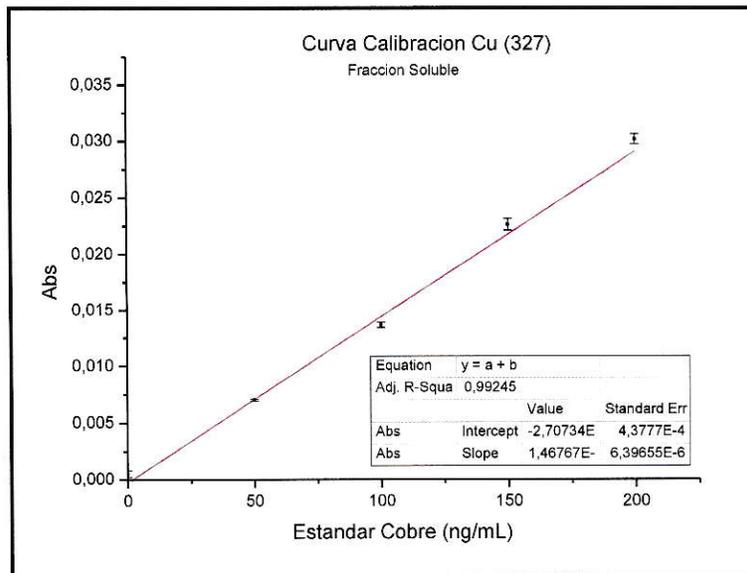


Figura 2c: Curva Calibración cobre 327

Tabla 2c: Absorbancia para Cobre 327

Cobre (327,396)		
Estándar (μgL^{-1})	Abs	Desviación Estándar
0	0,00051	0,00027
50	0,00702	0,00009
100	0,01366	0,00024
150	0,02261	0,00051
200	0,03017	0,00043

b.2 Fracción Residual:

A continuación se presentan las curvas de adición estándar para manganeso y cromo realizadas tanto para la línea primaria como para la secundaria, además se incluyen los valores obtenidos por absorción atómica en las réplicas realizadas:

a. Manganeso, línea primaria 279,482 nm:

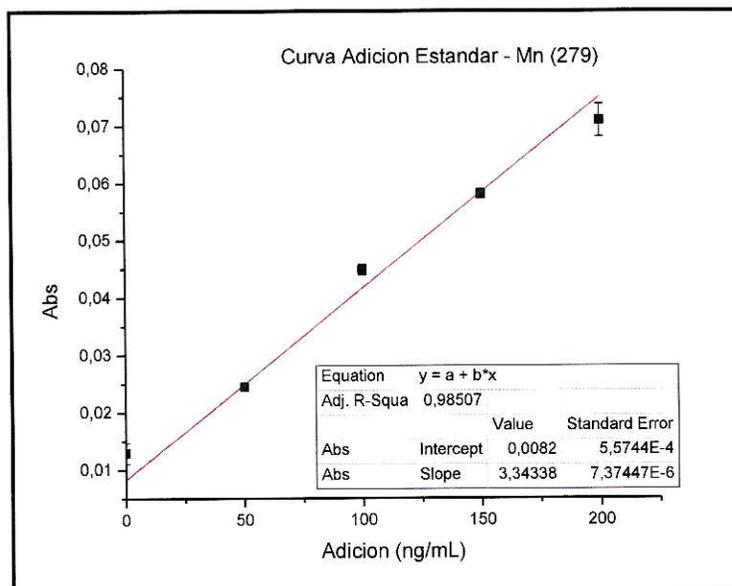


Figura 3c: Curva de adición estándar manganeso 279

Tabla 3c: Absorbancia manganeso 279

Manganeso (279,482)		
Estándar (μgL^{-1})	Abs	Desviación Estándar
0	0,01292	0,00181
50	0,02449	0,00031
100	0,04487	0,00092
150	0,05808	0,00081
200	0,07096	0,00280

b. Manganeso, línea primaria 279,482 nm:

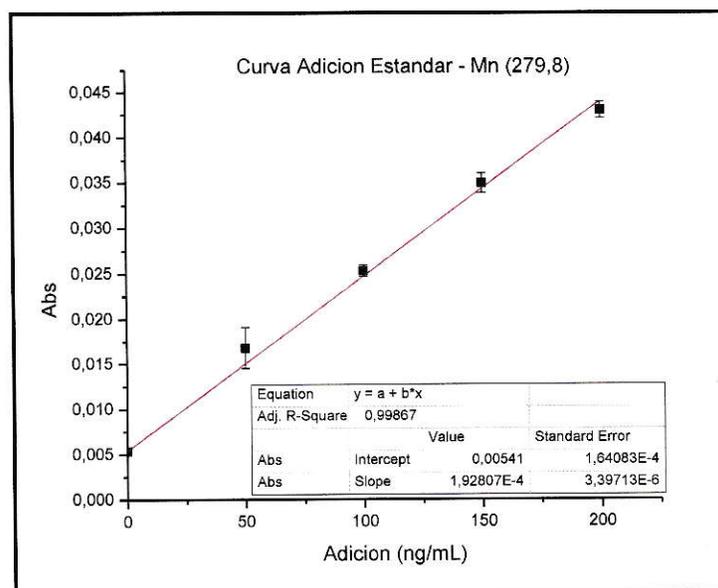


Figura 4c: Curva de adición estándar manganeso 279,8

Tabla 4c: Absorbancia manganeso 279,8

Manganeso (279,396)		
Estándar (µgL ⁻¹)	Abs	Desviación Estándar
0	0,00538	0,00017
50	0,01680	0,00229
100	0,02532	0,00062
150	0,03493	0,00107
200	0,04297	0,00089

c. Cromo, línea primaria 359,349 nm:

