

Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Inorgánica y Analítica

**MOVILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA EN
MATERIAL PARTICULADO PM10 DE LA
ATMÓSFERA DE SANTIAGO**

Tesis para optar al título profesional de

QUÍMICO

PAULINA GRIÑO MORALES

DIRECTOR DE TESIS

DR. PABLO RICHTER DUK

Santiago, Chile

2006

A mi familia

Agradecimientos

Me es complicado acordarme de todas las personas que hicieron posible este trabajo a través de distintas formas. Aquí sólo están aquellas en que se hizo material el apoyo prestado. Para ser honesta debiese agradecer a todas las personas que conozco desde que nací en adelante, que me han entregado algo de sus vidas o simplemente que me han dejado ser, y que me han permitido llegar hasta aquí. Sin embargo, esta no es la ocasión para ello.

Para empezar quiero agradecer el financiamiento del Proyecto FONDECYT 1030005 por hacer posible el desarrollo de este estudio. Del mismo modo al profesor Pablo Richter por la oportunidad que me dio para trabajar con él en este tema, y por su disponibilidad durante todo este periodo.

A la profesora Inés Ahumada por la dedicación y entrega a sus estudiantes y en especial por librarme de los problemas con los equipos al interior del laboratorio. A Loreto Ascar por su ayuda desinteresada a todos los estudiantes que llegamos al laboratorio. A Cristina Pedraza por su disponibilidad y apoyo. Y en general a todos los miembros del laboratorio de Química Ambiental que hicieron muy agradable mi estadía allí, en especial a Ady Giordano con quien trabajamos juntas en parte de este estudio y aunque hubo momentos más o menos difíciles, sin su ayuda habría sido imposible llegar hasta esta instancia.

Agradezco a mi mamá por soportarme estos largos años de universidad y darme las mejores oportunidades para desarrollarme. Le doy gracias por intentar llevarme siempre por el camino del bien y entregarme todas las herramientas necesarias para mi educación. En particular, en esta ocasión le doy gracias por su enorme paciencia para enseñarme a *escribir*, sin ese “detalle” habría sido imposible escribir estas 50 hojas.

Agradezco a mi papá por entregarme una mirada poco convencional de la vida, a través de importantes momentos acuáticos, “extremos”, y tecnológicos los cuales me han

enseñado a valorar las cosas que de verdad importan. También por pasar, pacientemente, numerosas tardes conmigo enseñándome matemáticas y/o física, sin dichas tardes habría sido imposible llegar hasta aquí.

Agradezco a mi familia; a mi abuela, a mi tío preferido, a Pauli, Ramón, Luchín y Bárbara quienes me dieron la moral necesaria para continuar con esta cosa.

Gracias a mis *amiguís* de siempre. En especial a Connie, ella dice que por soportarme y yo digo que por compartir conmigo su familia y trabajo, y por su amistad que ha significado para mí un gran apoyo. Por supuesto también a Colo, Xime, Vivian, Kp, Juve, Lp, March y... todas las lolas que se me quedan (no se me enojen), a quienes ya ni me acuerdo cuando conocí pero que han estado ahí siempre para pasarlo chanco y animándome a terminar de una vez. Sin duda mi vida no sería tan entretenida, ni la misma sin ustedes.

Agradezco a mis compañeros de la U con quienes entré, estudié y compartí eternamente durante los últimos 7 años.

Agradezco a todos los que forman parte de la facultad a quienes vemos diariamente y que sin querer se convirtieron en parte de nuestra vida diaria.

Resumen

Los aerosoles atmosféricos corresponden a partículas suspendidas en la atmósfera, cuyo tamaño oscila entre los 0.001 μm (aerosoles microscópicos) hasta los 100 μm (aerosoles visibles). El material particulado es introducido a la atmósfera mediante procesos naturales (resuspensión de polvo) o bien procesos antropogénicos que involucran quema de combustibles fósiles.

Los efectos del material particulado en el ambiente y en la población expuesta dependen del tamaño y de la composición de estas partículas. Para poder estimar el daño que están produciendo estas partículas se hace necesario, conocer la concentración total de elementos químicos y su distribución entre los componentes de la matriz, debido a que la biodisponibilidad de estos elementos depende entre otros factores de características como, fuerza de enlace y solubilidad.

En este trabajo se realizó un fraccionamiento químico del material particulado determinando las diferentes formas químicas de los elementos entre (1) soluble en agua, (2) intercambiable, (3) unida a carbonatos y óxidos y (4) medioambientalmente inmóvil (unida a silicatos). Se determinó también la concentración total y fue estimada la fuente de emisión, mediante factor de enriquecimiento (FE), de 14 elementos presentes en el material particulado de 10 μm recolectado por la estación Cerrillos, de la red MACAM, (SESMA) de la ciudad de Santiago, durante el mes de julio entre los años 1997 – 2003.

Los resultados indican que la mayoría de los elementos disminuyen su concentración en los 7 años estudiados, excepto cromo el cual aumenta en este periodo. Los elementos que presentan mayor labilidad y por tanto se encuentran más disponibles al medio ambiente son Pb, Cu, y As, los cuales son tóxicos. Sin embargo, el plomo se ha ido tornando más inerte entre 1997 – 2003, haciéndose menos disponible, posiblemente debido a la eliminación de las gasolinas con Plomo.

Los elementos Cr, V y Ti se encuentran principalmente en la fracción unida a carbonatos y óxidos mientras que los elementos Al, Ba, Ca, Mg y Ni se encuentran principalmente en la fracción unida a silicatos y a la materia orgánica.

Summary

Atmospheric aerosols are suspended particulate matter in the atmosphere. The aerodynamic diameter oscillates between 0.001 μm (microscopic aerosols) until 100 μm (visible aerosols). The particulate matter is introduced into the atmosphere through natural process (soil dust) or antropogenic process like fossil fuel combustion.

The effects of the particulate matter on the environment and on health exposed population depend on their sizes and chemical composition. To evaluate the potential toxicities of these particles is necessary to know concentration of elements and their distribution among the matrix components, because the biodisponibility of these elements depends mainly on the nature of the analyte-matrix bond and solubility.

In this work a 4-stage fractionation scheme was used in order to establish the distribution of elements between: (1) water soluble, (2) environmentally mobile, (3) bound to carbonates and oxides and (4) environmentally immobile (bound to silicates) fractions. The elements extracted were determined by ICP-MS. PM10 samples collected in Santiago at Cerrillos monitoring station during July (years 1997-2003) were analyzed. The Enrichment Factor was used to estimate the origin of the studied elements.

It can be observed that the element concentration decrease in the studied time interval except chromium, which increases his concentration. The elements Pb, As and Cu, are mostly accumulated to the mobile fractions (1 and 2). A comparison between concentrations obtained in filters from years 1997 – 2003, indicates that, particularly in the case of Pb, the total concentration and distribution between the fractions change considerably, which appears highly consistent with the implementation of the decontamination plan applied in Santiago since 1998. Particularly outstanding is the considerable attenuation of Pb concentration due to the gradual elimination of leaded gasoline in Chile.

The elements Cr, V and Ti are de mostly accumulated to the immobile fractions bound to carbonates and oxides, while the elements Al, Ba, Ca and Ni are mostly accumulated to the immobile fractions bound to silicates

1. Introducción

Los estudios sobre contaminación atmosférica han aumentado significativamente en los últimos años. Al respecto estudios sobre la composición química del material particulado han adquirido gran importancia. Esto se debe al creciente interés en conocer los efectos que pueden tener estas partículas sobre el medio ambiente y sobre la población expuesta. ¹

Hasta hace algún tiempo atrás la contaminación atmosférica estaba asociada a la presencia de partículas en suspensión y dióxido de azufre (SO₂), los cuales corresponden a residuos principalmente provenientes de equipos de calefacción doméstica, procesos industriales y plantas de generación eléctrica. El desarrollo industrial y el crecimiento de la población, han provocado un aumento en el uso de combustibles fósiles y sus derivados, lo que trae como consecuencia, la presencia de una serie de nuevos contaminantes en la atmósfera. Actualmente, el término contaminación del aire se refiere a la presencia en la atmósfera de una o más sustancias agregadas directa o indirectamente por el hombre en cantidades tales que afectan adversamente a los seres humanos, animales, vegetales o a los materiales. ^{2,3}

Los contaminantes que son introducidos directamente a la atmósfera corresponden a contaminantes primarios, como: CO, NO_x, SO_x y material particulado. Bajo ciertas condiciones, los contaminantes primarios sufren reacciones químicas en la atmósfera generando contaminantes secundarios. Por ejemplo, la transformación de SO₂ en partículas sulfatadas o reacciones de carácter fotoquímico envueltas en la formación de ozono (O₃). ^{2,3}

Los contaminantes primarios pueden ser introducidos a la atmósfera mediante mecanismos antropogénicos o biogénicos. El primero incluye la quema de combustibles

fósiles (petróleo y sus derivados), biomasa (incendios forestales, actividad industrial e incineraciones), gas natural, madera y carbón. Las emisiones de origen biogénico corresponden a procesos naturales, como erosiones causadas por el viento, degradación microbiana, erupciones volcánicas, formación de partículas de origen marino, entre otros.¹

Las fuentes de emisión biogénicas producen concentraciones de partículas y gases definiendo niveles de referencia o background de la atmósfera, haciendo prácticamente imposible tener una atmósfera libre de contaminación o totalmente pura.¹

De acuerdo a la ubicación las fuentes de emisión de contaminantes, existen fuentes consideradas fijas, que son aquellas que emiten desde un lugar definido en el espacio, (industrias y estufas de uso residencial). Las fuentes móviles se encuentran en movimiento cambiando continuamente su ubicación, (transporte impulsado por combustión interna o eléctrica). Finalmente, las fuentes misceláneas corresponden a aquellas que aparecen en forma ocasional como incendios de bosques o pastizales, polvo resuspendido o detonación de explosivos.³

1.2 Principales Contaminantes Atmosféricos

1.2.1 Óxidos de azufre SO_x : SO_2 y SO_3

Ambos gases son principalmente producto de procesos de combustión que utilizan carbón y/o petróleo. Sin embargo también son emitidos mediante procesos biogénicos como erupciones volcánicas. El gas emitido directamente a la atmósfera es SO_2 , el cual luego de reacciones de oxidación se obtiene SO_3 , molécula de carácter higroscópico, lo que facilita su transformación en ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Este proceso da origen a la “lluvia ácida” la que afecta considerablemente a suelos, bosques y ríos expuestos a este fenómeno.^{3, 4, 5}

1.2.2 Óxidos de Nitrógeno, NO_x : NO y NO_2

Estos gases son producto de la oxidación de nitrógeno molecular atmosférico, presente en combustiones abiertas a altas temperaturas y de reacciones que ocurren entre la luz solar y gases de escape como NO e hidrocarburos.

Ambos óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) entran en un conjunto natural de reacciones fotoquímicas denominadas el ciclo fotolítico del NO_2 que conducen a un aumento en la concentración de éste último y disminución de NO .³

La presencia de NO_2 en la atmósfera es fundamental en la transformación de este contaminante en otros tales como nitratos, oxidantes fotoquímicos (O_3) y ácido nítrico, (HNO_3), este último también responsable de la “lluvia ácida”.^{4,6}

1.2.3 Ozono: O_3

Este gas es un contaminante secundario formado en procesos de formación de smog fotoquímico, producto de reacciones de la radiación solar al incidir sobre las capas bajas de la atmósfera en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos (HC). Este mecanismo ocurre a altas temperaturas, por lo tanto se observan las mayores concentraciones en periodos de alta radiación solar o meses de verano.

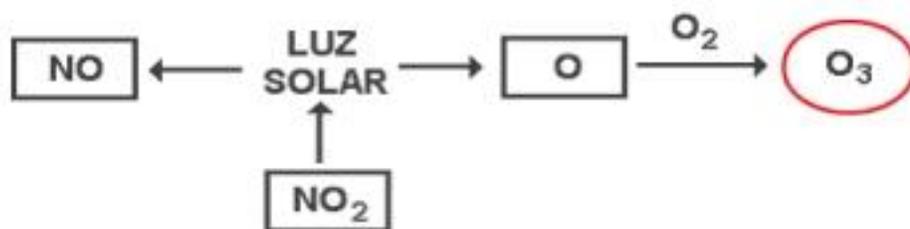


Figura 1: Mecanismo simple de obtención de O_3

Los efectos de este contaminante sobre la población radica en su propiedad oxidante irritando las membranas y mucosas del sistema respiratorio, produce tos, asfixia, y en general mal funcionamiento del sistema respiratorio.^{3,6}

1.2.4 Hidrocarburos: HC

Los hidrocarburos urbanos son producto principalmente de la combustión de carbón, leña, petróleo y sus derivados, con lo anterior los vehículos motorizados constituyen una importante fuente de este contaminante. Otra fuente importante, aunque su aporte es considerablemente menor a la combustión, son los procesos de evaporación de solventes orgánicos que forman parte de pinturas, barnices, pegamentos entre otros.⁷

Ambas fuentes, incorporan a la atmósfera compuestos orgánicos lineales, ciertos compuestos orgánicos volátiles (COV) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).^{3,7}

Gases como; metano (CH_4) y CO_2 son llamados gases de invernadero debido a que son capaces de absorber y reemitir radiación IR proveniente del sol. El efecto de este fenómeno radica en el aumento en la temperatura, y por tanto en el cambio climático y calentamiento global.^{3,4,6}



Figura 2: Efecto Invernadero

1.2.5 Material particulado

Los aerosoles atmosféricos o material particulado, corresponden a partículas suspendidas en el aire cuyo tamaño es muy variado, abarcando desde los $0.001 \mu\text{m}$ (aerosoles microscópicos) hasta los $100 \mu\text{m}$ (aerosoles visibles).¹

El material particulado es producto del desarrollo de la combustión incompleta, o de procesos de síntesis que se generan durante su transcurso. Los principales procesos por los cuales se produce material particulado son aquellos industriales en los que se utilizan combustibles fósiles, y por medio de polvo resuspendido desde el suelo.³

1.3 Aerosoles atmosféricos

Los aerosoles atmosféricos son una mezcla compleja de materiales inorgánicos y orgánicos que van evolucionando en la atmósfera en función del tiempo y de las condiciones en las cuales se encuentren, cambiando su tamaño, forma, distribución y composición química.⁷

Los aerosoles atmosféricos juegan un importante rol en la biogeoquímica en especial, participan en la formación de nubes, tienen control sobre las propiedades eléctricas, ópticas y de radiación en la atmósfera, disminuyen la visibilidad, cumplen un importante papel en el cambio climático, y por último tienen efectos negativos sobre la salud humana, vida vegetal y acuática, debido a su composición química, que incluye entre otras sustancias, metales traza. Debido a su tamaño, las partículas, son transportadas en grandes masas de aire, haciendo de la atmósfera un importante vector por donde viajan distintos tipos de compuestos.^{8,9}

El tamaño de partículas atmosféricas es representado por su diámetro dinámico, el que corresponde al diámetro de una partícula esférica de densidad equivalente y que presenta la misma velocidad de sedimentación. El tamaño de estas partículas permite clasificarlas en tres grupos, detallados a continuación.^{1,7,10}

- Nucleación o condensación: el diámetro dinámico de estas partículas oscila entre 1nm y 0,1 μm . Los procesos que involucran la formación de este tipo de partículas son principalmente de origen antropogénico como actividades industriales de fundición, combustión incompleta, conversión de gases a partículas sólidas en la atmósfera (material particulado secundario). El tiempo de residencia de estas partículas oscila entre 1 a 10 días debido a que funcionan como núcleos de condensación.
- Acumulación: su rango dinámico varía entre 0,1 y 2 μm . Su formación es por medio de la coagulación de partículas más pequeñas (nucleación) o bien por condensación de gases de baja presión de vapor en la superficie de partículas preexistentes. Estas partículas son removidas de la atmósfera mediante sedimentación húmeda o difusión.
- Gruesas: son partículas con radio aerodinámico superior a 2 μm . Son formadas por procesos mecánicos principalmente de origen biogénico. Este tipo de partículas son removidas de la atmósfera por gravedad, o bien sedimentación

húmeda. Su tiempo de residencia en ella es de aproximadamente 1 hora para partículas con diámetro aerodinámico mayor a 20 μm . Sin embargo, las partículas menores tienen mayor tiempo de residencia en la atmósfera y a su vez son transportada con mayor facilidad. Este tipo de partícula también son removidas por medio de sedimentación húmeda.

Según el impacto que posee el material particulado sobre el cuerpo humano, se puede clasificar en dos grandes grupos, aquel material con diámetro dinámico menor a 10 μm corresponde a la fracción parcialmente respirable, y es llamada PM 10, y aquella con diámetro menor a 2,5 μm (PM 2,5) es completamente respirable. Ambos, PM 10 y PM 2,5 tienen efectos adversos sobre la salud de las personas debido a que se pueden depositar en los alvéolos pulmonares, donde existe entre un 60% y 80% de eficiencia en la adsorción de metales traza, teniendo finalmente un efecto nocivo en la salud.^{1, 11 12, 13}

Hasta ahora, se sabe que tales efectos dependen del tamaño de partícula y de la composición química que caracterizan a los aerosoles atmosféricos. Sin embargo el transporte, inhalación, tiempo de residencia y sedimentación de este material, corresponden a procesos controlados principalmente por el tamaño de partícula de dichos aerosoles.⁸

La composición química y los niveles de estos elementos varían según las fuentes de emisión de estas partículas. Por ejemplo, cerca de áreas industriales el material particulado puede tener composición distinta al correspondiente a un área cercana a grandes autopistas urbanas, por ello conocer la composición y sus formas químicas se hace de suma importancia para poder determinar las fuentes de contaminación.¹⁴

Las partículas de origen biogénico son producto principalmente de la resuspensión de polvo, proceso que depende la geología de la zona. Por medio de este proceso podemos encontrar moléculas como silicatos (cuarzo, SiO_2), kaolinitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), illitas ($\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$), carbonatos (calcita: CaCO_3), entre otras. Las partículas de origen secundario están constituidas por sulfatos, nitratos, (producto reacciones de

oxidación de gases), amonio y compuestos orgánicos que provienen principalmente de procesos de transpiración vegetal. Este tipo de partículas dan origen a gases, los que a su vez, forman nuevas partículas por procesos de nucleación. ^{7, 15}

Las partículas primarias con origen antrópico provienen de la erosión causada por el transporte vehicular, actividades domésticas, de servicios, agrícolas e industriales, como: construcción, minería, y fundiciones entre otras. Proviene también, del uso de combustibles fósiles que representa la mayor fuente de emisión de material particulado fino debido a que genera gases a alta temperatura, los que condensan generando este material. ^{1, 7, 16}

Las partículas secundarias antropogénicas están constituidas por sulfatos, nitratos, compuestos orgánicos (producto de reacciones de oxidación de combustibles) y metales pesados. Estos últimos son emitidos por fundiciones, refinerías, actividades que emplean combustibles fósiles y biomasa, y actividad minera. Entre los metales pesados que forman el material particulado fino y grueso se encuentran plomo, cobre, vanadio, cromo, cobalto, níquel y manganeso. ^{7, 17}

Para evaluar el potencial toxicológico y conocer el efecto sobre la salud de elementos traza presentes en aerosoles atmosféricos es necesario saber la distribución de sus formas químicas debido a que la biodisponibilidad de estos elementos depende entre otros factores de características como, fuerza de enlace y solubilidad. La especiación de metales traza en medio acuoso permite determinar el comportamiento de metales frente a distintos medios de solubilización. ^{1, 8}

La Internacional Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definió este procedimiento como el proceso de clasificación de un analito o grupo de analitos desde una cierta muestra de acuerdo a propiedades físicas (tamaño, solubilidad) o químicas (enlace, reactividad).

Existen dos tipos de especiación; una de ellas es específica y otra operacional (Fraccionamiento químico). La primera, depende de la determinación directa de las formas químicas específicas, y la segunda depende de los efectos al aplicar sucesivamente una serie de reactivos a la muestra.

La especiación específica, requiere tecnologías avanzadas en el análisis de una muestra, como; técnicas espectroscópicas o cromatográficas. La especiación operacional define diferentes fracciones para una concentración total de metales de acuerdo a características esperadas en el comportamiento de la muestra y por lo tanto requiere de diferentes agentes de extracción para separar los componentes de la muestra, los cuales son elegidos de acuerdo a criterios de solubilidad.⁸

El principal objetivo de un fraccionamiento de material particulado es clasificar metales desde una matriz sólida de acuerdo al tamaño de partícula y al tipo de unión, de modo de obtener información útil acerca del origen, movilidad, disponibilidad biológica, física y química, y transporte geológico de metales traza.^{1, 18}

La clasificación de metales de acuerdo al tipo de unión y movilidad se efectúa utilizando agentes de extracción ordenados de modo que aumente su reactividad, obteniendo las fracciones móviles como primeras etapas y aquellas inmóviles en las últimas etapas del esquema, las cuales corresponden a fracciones residuales.^{1, 8, 13, 19}

La mayoría de los esquemas de extracción secuencial empleados en filtros de material particulado corresponden a adaptaciones de esquemas utilizados en suelos o sedimentos, como esquemas basados en Tessier, Chester, o BCR, cada uno de los cuales fue modificado para ser utilizado en el fraccionamiento de metales traza desde una matriz de material particulado atmosférico.^{1, 20}