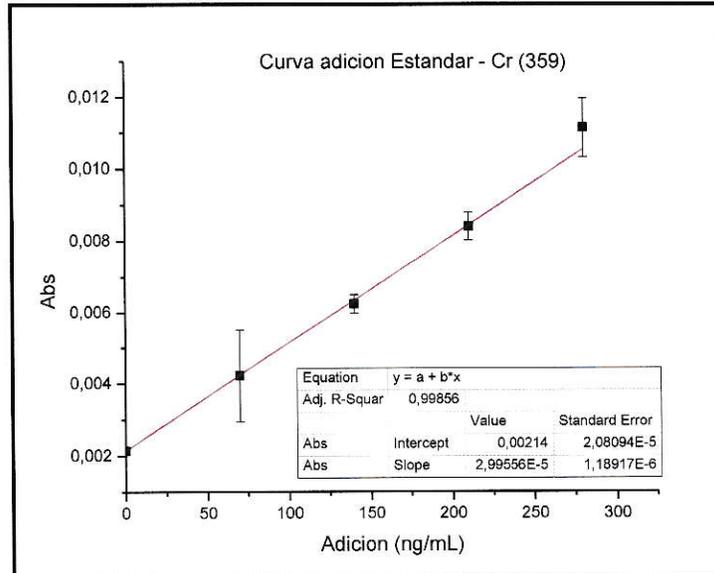


Figura 5c: Curva de adición estándar Cr 359

Tabla 5c: Absorbancia cromo 359

Cromo (359,349)		
Estándar (μgL^{-1})	Abs	Desviación Estándar
0	0,00214	0,0000
70	0,00422	0,0013
140	0,00624	0,0003
210	0,00840	0,0004
280	0,01113	0,0008

d. Cromo, línea secundaria, 357,869 nm:

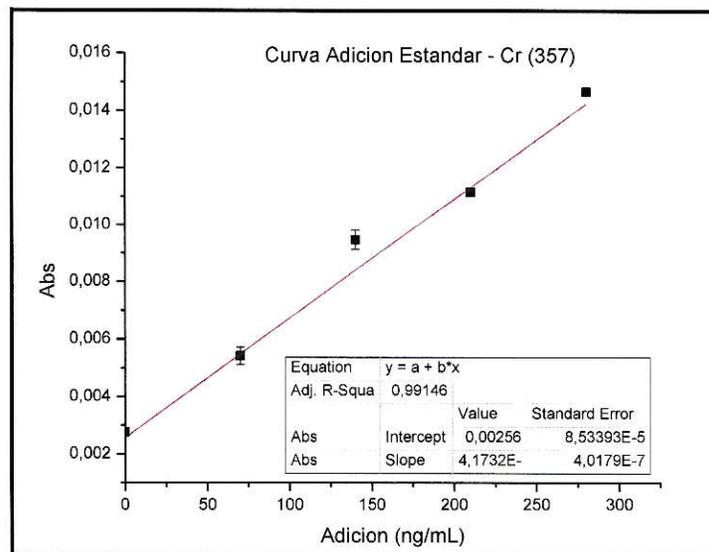


Figura 6c: Curva adición estándar Cr 357

Tabla 6c: Absorbancia cromo 357

Cromo (357,869)		
Estándar (μgL^{-1})	Abs	Desviación Estándar
0	0,00278	0,00009
70	0,00542	0,00030
140	0,00947	0,00034
210	0,01116	0,00004
280	0,01466	0,00007

Anexo D

“Valores de absorbancia para curvas de calibración para iones metálicos”.

c.1 Fracción Soluble:

A continuación en las tabla 1d a la 3d se resumen los valores de absorbancia obtenidos en el equipo ContrAA 300, para los diferentes filtros, se muestran también el promedio de los valores y la desviación estándar asociada a cada medición. En color rojo se presentan los valores de absorbancia negativos, los cuales fueron eliminados:

Pudahuel

Tabla 1d: Valores Absorbancia Pudahuel - Soluble

Filtro	Elemento /Línea	Unidad	Single values(Abs.)			PROMEDIO	SD
M1- F-P	Cd	μgL^{-1}	0,00089	0,00066	0,00059	0,00071	0,00016
M1- F-P	Pb	μgL^{-1}	0,00501	0,00466	0,00454	0,00474	0,00024
M1- F-P	Mn	μgL^{-1}	0,00498	0,00498	0,00528	0,00508	0,00017
M1- F-P	Zn	μgL^{-1}	0,3107	0,31088	0,31136	0,31098	0,00034
M1- F-P	Cu	μgL^{-1}				0,00247	0,00008
M1- G-P	Cd	μgL^{-1}	-0,00058	-0,00097	-0,00114		
M1- G-P	Pb	μgL^{-1}	0,00152	0,00155	0,00218	0,00175	0,00037
M1- G-P	Mn	μgL^{-1}	0,01578	0,01530	0,01552	0,01553	0,00024
M1- G-P	Zn	μgL^{-1}	0,18511	0,18031	0,18929	0,18490	0,00449
M1- G-P	Cu	μgL^{-1}				0,00942	0,00026
M2-F-P	Cd	μgL^{-1}	-0,00046	-0,00038	-0,0004		
M2-F-P	Pb	μgL^{-1}	0,00869	0,00916	0,00806	0,00864	0,00055
M2-F-P	Mn	μgL^{-1}	0,00473	0,00501	0,00461	0,00478	0,00021
M2-F-P	Zn	μgL^{-1}	0,29443	0,29067	0,28152	0,28887	0,00664
M2-F-P	Cu	μgL^{-1}				0,02383	0,00034
M2-G-P	Cd	μgL^{-1}	0,00107	0,00100	0,00076	0,00094	0,00016
M2-G-P	Pb	μgL^{-1}	0,00179	0,00152	0,00160	0,00164	0,00014
M2-G-P	Mn	μgL^{-1}	0,00848	0,00900	0,00920	0,00889	0,00037
M2-G-P	Zn	μgL^{-1}	0,16680	0,16091	0,16683	0,16485	0,00341
M2-G-P	Cu	μgL^{-1}				0,01344	0,00041
M3-F-P	Cd	μgL^{-1}	0,00073	0,00075	0,00071	0,00073	0,00002
M3-F-P	Pb	μgL^{-1}	0,00401	0,00386	0,0048	0,00422	0,00051