Bajo este contexto, se definen distintas fracciones móviles como aquellas en que el metal se encuentra más disponible y por tanto puede ser removido fácilmente desde la matriz por solubilidad o intercambio iónico. En las siguientes fracciones el metal puede

ser removido mediante cambios de pH, o agentes reductores de modo de extraer el metal manipulando alguna estas variables. Por último, en fracciones inmóviles el metal se encuentra unido fuertemente a silicatos y materia orgánica, por tanto su remoción debe ser mediante agentes fuertemente reactivos. Los elementos asociados a estas fracciones tienen mayor tiempo de residencia, lo que hará que sus efectos serán observados en un largo plazo. ^{1, 8, 13}

1.4 Factor de Enriquecimiento

La caracterización química y física de aerosoles atmosféricos se hace cada día más necesaria para identificar las principales fuentes de emisión de este material y así efectuar un control sobre ellas. ^{17, 21, 22}

Para poder estimar la fuente de emisión de un elemento presente en un aerosol atmosférico es posible realizar una comparación entre la concentración de éste presente en forma natural en la corteza terrestre y su concentración en el aerosol atmosférico. Esto permite, saber si dicho elemento se encuentra de forma enriquecida en el material particulado o si su concentración en él, es similar a la existente en forma natural. La comparación se efectúa en relación a un elemento de origen litogénico, obteniéndose el factor de enriquecimiento o FE. ²³

El valor del factor de enriquecimiento permite estimar el origen de un elemento y finalmente estimar su fuente de emisión. Valores de FE mayores que 10 sugieren que el aerosol proviene de fuentes antropogénicas, mientras que valores menores a 10 indican orígenes litogénicos. ^{24, 25}

1.5 Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud de la población

Los efectos del material particulado sobre la población dependen de su tamaño y composición. El tamaño de partícula determina el grado de penetración y permanencia de estas partículas dentro del sistema respiratorio. Aquellas partículas de diámetro aerodinámico mayor se depositan en regiones superiores del sistema, mientras que partículas de menor tamaño se deposita en bronquios y alvéolos pulmonares afectándolos directamente. Una vez depositados en el sistema respiratorio su acción depende de la composición química y toxicidad, provocando un efecto sinérgico al combinar ambas propiedades.^{4,7}

Los compuestos orgánicos que forman el material particulado, en especial hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), tienen un potencial carcinogénico debido que actúan en forma de metabolitos de gran reactividad formando enlaces covalentes con proteínas y material genético (DNA y RNA), lo que puede ser el origen de procesos mutagénicos.⁷

En cuanto a la composición inorgánica del los aerosoles atmosféricos, es de especial importancia el plomo (Pb) debido a que es captado por algunas células epiteliales de los bronquiolos y de los alvéolos provocando algunas alteraciones morfológicas en ellas. Otros efectos causados por el Pb son; anemia, alteraciones renales, y principalmente daños en el sistema nervioso, como encefalopatía, trastornos en el aprendizaje, hiperquinesia; todos observados especialmente en niños. La mayoría de los metales que componen el material particulado respirable (As, Cd, Ni, Cr, V, Mg) son de conocido potencial carcinogénico, en especial en las vías respiratorias.^{7, 26, 27}

Los efectos de aerosoles atmosféricos sobre la salud de las personas se dividen en tres; efectos agudos que están asociados a los que la contaminación atmosférica tiene sobre el aparato respiratorio, (renitis, faringitis y afecciones similares), las cuales se deben a la irritación que producen los contaminantes en estas vías disminuyendo la inmunidad local propia del sistema respiratorio, haciendo que virus y bacterias se desarrollen causando

tales patologías. Los efectos acumulativos, corresponden a daños producto de la exposición prolongada de la población a agentes contaminantes, desarrollando entre otros, bronquitis crónica obstructiva. Por último, los efectos crónicos son referidos a las alteraciones fisiológicas asociadas a la contaminación atmosférica, como el desarrollo de cáncer en regiones del sistema respiratorio, o bien a la piel.³

1.5 Situación de la Región Metropolitana

Chile es uno de los países más urbanizados e industrializados en Sud América, cerca del 90% de la población reside en áreas urbanas. El rápido desarrollo económico que se ha observado en el país se debe principalmente al crecimiento desmedido de la actividad industrial la cual tiene, entre otros, efectos adversos sobre la calidad del aire. Esta situación afecta principalmente a la capital del país, Santiago, donde vive aproximadamente el 40% de la población total de Chile.*

La topografía, ubicación geográfica, condiciones meteorológicas de ventilación, y el crecimiento acelerado de la población y de la actividad industrial, en zonas cercanas a áreas urbanas, hacen que la población se vea expuesta diariamente a altos niveles de contaminación atmosférica por material particulado, el cual se genera mediante procesos antropogénicos.^{11, 17}

* Fuente: INE; www.censo2002.cl

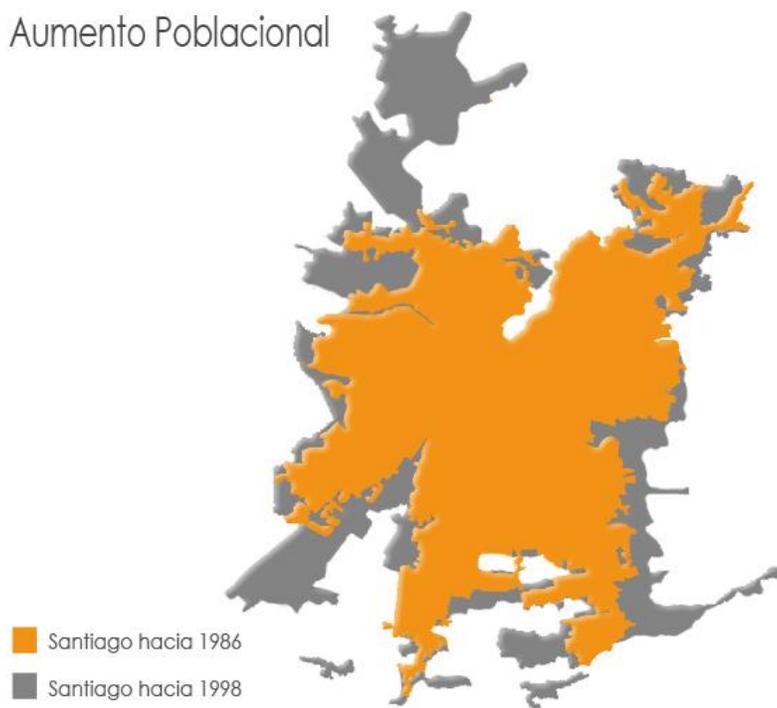


Figura 3: Aumento población en RM

1.5.1 Ubicación y Geografía

La ciudad de Santiago está ubicada en la depresión intermedia de la zona central de Chile, en la cuenca del río Maipo, a aproximadamente 400 a 900 m sobre el nivel del mar, a los pies de la Cordillera de los Andes. Está delimitada por Los Andes al este, el cordón de Chacabuco por el norte; la Cordillera de la Costa por el por el oeste y un cordón de montañas cortadas por el estero de angostura al Sur. #

Los cerros que rodean la ciudad, alcanzan los 3200 m (Cerro Ramón) por el oriente, 1500 m (Cordillera de la Costa) por el oeste. Por el sur, el Cerro Cantillana supera los 2000 m de altura, mientras que por el norte la ciudad limita con el cordón de cerros de Chacabuco.

Fuente: Instituto Geográfico Militar; Atlas Geográfico Militar. Segunda Edición, 1993.

Las dimensiones de la cuenca son de 70 a 80 km en dirección norte – sur y de 30 a 40 km desde el este al oeste.

Región Metropolitana

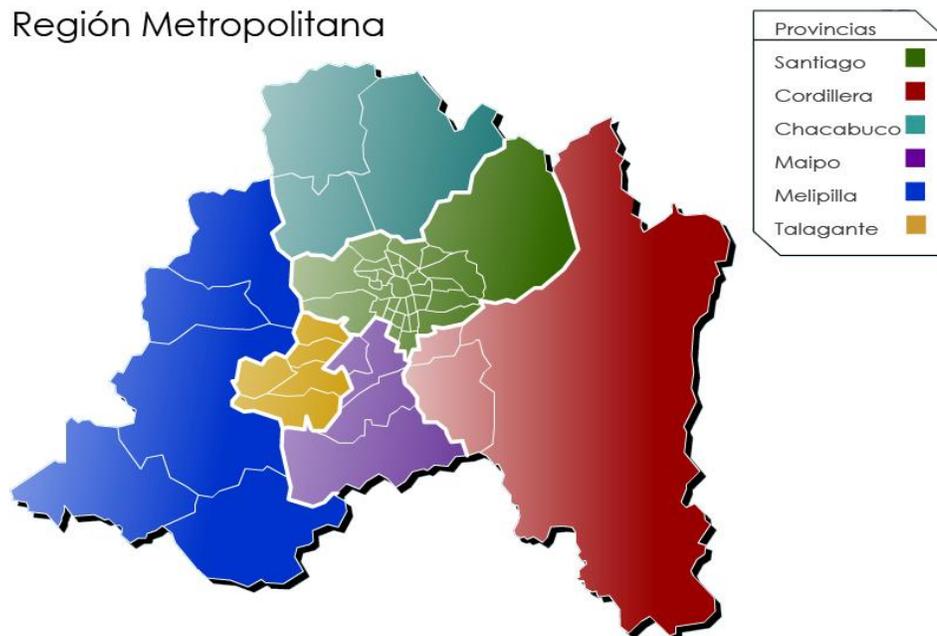


Figura 4: Santiago



Figura 5: Relieve de zona central de Chile

1.5.2 Factores meteorológicos en la contaminación de Santiago

Los factores meteorológicos que dominan la ciudad de Santiago están determinados por las características geográficas de la región. La ventilación de la Región Metropolitana se produce principalmente por vientos generados al interior de la cuenca debido al calentamiento de la superficie de ésta.¹⁶

Durante el día, se desarrollan brisas que soplan por los valles hacia la cordillera de los Andes, alcanzando su mayor intensidad durante la tarde. Sin embargo, durante la noche, el enfriamiento de la superficie, especialmente en cerros y laderas, produce una capa de aire que se desliza hacia la ciudad, canalizándose por los valles. La brisa nocturna es en general más débil que el flujo diurno.

Durante los meses de invierno, el flujo de aire dentro de la cuenca es mucho más débil que en verano, debido a la menor disponibilidad de radiación solar. Durante este periodo, se observa a lo largo del día, un flujo de aire que desciende de la cordillera hacia la ciudad, sin embargo durante la tarde y en la noche se desarrollan flujos con dirección predominante del suroeste.

Los principales factores meteorológicos que influyen sobre el transporte y dispersión de contaminantes son velocidad y la dirección del viento, (determinado por el movimiento característico de una región en estudio), turbulencia de la atmósfera, (asociado a la interacción entre el viento y la superficie del suelo), y la existencia de capas de inversión térmica.³

En la Región Metropolitana, los contaminantes que son emitidos en la zona central y sur poniente son transportados hacia el sector nororiente debido al flujo de aire que se desarrolla en el día. Después del atardecer, desciende aire más limpio desde la cordillera, llevando el aire contaminado hacia la zona céntrica y poniente de la ciudad. Durante la noche, el enfriamiento de la capa cercana a la superficie reduce notablemente la formación de vientos, dando lugar a concentraciones elevadas en las cercanías de fuentes emisoras fijas y de calles con mayor tránsito vehicular.