M3-F-P	Mn	μgL^{-1}	0,00441	0,00449	0,00396	0,00429	0,00029
M3-F-P	Zn	μgL^{-1}	0,35529	0,33174	0,33227	0,33977	0,01345
M3-F-P	Cu	μgL^{-1}				0,00492	0,00024
M3-G-P	Cd	μgL^{-1}	0,00024	0,0002	0,00055	0,00033	0,00019
M3-G-P	Pb	μgL^{-1}	0,00121	0,00059	0,00116	0,00099	0,00034
M3-G-P	Mn	μgL^{-1}	0,01062	0,01047	0,01033	0,01047	0,00015
M3-G-P	Zn	μgL^{-1}	0,14827	0,15243	0,15382	0,15151	0,00289
M3-G-P	Cu	μgL^{-1}				0,00674	0,00024
M4-F-P	Cd	μgL^{-1}	0,00021	0,00009	0,00046	0,00025	0,00019
M4-F-P	Pb	μgL^{-1}	0,00276	0,00298	0,00274	0,00283	0,00013
M4-F-P	Mn	μgL^{-1}	0,00147	0,00104	0,0015	0,00134	0,00026
M4-F-P	Zn	μgL^{-1}	0,31933	0,30897	0,30388	0,31073	0,00787
M4-F-P	Cu	μgL^{-1}				0,00588	0,00037
M4-G-P	Cd	μgL^{-1}	-0,00031	-0,00023	-0,00048		
M4-G-P	Pb	μgL^{-1}	0,00087	0,00099	0,00102	0,00096	0,00008
M4-G-P	Mn	μgL^{-1}	0,00785	0,00820	0,00841	0,00815	0,00028
M4-G-P	Zn	μgL^{-1}	0,20453	0,21226	0,21498	0,21059	0,00542
M4-G-P	Cu	μgL^{-1}				0,00893	0,00037

Ñuñoa

Tabla 2d: Valores Absorbancia Ñuñoa - Soluble

Filtro	Elemento /Línea	Unidad	Single values (Abs.)			PROMEDIO	SD
M1- F-Ñ	Cd	μgL^{-1}	0,00111	0,00102	0,00144	0,00119	0,00022
M1- F-Ñ	Pb	μgL^{-1}	0,00304	0,00355	0,00332	0,00330	0,00026
M1- F-Ñ	Mn	μgL^{-1}	0,01828	0,01862	0,01828	0,01839	0,00020
M1- F-Ñ	Zn	μgL^{-1}	0,56329	0,56774	0,56001	0,56368	0,00388
M1- F-Ñ	Cu	μgL^{-1}				0,01362	0,00026
M1- G-Ñ	Cd	μgL^{-1}	0,00092	0,00112	0,00103	0,00102	0,00010
M1- G-Ñ	Pb	μgL^{-1}	0,00124	0,00139	0,00097	0,00120	0,00021
M1- G-Ñ	Mn	μgL^{-1}	0,02794	0,02681	0,02672	0,02716	0,00068
M1- G-Ñ	Zn	μgL^{-1}	0,46116	0,45714	0,45187	0,45672	0,00466
M1- G-Ñ	Cu	μgL^{-1}				0,02160	0,00056
M2-F-Ñ	Cd	μgL^{-1}	0,00117	0,00127	0,00134	0,00126	0,00009
M2-F-Ñ	Pb	μgL^{-1}	0,00366	0,00464	0,00476	0,00435	0,00060
M2-F-Ñ	Mn	μgL^{-1}	0,02472	0,02352	0,02464	0,02429	0,00067
M2-F-Ñ	Zn	μgL^{-1}	0,68897	0,68892	0,68806	0,68865	0,00051

M2-F-Ñ	Cu	µgL ⁻¹					0,02265	0,00055
M2-G-Ñ	Cd	µgL ⁻¹	0,00058	0,0004	0,00049	0,00049	0,00049	0,00009
M2-G-Ñ	Pb	µgL ⁻¹	0,00171	0,00135	0,00166	0,00157	0,00157	0,00020
M2-G-Ñ	Mn	µgL ⁻¹	0,03222	0,03359	0,03404	0,03328	0,03328	0,00095
M2-G-Ñ	Zn	µgL ⁻¹	0,60135	0,59350	0,61748	0,60411	0,60411	0,01223
M2-G-Ñ	Cu	µgL ⁻¹					0,02884	0,00025

El Monte

Tabla 3d: Valores Absorbancia El Monte – Fracción Residual

Filtro	Elemento /Línea	Unidad	Single values (Abs.)			PROMEDIO	SD	SD%
M3-F-E	Cd	µgL ⁻¹	0,00136	0,00128	0,00111	0,00125	0,00013	10,2
M3-F-E	Pb	µgL ⁻¹	0,00299	0,00207	0,00183	0,00230	0,00061	26,7
M3-F-E	Mn	µgL ⁻¹	0,00183	0,00181	0,00191	0,00185	0,00005	2,9
M3-F-E	Zn	µgL ⁻¹	0,25378	0,24905	0,25686	0,25323	0,00393	1,6
M3-F-E	Cu	µgL ⁻¹				0,00206	0,00010	4,7
M3-G-E	Cd	µgL ⁻¹	0,00004	0,00004	0,00006	0,00005	0,00001	24,7
M3-G-E	Pb	µgL ⁻¹	0,00208	0,00232	0,00297	0,00246	0,00046	18,7
M3-G-E	Mn	µgL ⁻¹	0,00292	0,00315	0,00261	0,00289	0,00027	9,4
M3-G-E	Zn	µgL ⁻¹	0,23862	0,24200	0,23710	0,23924	0,00251	1,0
M3-G-E	Cu	µgL ⁻¹				0,00462	0,00018	3,9
M4-F-E	Cd	µgL ⁻¹	0,00119	0,00099	0,00111	0,00110	0,00010	9,2
M4-F-E	Pb	µgL ⁻¹	0,00240	0,00297	0,00263	0,00267	0,00029	10,8
M4-F-E	Mn	µgL ⁻¹	0,00178	0,00200	0,00159	0,00179	0,00021	11,5
M4-F-E	Zn	µgL ⁻¹	0,20336	0,21349	0,21312	0,20999	0,00574	2,7
M4-F-E	Cu	µgL ⁻¹				0,00238	0,00015	6,4
M4-G-E	Cd	µgL ⁻¹	0,00061	0,00079	0,0009	0,00077	0,00015	19,1
M4-G-E	Pb	µgL ⁻¹	0,00204	0,00206	0,00225	0,00212	0,00012	5,5
M4-G-E	Mn	µgL ⁻¹	0,00163	0,00141	0,0017	0,00158	0,00015	9,6
M4-G-E	Zn	µgL ⁻¹	0,21993	0,22359	0,21866	0,22073	0,00256	1,2
M4-G-E	Cu	µgL ⁻¹				0,00657	0,00032	4,9

c.2 Fracción Residual:

A continuación entre las tablas 4d a la 6d se resumen los valores de absorbancia obtenidos en el equipo ContrAA 300, para los diferentes filtros, se muestran también el promedio de los valores y la desviación estándar asociada a cada medición, además se muestran la suma de absorbancia de los metales en los cuales se utilizó línea primaria y secundaria en las mediciones.

En color rojo se presentan los valores de absorbancia negativos, los cuales fueron eliminados:

Pudahuel

Tabla 4d: Valores Absorbancia Pudahuel - Residual

Filtro	Elemento /Línea	Single values(Abs.)			PROMEDIO	SD	%SD
M1-F-P	Zn213	0,06431	0,07142	0,07460	0,07011	0,00527	7,5
M1-F-P	Pb217	0,00511	0,00393	0,00400	0,00435	0,00066	15,2
M1-F-P	Mn279	0,00447	0,00445	0,00444	0,00445	0,00002	0,3
M1-F-P	Mn279.8	0,00268	0,00239	0,00267	0,00258	0,00016	6,4
M1-F-P	Cu324	0,00706	0,00625	0,00606	0,00646	0,00053	8,2
M1-F-P	Ni232	0,00265	0,00263	0,00229	0,00252	0,00020	8,0
M1-F-P	Cu327	0,00358	0,00356	0,00381	0,00365	0,00014	3,8
M1-F-P	Cd228	0,00099	0,00068	0,00085	0,00084	0,00016	18,5
M1-F-P	Cr357	0,0012	0,00147	0,00108	0,00125	0,00020	16,0
M1-F-P	Cr359	0,00063	0,00058	0,00049	0,00057	0,00007	12,5
M1-F-P	Cu				0,01011	0,00033	3,3
M1-F-P	Cr				0,00182	0,00014	7,5
M1-F-P	Mn				0,00703	0,00009	1,3
M1-G-P	Zn213	0,12857	0,11533	0,11174	0,11855	0,00886	7,5
M1-G-P	Pb217	0,00460	0,00591	0,00581	0,00544	0,00073	13,4
M1-G-P	Mn279	0,01058	0,01027	0,01040	0,01042	0,00016	1,5
M1-G-P	Mn279.8	0,00665	0,00695	0,00666	0,00675	0,00017	2,5
M1-G-P	Cu324	0,00755	0,00774	0,00790	0,00773	0,00018	2,3
M1-G-P	Ni232	0,00395	0,00381	0,00411	0,00396	0,00015	3,8
M1-G-P	Cu327	0,00366	0,00361	0,00427	0,00385	0,00037	9,6

M1-G-P	Cd228	0,00094	0,00076	0,00064	0,00078	0,00015	19,4
M1-G-P	Cr357	0,00103	0,00087	0,00082	0,00091	0,00011	12,1
M1-G-P	Cr359	0,00062	0,0007	0,00071	0,00068	0,00005	7,3
M1-G-P	Cu				0,01158	0,00027	2,3
M1-G-P	Cr				0,00158	0,00008	5,0
M1-G-P	Mn				0,01717	0,00016	0,9
M2-F-P	Zn213	0,07389	0,07570	0,07677	0,07545	0,00146	1,9
M2-F-P	Pb217	0,01097	0,01064	0,01033	0,01065	0,00032	3,0
M2-F-P	Mn279	0,00504	0,00510	0,00549	0,00521	0,00024	4,7
M2-F-P	Mn279.8	0,00363	0,00389	0,00366	0,00373	0,00014	3,8
M2-F-P	Cu324	0,01290	0,01231	0,01238	0,01253	0,00032	2,6
M2-F-P	Ni232	0,00263	0,00231	0,00241	0,00245	0,00016	6,7
M2-F-P	Cu327	0,00758	0,00750	0,00724	0,00744	0,00018	2,4
M2-F-P	Cd228	0,00109	0,00084	0,00092	0,00095	0,00013	13,4
M2-F-P	Cr357	0,00084	0,00078	0,00077	0,00080	0,00004	4,8
M2-F-P	Cr359	0,00114	0,00103	0,00094	0,00104	0,00010	9,7
M2-F-P	Cu				0,01997	0,00025	1,3
M2-F-P	Cr				0,00183	0,00007	3,8
M2-F-P	Mn				0,00894	0,00019	2,2
M2-G-P	Zn213	0,10774	0,11468	0,12616	0,11619	0,00930	8,0
M2-G-P	Pb217	0,01013	0,00932	0,00982	0,00976	0,00041	4,2
M2-G-P	Mn279	0,00833	0,00862	0,00884	0,00860	0,00026	3,0
M2-G-P	Mn279.8	0,00596	0,00566	0,00599	0,00587	0,00018	3,1
M2-G-P	Cu324	0,01231	0,01147	0,01183	0,01187	0,00042	3,6
M2-G-P	Ni232	0,00407	0,0044	0,00417	0,00421	0,00017	4,0
M2-G-P	Cu327	0,00777	0,00665	0,00689	0,00710	0,00059	8,3
M2-G-P	Cd228	0,00078	0,00079	0,00073	0,00077	0,00003	4,2
M2-G-P	Cr357	0,00095	0,00089	0,00091	0,00092	0,00003	3,3
M2-G-P	Cr359	0,00117	0,00079	0,00099	0,00098	0,00019	19,3
M2-G-P	Cu				0,01897	0,00051	2,7
M2-G-P	Cr				0,00190	0,00011	5,8
M2-G-P	Mn				0,01447	0,00022	1,5
M3-F-P	Zn213	0,10159	0,12454	0,13525	0,12046	0,01720	14,3
M3-F-P	Pb217	0,00593	0,00652	0,00632	0,00626	0,00030	4,8
M3-F-P	Mn279	0,00335	0,00362	0,00358	0,00352	0,00015	4,1
M3-F-P	Mn279.8	0,00261	0,00273	0,00273	0,00269	0,00007	2,6
M3-F-P	Cu324	0,01039	0,01041	0,01058	0,01046	0,00010	1,0
M3-F-P	Ni232	0,00196	0,0015	0,00165	0,00170	0,00023	13,8
M3-F-P	Cu327	0,00497	0,00501	0,00479	0,00492	0,00012	2,4
M3-F-P	Cd228	0,00038	0,00051	0,00055	0,00048	0,00009	18,5