Por lo anterior, durante la mañana se observan masas de aire contaminadas en el sector central y poniente de la ciudad. Con el aumento de las actividades urbanas, las concentraciones de contaminantes crecen durante la mañana, especialmente en el sector central donde se produce la mayor afluencia de vehículos. Hacia el mediodía, las concentraciones tienden a disminuir, por la mayor ventilación que se desarrolla a esas horas.³

Los flujos de aire que se desarrollan en la cuenca, originan un desplazamiento del aire contaminado hacia el sector nororiente de la ciudad durante el día y hacia el sector sur poniente durante la noche. La dirección del viento desarrollado en la ciudad da origen a la recirculación de aire contaminado por la ciudad y no a una disminución de éste.^{3,7}

El desplazamiento de contaminantes junto con la mezcla de ellos con el viento, producen una serie de transformaciones físicas y químicas que afectan las características, propiedades, composición y concentraciones de dichos contaminantes. Los factores meteorológicos que influyen en ambos fenómenos son; temperatura del aire, humedad atmosférica, intensidad de la radiación solar y las precipitaciones.

1.5.3 Plan de prevención y descontaminación atmosférica de la ciudad de Santiago

El plan de prevención y descontaminación atmosférica de la ciudad de Santiago (PPDA), se origina en la Ley de Bases del Medio Ambiente correspondiente a la Ley N° 19.300 publicada en marzo de 1994. Esta ley proporciona un desarrollo jurídico adecuado a la garantía que asegura a todas las personas el derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación, establecida en la Constitución Política de la República de Chile. Incorpora también, la creación de una institución y de instrumentos que permitan enfrentar y resolver los problemas ambientales existentes.

Uno de los principales principios que establece esta Ley es el Principio Preventivo, el cual utiliza cuatro instrumentos que permiten el desarrollo adecuado de éste. El PPDA

de la ciudad de Santiago corresponde a uno de estos instrumentos, el cual fue implementado cuando la Región Metropolitana fue declarada como Zona Saturada por material particulado respirable, partículas totales en suspensión, monóxido de carbono y ozono, y Zona Latente con respecto a dióxido de nitrógeno.⁷

El PPDA fue implementado en 1998, orientado principalmente a la disminución de las emisiones de Partículas Totales en Suspensión (PTS), y otros contaminantes (NO_x , CO , SO_x), estableciendo un plazo de 14 años para cumplir los objetivos globales del plan.^{7, 28}

Anterior a esto, se implementó una red de monitoreo de la calidad de aire que contemplaba 4 estaciones de estudio distribuidas en la ciudad, (1989). Esta red se amplió a partir de 1997 hasta contar con 7 estaciones de monitoreo ubicadas según indica la Figura N° 6. Actualmente la Red de Monitoreo Automática de la Calidad de Aire de la Región Metropolitana (Red MACAM) permite determinar 5 contaminantes; monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_2), dióxido de nitrógeno (NO_2), ozono troposférico (O_3), hidrocarburos totales (CH_4 , e hidrocarburos aromáticos) y material particulado de tamaño $10 \mu\text{m}$ mediante la implementación de filtros que se exponen durante 24 h.⁴

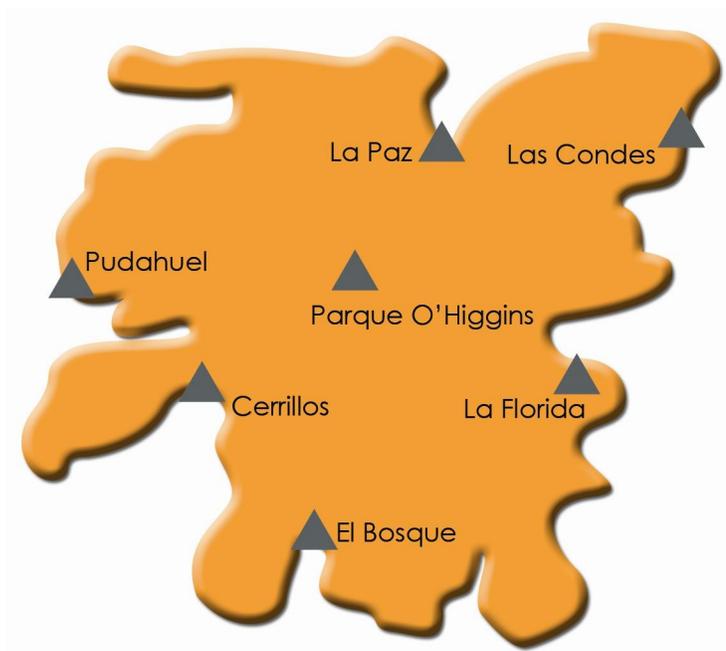


Figura 6: Distribución de 7 estaciones de monitoreo en Santiago

El PPDA implementado inicialmente fue reformulado y actualizado en el año 2004 a fin de llegar a las metas planteadas en cuanto a la reducción de emisiones de contaminantes para el año 2010.⁷

El PPDA inicial definió la norma de material particulado, como la concentración en la que se comienzan a observar los primeros efectos en la población más susceptible, este valor fue fijado en $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 24 h como media aritmética diaria. La reformulación del plan establece que para el 2012 este valor debe ser de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 24 h.^{29, 30} Junto con ello, el PPDA inicial, definió también seis situaciones de emergencia de acuerdo a la concentración de material particulado expresado según el índice de calidad de aire referido a partículas (ICAP), según:⁴

PM 10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	ICAP	Categoría
------------------------------------	------	-----------

0 – 150	0 – 100	Bueno
151 – 195	101 – 200	Regular
196 – 240	201 – 300	Malo
241 – 285	301 – 400	Crítico
286 – 330	401 – 500	Peligroso
Sobre 330	Sobre 500	Excede

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

En este trabajo se llevaron a cabo estudios de movilidad de elementos traza en la matriz de material particulado muestreado en filtros pertenecientes a la estación Cerrillos de la RED MACAM, durante el mes de julio en un periodo de tiempo que abarca desde 1997 a 2003, a través de fraccionamiento químico de manera de clasificar los analitos en fracciones solubles, medio ambientalmente móvil, unido a carbonatos y óxidos, y medio ambientalmente inmóvil, (unido a silicatos y materia orgánica).

2.2 Objetivos Específicos

Llevar a cabo un procedimiento de extracción secuencial a fin de determinar cuatro fracciones de elementos traza presentes en aerosoles atmosféricos de la ciudad de Santiago.

Determinar los elementos traza a través de la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP – MS).

Determinar la influencia en el tiempo de la contaminación de cada elemento traza.

Estimar el origen de los contaminantes mediante el factor de enriquecimiento (FE).

3. Materiales y Métodos

3.1 Reactivos

Para realizar la extracción secuencial se utilizaron los siguientes reactivos: Agua Mili Q Plus Ultra pure water system, Acetato de amonio; $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Merck p.a., Cloruro de Hidroxilamina; $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ Merck p.a., Ácido Acético glacial; CH_3COOH Merck p.a., Ácido Nítrico; HNO_3 65% Merck p.a., Ácido Fluorhídrico; HF 40% Merck p.a., Peróxido de Hidrógeno; H_2O_2 30% Merck p.a.

3.2 Instrumentos

- Digestor: Microondas mls 1200 mega, Milestone.
- ICP – MS Fison VG Plasma QuaD II
 - Flujo Argón frío: 14 L/min
 - Flujo Argón auxiliar: 1,0 L/min
 - Flujo Argón Nebulizador: 0,928 L/min
 - Antorcha tipo Fassal
 - Potencia: 1.300 W
 - Agua Subboiling
 - Acido Nítrico; HNO_3 , Subboiling
 - Estándar interno de Indio; In, 10.000 ppb Spex, llevado a 30 ppb
 - Multiestándar 10 $\mu\text{g}/\text{mL} \pm 0.05\%$, High Purity Standard, Lote 403519.

3.3 Metodologías

3.3.1 Toma de muestra

El material particulado fue colectado en la Red MACAM (Red de Monitoreo Automática de la Calidad de Aire de la Región Metropolitana), a través de una técnica denominada método gravimétrico de muestreador de alto volumen con cabezal MP10, que involucra la recolección de material particulado mediante la utilización de un filtro de microfibras de cuarzo por día (24 h). Esta técnica se encuentra validada por el programa de Vigilancia de la Calidad de Aire, dependiente de la CONAMA RM.

3.3.2 Extracción secuencial

Los filtros de material particulado fueron agrupados por mes de modo de completar entre 4 y 5 semanas por año correspondiente al mes de julio, cada una de las cuales representa una muestra que pesa entre 0,12 y 0,55 g, dependiendo del número de días que constituyan el mes de muestreo. Para ello se cortan discos de 1.5 cm de diámetro por cada filtro en ubicación aleatoria. Posteriormente todos los discos son introducidos a un tubo de centrifuga donde se lleva a cabo la extracción secuencial.

El esquema utilizado es derivado de un esquema desarrollado por Chester ¹, para fraccionamiento de metales traza en muestras de aerosoles urbanos y marinos. La extracción clasifica a los analitos según su movilidad en el medio ambiente: Soluble en agua, medio ambientalmente móvil, unida a carbonatos y óxidos, y finalmente unida a silicatos y óxidos.

Etapa 1: fracción soluble en agua

Se agrega a la muestra 10 mL de agua desionizada, se agita a temperatura ambiente por 15 minutos. Luego de 15 minutos de centrifugación a 3000 rpm, el sobrenadante se extrae, se le agregan 3 gotas de ácido nítrico concentrado y se guarda a 4°C hasta ser analizado. El residuo se pesa antes de iniciar la siguiente etapa.

Etapa 2: fracción medioambientalmente móvil

En esta etapa se extrae la fracción Medioambientalmente móvil, mediante acetato de amonio, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M y pH 7,0. Al residuo de la etapa anterior, se agregan 25 mL de acetato de amonio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Se agita a temperatura ambiente por 15 min. Se centrifuga a 3000 rpm por 15 min. El sobrenadante es extraído, guardado a 4°C (preservado con gotas de ácido nítrico concentrado, HNO_3) para el análisis. El residuo de esta etapa fue pesado.

Etapa 3: fracción unida a carbonatos y óxidos

Se extrajo aquella fracción unida a carbonatos y óxidos, utilizando cloruro de hidroxilamina, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 1M + ácido acético CH_3COOH 25% v/v. Al residuo de la etapa anterior se le agregaron 25 mL de la mezcla de reactivos. Se agitaron por 6 h a temperatura ambiente. Para finalmente ser centrifugados por 15 min a 3000 rpm a igual temperatura. El sobrenadante es sacado con pipeta y guardado a 4°C para el análisis. Al igual que en las etapas anteriores, la muestra fue acidificada con ácido nítrico, HNO_3 para su preservación y el residuo fue igualmente pesado.