M3-F-P	Cr357	0,00139	0,00133	0,00125	0,00132	0,00007	5,3
M3-F-P	Cr359	0,00087	0,00094	0,00084	0,00088	0,00005	5,8
M3-F-P	Cu				0,01538	0,00011	0,7
M3-F-P	Cr				0,00221	0,00006	2,8
M3-F-P	Mn				0,00621	0,00011	1,7
M3-G-P	Zn213	0,20897	0,21303	0,21744	0,21315	0,00424	2,0
M3-G-P	Pb217	0,00444	0,0049	0,00399	0,00444	0,00046	10,2
M3-G-P	Mn279	0,00758	0,00779	0,00815	0,00784	0,00029	3,7
M3-G-P	Mn279.8	0,00719	0,00729	0,00778	0,00742	0,00032	4,3
M3-G-P	Cu324	0,01296	0,01282	0,01278	0,01285	0,00009	0,7
M3-G-P	Ni232	0,00215	0,00294	0,00273	0,00261	0,00041	15,7
M3-G-P	Cu327	0,00733	0,00688	0,00647	0,00689	0,00043	6,2
M3-G-P	Cd228	-0,00050	-0,00039	-0,00050			
M3-G-P	Cr357	0,00159	0,00141	0,00136	0,00145	0,00012	8,3
M3-G-P	Cr359	0,00081	0,0008	0,00092	0,00084	0,00007	7,9
M3-G-P	Cu				0,01975	0,00026	1,3
M3-G-P	Cr				0,00230	0,00009	4,1
M3-G-P	Mn				0,01526	0,00030	2,0
M4-F-P	Zn213	0,07566	0,06632	0,06665	0,06954	0,00530	7,6
M4-F-P	Pb217	0,00350	0,00376	0,00328	0,00351	0,00024	6,8
M4-F-P	Mn279	0,00173	0,0017	0,00203	0,00182	0,00018	10,0
M4-F-P	Mn279.8	0,00111	0,0013	0,00118	0,00120	0,00010	8,0
M4-F-P	Cu324	0,00696	0,00697	0,00621	0,00671	0,00044	6,5
M4-F-P	Ni232	0,00198	0,00142	0,00161	0,00167	0,00028	17,1
M4-F-P	Cu327	0,00299	0,00269	0,00294	0,00287	0,00016	5,6
M4-F-P	Cd228	0,00051	0,00064	0,00053	0,00056	0,00007	12,5
M4-F-P	Cr357	0,00119	0,00133	0,00124	0,00125	0,00007	5,7
M4-F-P	Cr359	0,00101	0,00137	0,00122	0,00120	0,00018	15,1
M4-F-P	Cu				0,00959	0,00030	3,1
M4-F-P	Cr				0,00245	0,00013	5,1
M4-F-P	Mn				0,00302	0,00014	4,6
M4-G-P	Zn213	0,12219	0,10214	0,11244	0,11226	0,01003	8,9
M4-G-P	Pb217	0,00398	0,00399	0,00442	0,00413	0,00025	6,1
M4-G-P	Mn279	0,00678	0,00672	0,00686	0,00679	0,00007	1,0
M4-G-P	Mn279.8	0,00482	0,00485	0,00474	0,00480	0,00006	1,2
M4-G-P	Cu324	0,00869	0,00851	0,00886	0,00869	0,00018	2,0
M4-G-P	Ni232	0,00234	0,00238	0,00249	0,00240	0,00008	3,2
M4-G-P	Cu327	0,00432	0,00414	0,00447	0,00431	0,00017	3,8
M4-G-P	Cd228	-0,00004	-0,00005	-0,00005			
M4-G-P	Cr357	0,00103	0,00073	0,00079	0,00085	0,00016	18,7

M4-G-P	Cr359	0,00063	0,00053	0,00059	0,00058	0,00005	8,6
M4-G-P	Cu				0,01300	0,00017	1,3
M4-G-P	Cr				0,00143	0,00010	7,3
M4-G-P	Mn				0,01159	0,00006	0,5

Ñuñoa

Tabla 5d: Valores Absorbancia Ñuñoa - Residual

Filtro	Elemento /Línea	Single values(Abs.)			PROMEDIO	SD	%SD
M1-F-Ñ	Zn213	0,13058	0,13856	0,13929	0,13614	0,00483	3,55
M1-F-Ñ	Pb217	0,01013	0,00915	0,00843	0,00924	0,00085	9,24
M1-F-Ñ	Mn279	0,00539	0,00554	0,00557	0,00550	0,00010	1,75
M1-F-Ñ	Mn279.8	0,00451	0,00422	0,00443	0,00439	0,00015	3,41
M1-F-Ñ	Cu324	0,01560	0,01512	0,01495	0,01522	0,00034	2,21
M1-F-Ñ	Ni232	0,00081	0,00083	0,00069	0,00078	0,00008	9,75
M1-F-Ñ	Cu327	0,00829	0,00841	0,00818	0,00829	0,00012	1,39
M1-F-Ñ	Cd228	0,00033	0,00047	0,00038	0,00039	0,00007	18,04
M1-F-Ñ	Cr357	0,00129	0,00128	0,00118	0,00125	0,00006	4,87
M1-F-Ñ	Cr359	0,00105	0,00109	0,00116	0,00110	0,00006	5,06
M1-F-Ñ	Cu				0,02352	0,00023	1,0
M1-F-Ñ	Cr				0,00235	0,00006	2,5
M1-F-Ñ	Mn				0,00989	0,00012	1,2
M1-G-Ñ	Zn213	0,17287	0,20278	0,20864	0,19476	0,01919	9,85
M1-G-Ñ	Pb217	0,01533	0,01516	0,01565	0,01538	0,00025	1,62
M1-G-Ñ	Mn279	0,01007	0,01031	0,01053	0,01030	0,00023	2,23
M1-G-Ñ	Mn279.8	0,00765	0,00754	0,00774	0,00764	0,00010	1,31
M1-G-Ñ	Cu324	0,02791	0,02677	0,02710	0,02726	0,00059	2,15
M1-G-Ñ	Ni232	0,00181	0,00156	0,00194	0,00177	0,00019	10,91
M1-G-Ñ	Cu327	0,01704	0,01639	0,01653	0,01665	0,00034	2,05
M1-G-Ñ	Cd228	0,00118	0,00104	0,00130	0,00117	0,00013	11,09
M1-G-Ñ	Cr357	0,00252	0,00222	0,00196	0,00223	0,00028	12,55
M1-G-Ñ	Cr359	0,00162	0,00153	0,00158	0,00158	0,00005	2,86
M1-G-Ñ	Cu				0,04391	0,00046	1,1
M1-G-Ñ	Cr				0,00381	0,00016	4,3
M1-G-Ñ	Mn				0,01795	0,00017	0,9
M2-F-Ñ	Zn213	0,10173	0,09275	0,08523	0,09324	0,00826	8,86
M2-F-Ñ	Pb217	0,01431	0,01386	0,01421	0,01413	0,00024	1,67

M2-F-Ñ	Mn279	0,00766	0,00822	0,00859	0,00816	0,00047	5,74
M2-F-Ñ	Mn279.8	0,00566	0,00565	0,00573	0,00568	0,00004	0,77
M2-F-Ñ	Cu324	0,01823	0,01804	0,01788	0,01805	0,00018	0,97
M2-F-Ñ	Ni232	0,00131	0,00119	0,00158	0,00136	0,00020	14,69
M2-F-Ñ	Cu327	0,0114	0,0112	0,0109	0,01117	0,00025	2,25
M2-F-Ñ	Cd228	0,00050	0,00060	0,00049	0,00053	0,00006	11,48
M2-F-Ñ	Cr357	0,00225	0,00221	0,00191	0,00212	0,00019	8,75
M2-F-Ñ	Cr359	0,00153	0,00143	0,00138	0,00145	0,00008	5,28
M2-F-Ñ	Cu				0,02922	0,00021	0,7
M2-F-Ñ	Cr				0,00357	0,00013	3,7
M2-F-Ñ	Mn				0,01384	0,00026	1,8
M2-G-Ñ	Zn213	0,12551	0,12624	0,12151	0,12442	0,00255	2,05
M2-G-Ñ	Pb217	0,01995	0,01886	0,01900	0,01927	0,00059	3,08
M2-G-Ñ	Mn279	0,02019	0,01968	0,01908	0,01965	0,00056	2,83
M2-G-Ñ	Mn279.8	0,01514	0,01551	0,01524	0,01530	0,00019	1,25
M2-G-Ñ	Cu324	0,03319	0,03218	0,03275	0,03271	0,00051	1,55
M2-G-Ñ	Ni232	0,00151	0,0015	0,00152	0,00151	0,00001	0,66
M2-G-Ñ	Cu327	0,01465	0,01491	0,01543	0,01500	0,00040	2,65
M2-G-Ñ	Cd228	0,00054	0,00053	0,00049	0,00052	0,00003	5,09
M2-G-Ñ	Cr357	0,00225	0,00205	0,00191	0,00207	0,00017	8,26
M2-G-Ñ	Cr359	0,00173	0,00177	0,00175	0,00175	0,00002	1,14
M2-G-Ñ	Cu				0,04770	0,00045	0,9
M2-G-Ñ	Cr				0,00382	0,00010	2,5
M2-G-Ñ	Mn				0,03495	0,00037	1,1

El Monte

Tabla 6d: Valores Absorbancia El Monte - Residual

Filtro	Elemento /Línea	Single values(Abs.)			PROMEDIO	SD	%SD
M3-F-E	Zn213	0,01025	0,01028	0,01142	0,01065	0,00067	6,3
M3-F-E	Pb217	0,00580	0,00410	0,00471	0,00487	0,00086	17,7
M3-F-E	Mn279	0,00030	0,00023	0,00026	0,00026	0,00004	13,3
M3-F-E	Mn279.8	0,00021	0,00023	0,00030	0,00025	0,00005	19,2
M3-F-E	Cu324	0,00058	0,00080	0,00084	0,00074	0,00014	18,9
M3-F-E	Ni232	0,00279	0,00403	0,0029	0,00324	0,00069	21,2
M3-F-E	Cu327	0,00752	0,00862	0,00690	0,00768	0,00087	11,3
M3-F-E	Cd228	0,00308	0,00355	0,00397	0,00353	0,00045	12,6