Etapa 4: fracción medioambientalmente inmóvil; unida a silicatos y materia orgánica

El residuo de la etapa anterior es sometido a una digestión ácida llevada a cabo en microondas. Para ello, se agregan 10 mL de ácido nítrico, 1 mL de ácido fluorhídrico y 1 mL de peróxido de hidrógeno y se utiliza el siguiente programa de digestión.

Paso	Tiempo / min	Potencia / W	Presión / bar	Temperatura /°C
1	3.0	250	3.0	150
2	5.0	400	6.0	200
3	10.0	600	9.0	250

4	5.0	500	9.0	250
Venteo	5.0			

Al término del programa la muestra es enfriada por 30 minutos, luego evaporada y finalmente se lleva a 25 mL con agua desionizada, para luego mantenerla a 4°C hasta su análisis.

3.3.3 Determinación de la concentración de metales traza

El análisis de los 14 metales traza presentes en las 4 fracciones por año resultantes del esquema se realizó mediante ICP – MS.

Para ello se utilizó una solución de Indio (30 ppb) como estándar interno, sobre la solución para análisis y finalmente fue enrazado hasta 10 mL. Todos los datos fueron registrados mediante balanza analítica lo que permite corregir por pesada cada una de las concentraciones leídas.

Los datos se obtienen en ppb y se llevan a $\mu\text{g}/\text{m}^3$, considerando el caudal de aire, área de papel filtro utilizada en el análisis, área total de papel filtro y días muestreados por año, según:

$$[E]_{\mu\text{g}/\text{m}^3} = \frac{([E] \times A_r)}{(\text{días} \times A_m \times C_a)}$$

Donde:

$[E]_{\mu\text{g}/\text{m}^3}$ = Concentración de elemento traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondiente al promedio del mes de julio de cada año.

$[E]$ = μg de metal traza en 25 mL de solución

A_T = área total de filtro de material particulado: 513 cm²

Días = Días del mes muestreado.

A_m = Área de filtro de material particulado muestreada: 1.767 cm²

C_a = Caudal de aire en muestreador Hi - Vol: 1627,2 m³ / día

3.3.4 Determinación de Factor de Enriquecimiento (FE)

El cálculo de FE corresponde a una razón de concentraciones del metal en el aerosol y en la corteza terrestre, en relación a la concentración de aluminio, utilizado como metal de referencia. La determinación de este factor se realizó sobre la concentración total de un elemento por año que corresponde a la suma de las concentraciones obtenidas en cada fracción.

El factor de enriquecimiento fue determinado según:

$$FE = \frac{\left(\frac{[E]}{[Al]} \right)_{aerosol}}{\left(\frac{[E]}{[Al]} \right)_{corteza}}$$

Donde, $\left(\frac{[E]}{[Al]} \right)$ corresponde a la concentración de un elemento E en relación a la concentración de Aluminio en el aerosol y en la corteza respectivamente. ⁸

4. Resultados y Discusión

4.1 Concentración total de elementos por año

La concentración total de los elementos estudiados entre los años 1997 a 2003 determinados en el material particulado de la Estación Cerrillos de la Red MACAM se muestra en la tabla 1 y 2, separando los elementos traza de aquellos ultra traza, respectivamente.

4.1.1 Elementos traza

La Tabla 1 muestra la concentración total en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de 14 elementos presentes en el material particulado de la Estación Cerrillos, durante el mes de julio de los años 1997 a 2003 estudiados en este trabajo.

Tabla 1: Concentración total de elementos en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el periodo 1997 – 2003 (mes de julio)

Elementos	Concentración		Total					
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		1997	1998	1999	2000	2001	2002
Al	2,991	3,815	3,632	2,616	2,708	2,824	2,616	
Mg	1,506	3,944	2,588	1,296	1,387	1,342	1,427	

Ca	7,809	11,229	9,216	6,094	6,185	7,966	6,426
Zn	0,933	0,858	0,638	0,709	0,620	1,085	0,446
V	0,934	0,969	0,798	0,592	0,414	0,648	0,422
Pb	0,958	0,828	0,490	0,199	0,097	0,098	0,079
Ti	0,975	0,977	0,857	0,722	0,693	0,746	0,680
Mo	0,059	0,053	0,089	0,066	0,038	0,039	0,040
Ni	0,064	0,034	0,022	0,023	0,015	0,024	0,019
As	0,088	0,182	0,212	0,053	0,046	0,037	0,046
Mn	0,103	0,114	0,084	0,079	0,061	0,078	0,059
Cr	0,238	0,327	0,480	0,506	0,568	0,824	0,925
Cu	0,320	0,297	0,199	0,150	0,092	0,084	0,088
Ba	0,471	0,374	0,775	0,388	0,412	0,184	0,376

En la Tabla 1 se observa que los elementos Al, Mg y Ca presentan las mayores concentraciones, las cuales se encuentran sobre $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los elementos Zn, V, Pb, y Ti tienen concentraciones cercanas y por debajo de este valor. Por último, los elementos que presentan menor concentración son Mo, Ni, As, Mn, Cr, Cu y Ba.

Los 14 elementos estudiados fueron sometidos a un análisis estadístico a través de un análisis multivariado usando cluster, lo que permite agrupar elementos que presentan un comportamiento similar en el tiempo. De esta forma existen grupos de elementos que

disminuyen su concentración, la mantienen o aumentan en el intervalo de tiempo en estudio. El dendrograma obtenido mediante este análisis se muestra en la Figura 7.

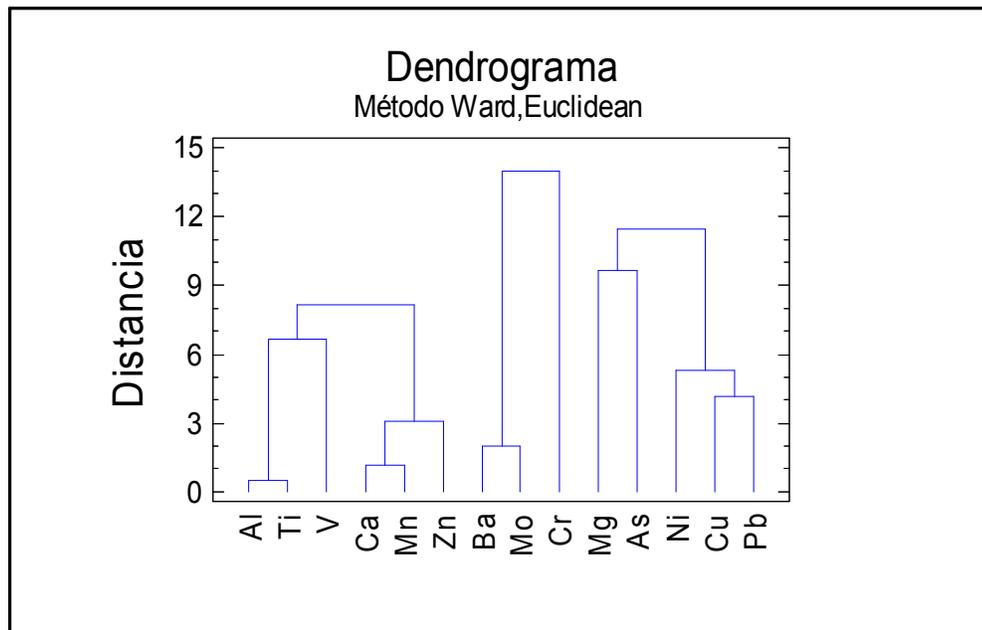


Figura 7: Análisis multivariado. Dendrograma del contenido de elementos en material particulado entre 1997 y 2003

La concentración de los elementos en el material particulado fue normalizada dividiendo cada valor por la mayor concentración registrada en los 7 años de estudios de modo de realizar una comparación en cuanto al comportamiento de ellos en el tiempo y por tanto hacerlos comparables.

La Figura 8 muestra que los elementos Pb, Cu, Ni y As tienen un comportamiento similar en el intervalo 1997 – 2003, periodo en el cual las concentraciones de éstos decrecen, lo que estaría asociado que las fuentes de emisión de estos contaminantes han disminuido.

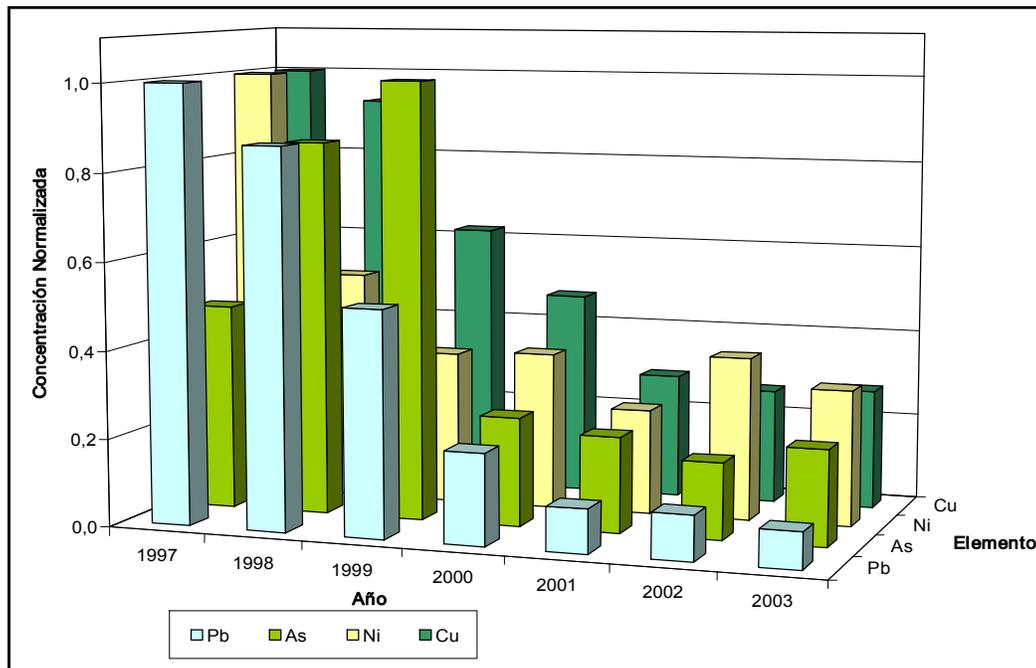


Figura 8: Concentraciones normalizadas de Cobre, Arsénico y plomo como función del tiempo

El contenido de Cu en el material particulado se puede deber a procesos industriales metalúrgicos como (fundiciones de este metal) que se llevan a cabo en zonas cercanas a la estación de medición en estudio, o bien a actividades similares que arrojan a la atmósfera partículas con contenido de cobre, las cuales son transportadas por el viento hacia localidades cercanas a la estación de monitoreo. Este podría ser el caso de la fundición de Caletones, ubicada en la comuna de Machalí, VI Región (150 km al sur de la ciudad de Santiago), la cual se encuentra en un Plan de Descontaminación orientado a la reducción de las emisiones de SO₂ y material particulado respirable a partir de 1998.