M3-F-E	Cr357	0,00013	0,00019	0,00014	0,00015	0,00003	21,0
M3-F-E	Cr359	0,00121	0,00163	0,00154	0,00146	0,00022	15,1
M3-F-	Cu				0,00842	0,00051	6,0
M3-F-	Cr				0,00161	0,00013	7,8
M3-F-E	Mn				0,00051	0,00004	8,1
M3-G-E	Zn213	0,03762	0,03370	0,03274	0,03469	0,00259	7,5
M3-G-E	Pb217	0,00325	0,00290	0,00328	0,00314	0,00021	6,7
M3-G-E	Mn279	0,00301	0,00377	0,00357	0,00345	0,00039	11,4
M3-G-E	Mn279.8	0,00031	0,00039	0,00030	0,00033	0,00005	14,8
M3-G-E	Cu324	0,00734	0,00684	0,00551	0,00656	0,00095	14,4
M3-G-E	Ni232	0,00046	0,00359	0,00371	0,00259	0,00184	71,2
M3-G-E	Cu327	0,00433	0,00352	0,00382	0,00389	0,00041	10,5
M3-G-E	Cd228	0,00307	0,00409	0,00455	0,00390	0,00076	19,4
M3-G-E	Cr357	0,00037	0,00049	0,00047	0,00044	0,00006	14,5
M3-G-E	Cr359	0,00097	0,00119	0,00116	0,00111	0,00012	10,8
M3-G-E	Cu				0,01045	0,00068	6,5
M3-G-E	Cr				0,00155	0,00009	5,9
M3-G-E	Mn				0,00378	0,00022	5,9
M4-F-E	Zn213	0,04655	0,04551	0,04310	0,04505	0,00177	3,9
M4-F-E	Pb217	0,00619	0,00749	0,00618	0,00662	0,00075	11,4
M4-F-E	Mn279	0,00172	0,00163	0,00192	0,00176	0,00015	8,4
M4-F-E	Mn279.8	0,00109	0,00097	0,00092	0,00099	0,00009	8,8
M4-F-E	Cu324	0,00837	0,00886	0,00903	0,00875	0,00034	3,9
M4-F-E	Ni232	0,00228	0,00277	0,00319	0,00275	0,00046	16,6
M4-F-E	Cu327	0,00186	0,00194	0,00204	0,00195	0,00009	4,6
M4-F-E	Cd228	0,00096	0,00100	0,00098	0,00098	0,00002	2,0
M4-F-E	Cr357	0,00057	0,00047	0,00041	0,00048	0,00008	16,7
M4-F-E	Cr359	0,00067	0,00052	0,00045	0,00055	0,00011	20,6
M4-F-E	Cu				0,01070	0,00022	2,0
M4-F-E	Cr				0,00103	0,00010	9,4
M4-F-E	Mn				0,00275	0,00012	4,3
M4-G-E	Zn213	0,04636	0,06666	0,06125	0,05809	0,01051	18,1
M4-G-E	Pb217	0,00291	0,00286	0,00336	0,00304	0,00028	9,0
M4-G-E	Mn279	0,00414	0,00341	0,00336	0,00364	0,00044	12,0
M4-G-E	Mn279.8	0,00128	0,00272	0,00193	0,00198	0,00072	36,5
M4-G-E	Cu324	0,00635	0,00572	0,00591	0,00599	0,00032	5,4
M4-G-E	Ni232	0,00551	0,00472	0,00459	0,00494	0,00050	10,1
M4-G-E	Cu327	0,00572	0,00561	0,00573	0,00569	0,00007	1,2
M4-G-E	Cd228	0,00114	0,00105	0,00104	0,00108	0,00006	5,1
M4-G-E	Cr357	0,00117	0,00097	0,00083	0,00099	0,00017	17,3

M4-G-E	Cr359	0,00096	0,00071	0,00072	0,00080	0,00014	17,8
M4-G-E	Cu				0,01168	0,00019	1,7
M4-G-E	Cr				0,00179	0,00016	8,7
M4-G-E	Mn				0,00561	0,00058	10,3

Anexo E

“Cálculos matemáticos de curvas de adición estándar”

Como se explicó en la metodología, este método consiste en añadir sobre una muestra problema una serie de alícuotas de cantidades conocidas del elemento a determinar, excepto a una. Lo más importante a tener en cuenta es que las micro adiciones realizadas no deben ser concentraciones muy diferentes a la estimada en la muestra problema, ya que puede ocurrir que la señal entregada por la baja concentración de la muestra problema se vea solapada por la señal mayor de la micro adición, adicionalmente hay que tener la precaución que la micro adición realizada no suponga una dilución significativa en las muestras.

Posterior a esto se extrapola la curva hacia el eje X de valores negativos hasta el valor 0 en el eje Y, con el fin de obtener la concentración teórica obtenida sin la micro adición realizada.