31, 32, 33

La disminución de Cu registrada en este estudio (desde 0,32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1997 a 0,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2003) podría estar relacionada a la disminución de las emisiones de material particulado, que contengan cobre, de esta fundición. La disminución de As observada en este estudio debería estar ligada a la disminución de contaminantes desde la fundición de

Caletones y desde actividades industriales cercanas a la estación de monitoreo debido a que este elemento, en el material particulado, tiene un origen similar al cobre. Por otro lado, el As se encuentra, también, como producto del uso de combustibles fósiles.^{26, 27} Los valores encontrados para estas concentraciones son similares a los registrados en otros estudios realizados en la misma estación de monitoreo.^{22, 27} Por tanto, las fuentes de emisión de Cu y As son principalmente de carácter antropogénico.

El origen de Ni en el material particulado se asocia tanto a procesos naturales de resuspensión de polvo o partículas desde el suelo, como a procesos antropogénicos. Los procesos antropogénicos involucran la combustión de carbón y aceite combustible y emisiones desde industrias metalúrgicas. La disminución de Ni en el material particulado (desde $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1997 hasta $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2003), se puede deber posiblemente a la disminución de las emisiones de material particulado desde industrias cercanas a la estación de medición o bien a la disminución en la utilización de carbón.^{16, 25, 26}

La principal fuente de emisión de Pb en Santiago y en gran parte del mundo, es el uso de gasolinas con tetraetilplomo, utilizado como antidetonante. A fines de la década de los 90 el uso de estas gasolinas, en la ciudad de Santiago, se eliminó. Esto trajo como consecuencia la disminución considerable de la concentración de este metal en el material particulado de la ciudad. Los valores registrados en este estudio para el contenido de este metal, indican una disminución significativa (desde $0,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1997 hasta $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2003), atribuible al cambio en las gasolinas. Otras fuentes de emisión de Pb a la atmósfera son: industrias de pinturas, soldaduras, fundiciones de plomo y fábricas de baterías, algunas de las cuales ubicadas en las cercanías de la estación Cerrillos.^{4, 27}

La Figura 9 muestra las variaciones de Al y Ti como función del tiempo. En ella se observa que las altas concentraciones de ambos elementos se mantienen durante el periodo en estudio lo que indica que las fuentes de emisión de estos contaminantes se han mantenido constantes en el tiempo.

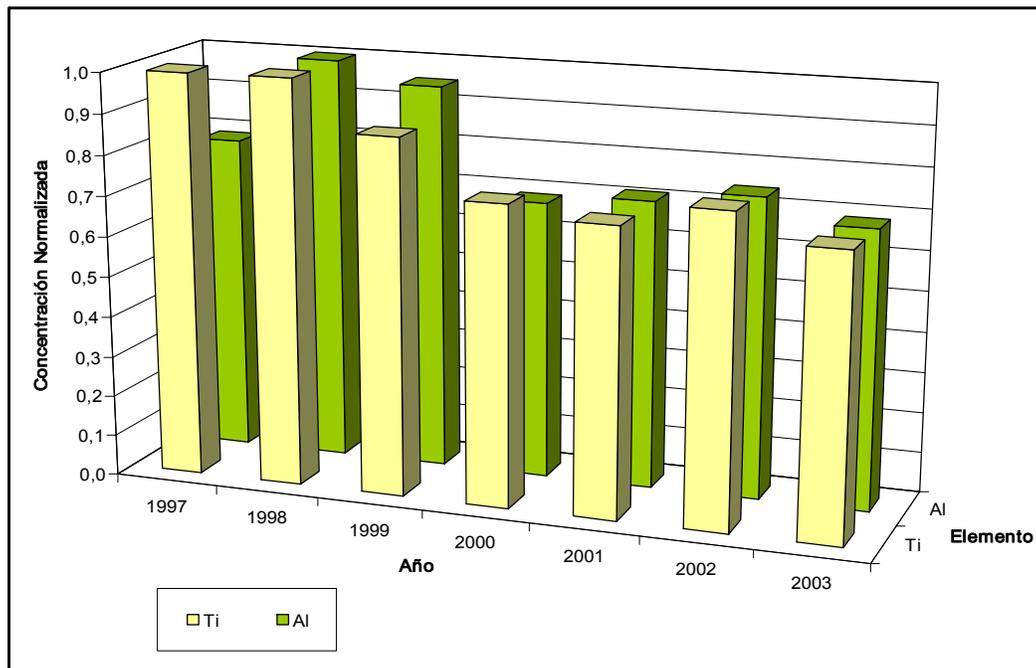


Figura 9: Concentraciones normalizadas de Aluminio y titanio como función del tiempo

El Al se encuentra principalmente en el suelo, por tanto su presencia en el material particulado de la estación se puede deber, en gran medida, a la resuspensión de polvo, proceso que es de carácter natural. ^{16, 26, 34}

El Ti, a su vez, es introducido a la atmósfera tanto por fuentes naturales (resuspensión de polvo) como antropogénicas, mediante industrias metalúrgicas, las cuales arrojan material particulado con contenido de óxido de titanio (TiO_2). ^{16, 25}

La Figura 10 muestra las concentraciones normalizadas de Ca, V, Zn, y Mn como función del tiempo. Se observa que este grupo de elementos disminuyen su concentración levemente en el tiempo.

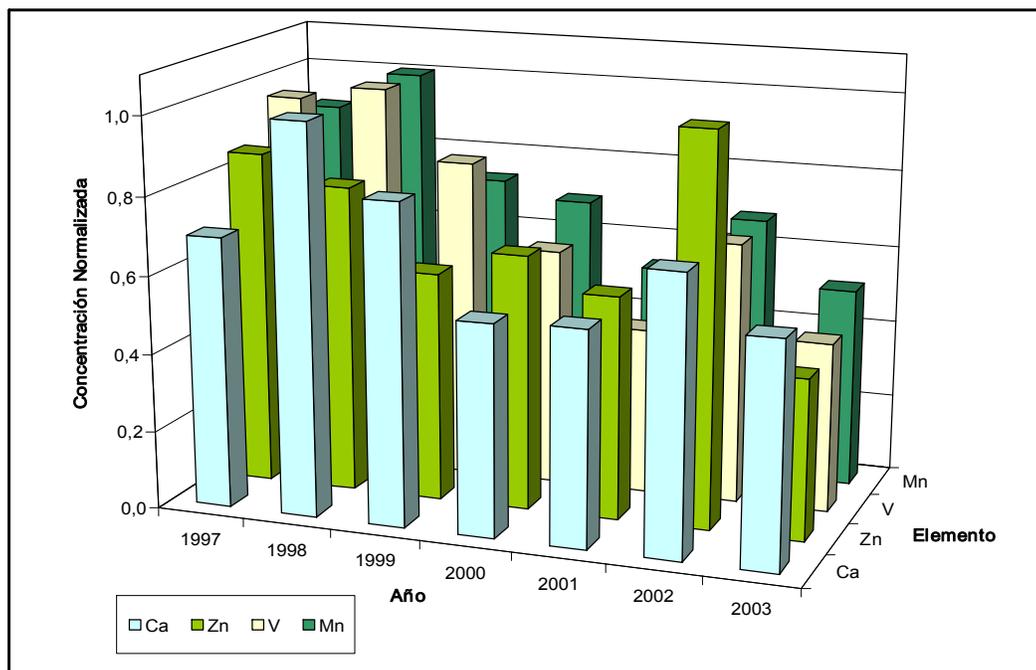


Figura 10: Concentraciones normalizadas de Calcio, Vanadio, Cinc, y Manganeso como función del tiempo

El Ca y Mn al igual que el Al se encuentran en el suelo, por tanto el proceso mediante el cual es introducido a la atmósfera es, principalmente, la resuspensión de polvo. Sin embargo, el Mn es también residuo de combustión, pudiendo ser paralelamente, de origen antropogénico. ^{14, 16, 26}

El V se encuentra principalmente en los residuos de la destilación del petróleo (petcoke), al utilizar este producto como combustible se emite directamente a la atmósfera pentóxido de vanadio (V_2O_5). El uso de petcoke en Santiago estuvo asociado a algunas industrias que utilizaban este residuo como combustible. La disminución de este contaminante (desde $0,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 1997 hasta $0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2003), indicaría el cambio en el combustible utilizado por tales industrias, sin embargo este elemento se puede encontrar en menores proporciones en otras fracciones del crudo como gasolinas utilizadas en el transporte vehicular. ^{5, 35}

El Zn es residuo de combustión, por tanto es introducido a la atmósfera por medio de procesos antropogénicos, como la quema de combustibles fósiles.^{16, 26}

La Figura 11 muestra concentraciones normalizadas de Mo, Ba, y Mg como función del tiempo. La concentración de estos elementos es relativamente constante en el rango en el rango de tiempo estudiado y presentan su mayor concentración en el año 1998. Este valor se puede deber a errores experimentales o bien a alguna condición climática en particular durante dicho año, como sequías.

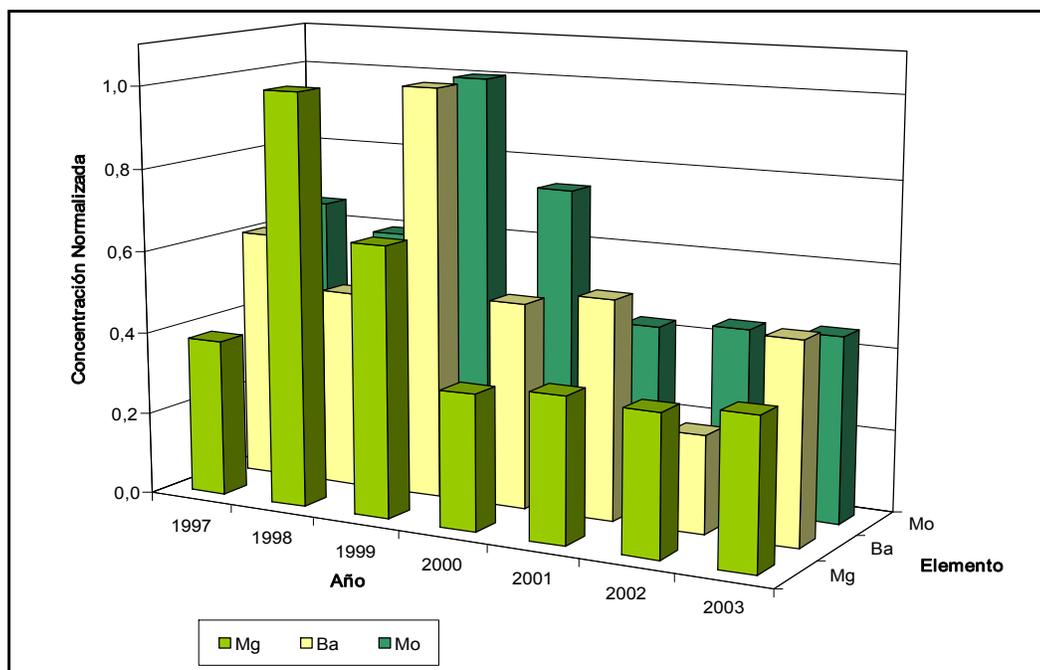


Figura 11: Concentraciones normalizadas de Molibdeno, Bario y Magnesio como función del tiempo

Las fuentes de emisión de Ba y Mg son principalmente naturales, mientras que las fuentes de emisión de Mo son tanto de carácter antropogénicos y naturales. El molibdeno es un subproducto de la refinación de cobre, por tanto la emisiones desde

fundiciones de este metal, debieran asociar molibdeno, el cual llega a ser parte del material particulado estudiado en la estación Cerrillos. ^{14, 34}

La Figura 12 revela el comportamiento del cromo en el rango de tiempo estudiado. Este elemento es el único que presenta un aumento en su concentración, lo que indica un aumento de las fuentes de emisión de este contaminante.