Luego de determinar los valores de absorbancia para las muestras se procede a calcular la concentración de la muestra problema lo cual se realiza de la siguiente manera a modo de ejemplo:

Curva de adición estándar de Zn:

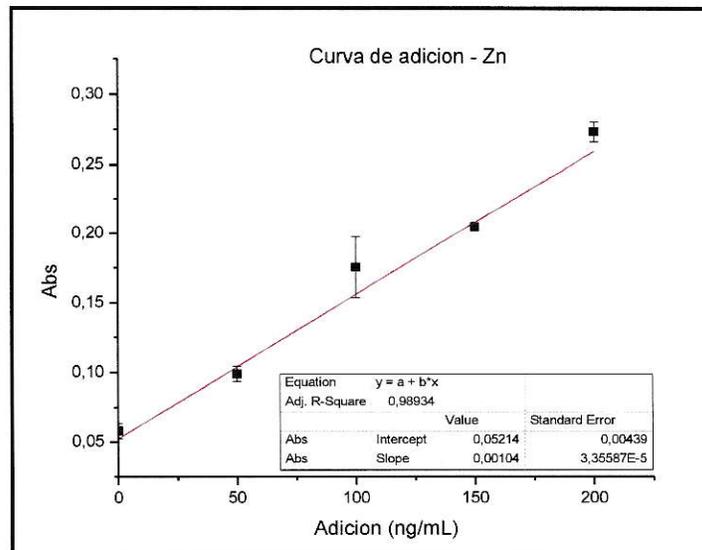


Figura 1e: Curva de Adición – Zinc

Como se observa en la figura 1e, la curva entregada por estos valores es la siguiente:

$$Y = 0,00104x + 0,05214$$

Como se mencionó anteriormente es necesario extrapolar la recta hacia el valor 0 del eje Y ubicado en los valores negativos del eje X, por ende el valor $Y = 0$. Con esto la curva queda de la siguiente manera:

$$0 = 0,00104x + 0,05214$$

Por ende despejando el valor "x" obtenemos la concentración de la muestra problema:

$$-0,05214 = 0,00104x$$

$$-\frac{0,05214}{0,00104} = x$$

$$X = -50,13 \mu\text{gL}^{-1}$$

Del cálculo anterior podemos determinar que el valor de la muestra problema es de $50,13 \mu\text{gL}^{-1}$, donde el valor negativo es por la extrapolación hacia el eje X negativo.

Anexo F

“Porcentajes de recuperación”

Los valores obtenidos por absorción atómica para las tres muestras de filtros blancos con material de referencia, se presentan a continuación:

Tabla 1f: “Valores obtenidos por HRCS-AAS”:

Filtro	Elemento /Linea	Single values (Abs.)			PROMEDIO	SD	%SD	Pdte. de Curva de calibración	[] (µg/L ⁻¹)
MR1	Zn213	0,08611	0,08828	0,08513	0,08651	0,00161	1,9	0,00104	83,4
MR1	Pb217	0,00202	0,00245	0,00200	0,00216	0,00025	11,8	0,00014	14,9
MR1	Mn279	0,01218	0,01265	0,01189	0,01224	0,00038	3,1		
MR1	Mn279.8	0,00853	0,00893	0,00808	0,00851	0,00043	5,0		
MR1	Cu324	0,01318	0,01353	0,01187	0,01286	0,00088	6,8		
MR1	Ni232	0,00313	0,00373	0,00358	0,00348	0,00031	9,0	0,00010	34,3
MR1	Cu327	0,00304	0,00359	0,00369	0,00344	0,00024	6,9	0,00008	43,8
MR1	Cd228	0,00018	0,00019	0,00026	0,00021	0,00004	20,8	0,00049	0,4
MR1	Cr357	0,00248	0,00209	0,00262	0,00240	0,00027	11,5		
MR1	Cr359	0,00207	0,00221	0,00223	0,00217	0,00009	4,0		
MR1	Mn				0,02075	0,00040	1,9	0,00050	41,9
MR1	Cr				0,00457	0,00018	4,0	0,00007	63,6
MR1	Zn213	0,08514	0,08212	0,08009	0,08245	0,00254	3,1	0,00104	79,5
MR2	Pb217	0,00322	0,0033	0,00375	0,00342	0,00029	8,3	0,00014	23,7
MR2	Mn279	0,01367	0,01361	0,01370	0,01366	0,00005	0,3		
MR2	Mn279.8	0,00957	0,01026	0,01048	0,01010	0,00047	4,7		
MR2	Cu324	0,00946	0,00884	0,00976	0,00935	0,00047	5,0		
MR2	Ni232	0,00511	0,00403	0,00588	0,00501	0,00093	18,6	0,00010	49,3
MR2	Cu327	0,00315	0,00323	0,0036	0,00333	0,00047	14,1	0,00008	42,4
MR2	Cd228	0,00019	0,00015	0,00014	0,00016	0,00003	16,5	0,00049	0,3
MR2	Cr357	0,00269	0,00267	0,00257	0,00264	0,00006	2,4		
MR2	Cr359	0,00248	0,00236	0,00235	0,00240	0,00007	3,0		
MR2	Mn				0,02376	0,00026	1,1	0,00050	48,0
MR2	Cr				0,00504	0,00007	1,4	0,00007	70,1
MR-3	Zn213	0,08289	0,08614	0,09097	0,08667	0,00407	4,7	0,00104	83,6
MR-3	Pb217	0,00389	0,00392	0,00406	0,00396	0,00009	2,3	0,00014	27,4
MR-3	Mn279	0,01364	0,01338	0,01313	0,01338	0,00026	1,9		
MR-3	Mn279.8	0,00924	0,00974	0,00906	0,00935	0,00035	3,8		

MR-3	Cu324	0,01317	0,01287	0,01241	0,01282	0,00038	3,0		
MR-3	Ni232	0,00284	0,00289	0,00398	0,00324	0,00064	19,9	0,00010	31,9
MR-3	Cu327	0,00396	0,00383	0,00306	0,00362	0,00049	13,5	0,00008	46,1
MR-3	Cd228	0,00011	0,00005	0,00021	0,00012	0,00008	65,5	0,00049	0,3
MR-3	Cr357	0,00257	0,00269	0,00271	0,00266	0,00008	2,9		
MR-3	Cr359	0,00208	0,00226	0,00193	0,00209	0,00017	7,9		
MR-3	Mn				0,02273	0,00030	1,3	0,00050	45,9
MR-3	Cr				0,00475	0,00012	2,5	0,00007	66,1