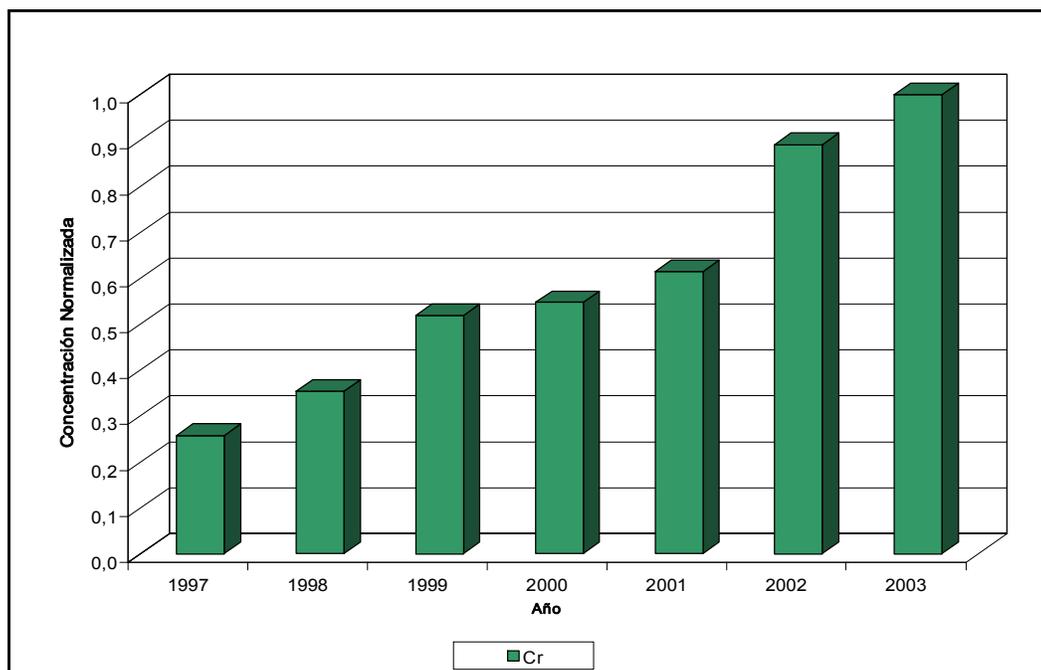


Figura 12: Concentraciones normalizadas de Cromo como función del tiempo

Los compuestos asociados al Cr, generalmente, son emitidos a la atmósfera desde la incineración de basura, combustión de carbón, hornos de fundición e industrias metalúrgicas, por tanto las emisiones con contenido de cromo son fundamentalmente de carácter antropogénico. ^{14, 8, 26}

Los daños asociados a compuestos de cromo radican, particularmente, en la inhalación de cromo hexavalente (Cr VI), debido a que es un elemento potencialmente carcinogénico a nivel respiratorio. El aumento en la concentración de este elemento se

podría deber al aumento en las industrias de tratamiento de metales como cromados o fundiciones.^{8, 26}

En el estudio realizado por Artaxo se indicó que los elementos relacionados a la resuspensión de polvo son mucho mayores en Santiago comparado con Sao Paulo, posiblemente a la mayor sequedad ambiental de nuestra ciudad. Se indica que el Plomo es mucho mayor en Santiago, debido al uso de gasolinas con este elemento, en comparación a Sao Paulo, donde se utiliza una mezcla de gasolina con alcohol. Las concentraciones de V son similares en ambas ciudades lo que podría indicar que la utilización como combustibles de aceites residuales son similares. La concentración de Ni es más altas en Sao Paulo, lo que podría indicar que existen más fundiciones de metales no ferrosos en dicha ciudad que en Santiago. La concentración de Cu es más alta en Santiago, debido a la cantidad de este que existe naturalmente en el suelo del país.³⁶

4.1.2 Elementos ultra traza

Los elementos ultra traza medidos en este estudio corresponde a Cd, Se, Sn, Sb, Rb, Ge, Ce, Ga, La, Li y Y. Los cuales son, probablemente, emitidos a la atmósfera mediante procesos que los involucran como catalizadores, o bien procesos naturales de resuspensión de polvo.

La Tabla 2 muestra la concentración de 11 elementos ultra traza presentes en el MP10 de la estación Cerrillos, en en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, desde 1997 a 2003

Tabla 2: Concentración de elementos ultra traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el periodo 1997 a 2003

Concentración Total $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times 10^{-2}$
Elementos

	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Cd	0,50	0,63	0,41	0,27	0,23	0,25	0,21
Se	0,87	1,24	< LD	1,15	0,55	0,88	< LD
Sn	0,73	0,97	0,44	1,63	0,64	0,64	0,52
Sb	0,80	1,35	0,92	0,73	0,56	0,87	0,90
Rb	0,51	0,72	0,52	0,32	0,31	0,45	0,45
Ge	0,37	0,79	0,42	0,46	0,60	0,80	1,14
Ce	0,35	0,25	0,36	0,17	0,15	0,25	0,15
Ga	0,28	0,29	0,23	0,22	0,19	0,24	0,24
La	0,28	0,15	0,27	0,07	0,08	0,12	0,09
Li	0,28	0,52	0,30	0,27	0,24	0,36	0,40
Y	0,14	0,16	0,15	0,11	0,12	0,20	0,13

Cabe destacar el comportamiento del Cd a través del tiempo debido a que se observa una marcada tendencia a disminuir hacia el año 2003, lo que se indica en la Figura 10.

Este elemento es producto de la quema de combustibles fósiles como carbón y petróleo. Sin embargo la mayor concentración de Cd registrada es del orden de $6 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que disminuye notablemente el riesgo a la población expuesta.

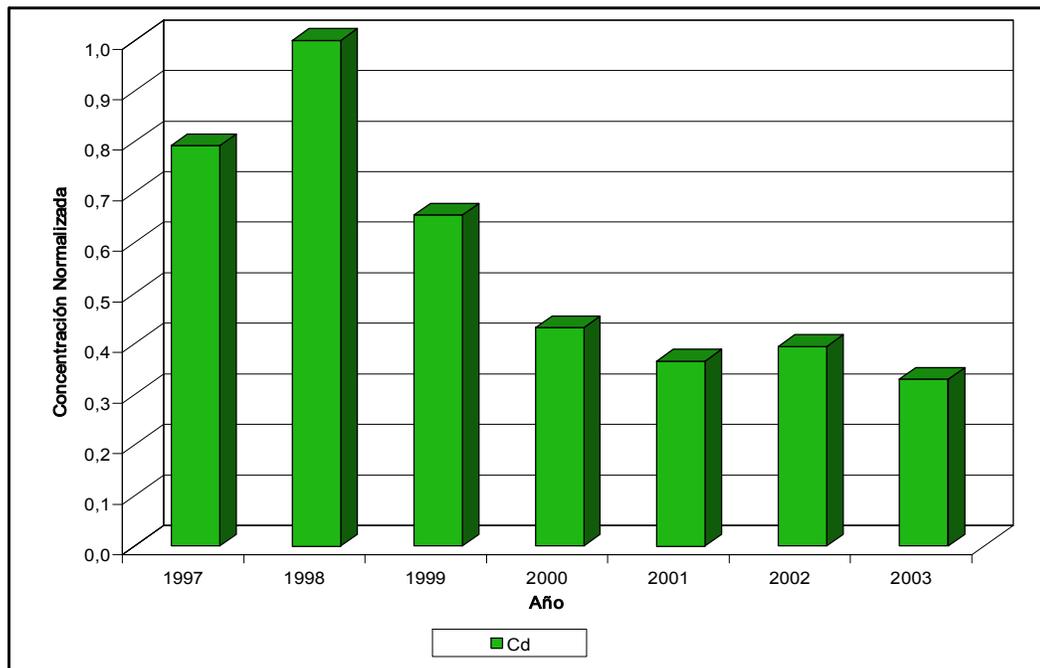


Figura 13: Concentraciones normalizadas de Cadmio como función del tiempo

4.2 Factor de Enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) de un elemento relaciona la abundancia de un elemento en la corteza terrestre y su presencia en un aerosol, con respecto a un elemento de origen litogénico, de forma de establecer si la presencia de éste se debe exclusivamente a procesos naturales de resuspensión de polvo o de origen antrópico.

Normalmente, el Al o Fe se usan como elementos de origen litogénico utilizados como referencia. Para este trabajo se utilizó aluminio como elemento de referencia, por lo tanto asumiremos que el origen de este elemento se debe, exclusivamente, a procesos naturales, obteniendo un factor de enriquecimiento para este elemento igual a 1.^{8, 14, 21}

Los elementos que tengan un FE cercano a este valor, indica que no se encuentran enriquecidos por otra fuente de emisión, y son por tanto de origen mineral o litogénico,

al igual que el aluminio. Por otro lado, elementos que tengan un FE mayor a uno, indica que se encuentran enriquecidos por otra fuente de emisión de dicho elemento, pudiendo ser ésta, antropogénica.^{8, 21, 23}

La Tabla 3 muestra el factor de enriquecimiento de los elementos estudiados en el rango de tiempo correspondiente.

Tabla 3: Factor de enriquecimiento para cada elemento en el periodo 1997 a 2003

Elemento	Factor de Enriquecimiento						
	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Mo	1074	764	1347	1385	771	768	841
As	1339	2177	2670	920	777	597	805
Cr	66	71	109	159	173	240	291
Zn	367	264	207	319	269	452	201
Pb	2108	1428	890	502	235	229	199
V	190	155	134	138	93	140	98
Cu	160	117	82	86	51	45	50
Ba	31	19	41	29	29	13	28
Ca	5	6	5	5	5	6	5
Ti	5	4	3	4	4	4	4

Mn	3	3	2	3	2	2	2
Mg	2	4	3	2	2	2	2
Ni	24	10	7	10	6	9	8
Al	1	1	1	1	1	1	1

Los elementos con FE mayor a 10, son Mo, As, Cr, Zn, Pb, V, Cu y Ba. Estos valores indicarían que el origen de estos elementos en el material particulado corresponde a fuentes adicionales al proceso de resuspensión de partículas, atribuyéndoles un origen antropogénico, tales como actividades que involucren el uso de combustibles fósiles, de uso industrial o de transporte.

El FE de los elementos V, Cu, As y Pb, disminuye notablemente, lo que indica que la fuente de emisión de estos contaminantes ha disminuido.

Por otro lado, los elementos con FE cercanos a 10 son Ca, Ti, Mn, Mg y Ni. Este valor para estos contaminantes es relativamente constante en el tiempo, excepto para Ni, en donde el FE disminuye desde 24 para el año 2003 hasta 8 para el año 1997.

En la Figura 7 se mostró una baja apreciable en la concentración total de Pb, Cu, As. Para este grupo de elementos el FE es mayor a 10 para todos los años, indicando que su presencia es antropogénica que según lo observado, ha disminuido en el periodo estudiado. Para Ni, el mayor FE corresponde a 24 en el año 1997, lo que indica enriquecimiento de este elemento por otras fuentes de contaminación, pero no en la proporción de los tres elementos anteriores.

La Figura 8 indicó el comportamiento de Al y Ti, el cual es constante en el tiempo, al igual que su FE el cual para Ti es cercano a 1 (bajo 10), lo que indicaría que no hay

enriquecimiento de Ti por fuentes antropogénicas de contaminación. Lo mismo es atribuible para Ca, Mg y Ba.

En el caso de Mn, se observa que el FE es cercano a 1 (3 para 1997 y 2 para 2003), por tanto el origen de este elemento en el material particulado de la estación Cerrillos, es principalmente de carácter natural y no antropogénico como lo indica la literatura.^{18, 27, 28}

Por otro lado, el Cr, como vimos anteriormente aumenta su concentración total a través de los años (Figura 12), lo que es consistente con su factor de enriquecimiento (66 para el año 1997 y 291 para 2003). Esto nos indica que las fuentes de emisión antropogénicas de este contaminante aumentaron durante el periodo estudiado.

Las Figuras 14 muestra los valores de FE para los elementos Mg, Mn, Ti, Ca, Ni y Ba, los cuales son menores a los registrados para los elementos Cu, V, Pb, Zn, Cr As, y Mo mostrados en la Figura 15.

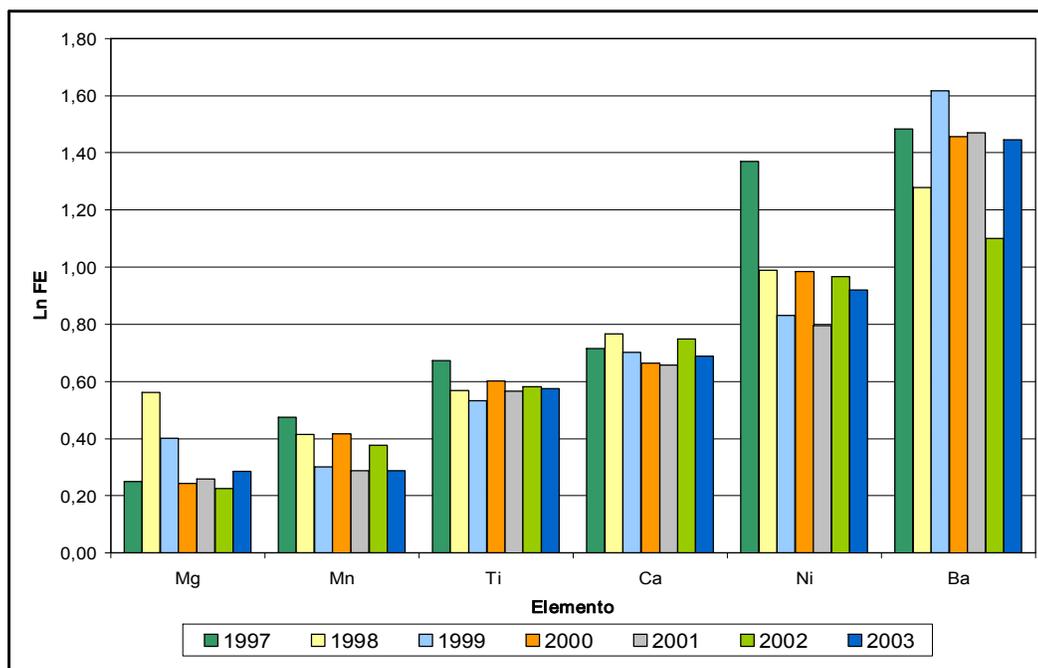


Figura 14: Factor de enriquecimiento para Mg, Mn, Ti, Ca, Ni y Ba entre 1997 - 2003

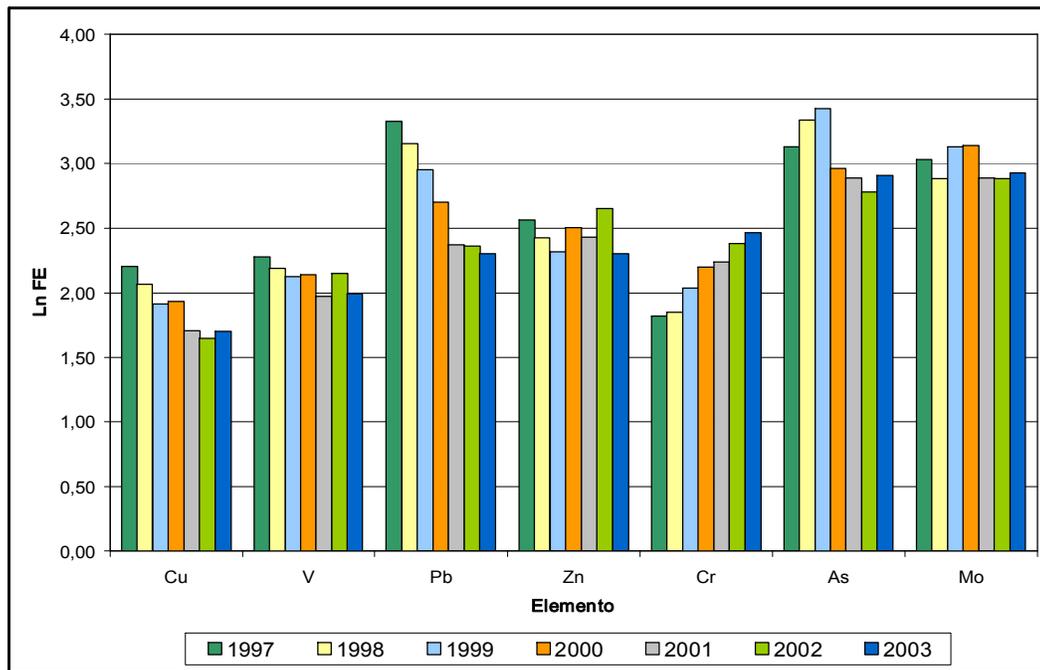


Figura 15: Factor de enriquecimiento para Cu, V, Pb, Zn, Cr, As y Mo en mes de julio entre 1997 - 2003

4.3 Distribución de los elementos en las distintas fracciones

Los 14 elementos estudiados fueron analizados estadísticamente a través de un análisis multivariado lo que permitió agruparlos, según su distribución en las distintas fracciones, en tres grandes grupos. El primer conjunto de elementos está formado por aquellos que aparecen mayoritariamente en la fracción soluble en agua y fracción intercambiable en acetato de amonio (Fracción 1 y Fracción 2). El segundo grupo está formado por elementos unidos a carbonatos y óxidos (Fracción 3). Por último, los elementos unidos a materia orgánica y silicatos (Fracción 4) se encuentran reunidos en el grupo 3. La Figura 16 muestra en dendrograma obtenido en el análisis de cluster para este grupo de muestras.

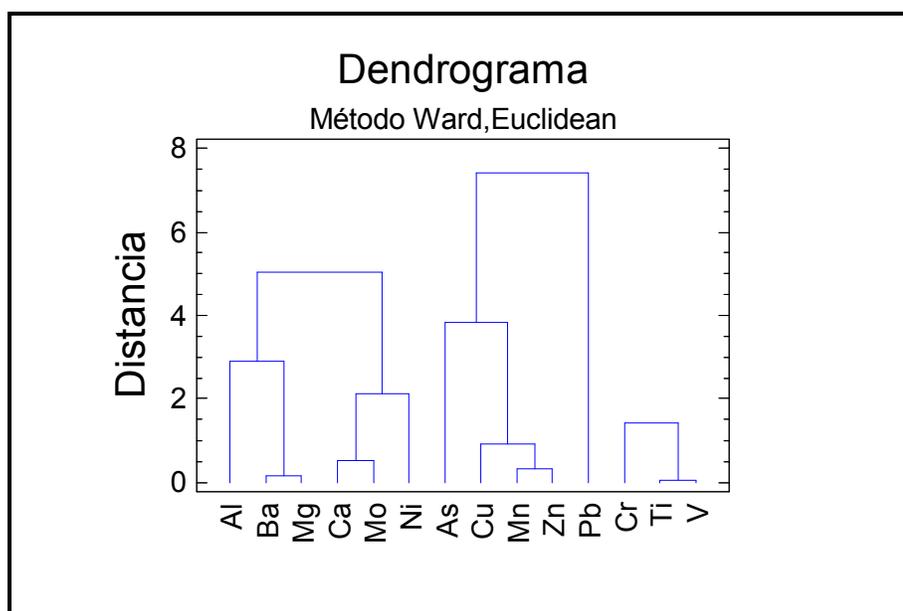


Figura 16: Análisis multivariado. Dendrograma de la distribución en las distintas fracciones de los elementos en material particulado entre 1997 y 2003

4.3.1 Elementos unidos principalmente a fracciones móviles

El primer grupo reúne los elementos Pb, Cu, As, Zn y Mn, los cuales aparecen mayoritariamente distribuidos en la primera fracción (soluble en agua) y en la segunda (Intercambiable).

4.3.1.1 Plomo

La Figura 17 muestra la distribución de Pb en las cuatro fracciones, en ella se observa que este elemento se encuentra predominantemente en las fracciones móviles (F1 y F2), presentando valores entre 65% y 93%, y con mayor proporción en la fracción soluble en agua. En el primer año de estudio se observa que esta primera fracción es de 68%, valor que disminuye hasta alcanzar un 18% en el año 2003. Esto indica que la solubilidad de este elemento en agua ha disminuido en el periodo de estudio, sin embargo la proporción de ambas fracciones móviles con respecto a las fracciones inmóviles es similar en este periodo. Este hecho es particularmente preocupante debido a su consecuente disponibilidad a la población.

La disminución en la solubilidad indica un cambio en la fuente emisión de este elemento, variando por tanto, su naturaleza y haciéndolo menos soluble. Lo cual podría ser atribuible a la disminución en el uso de combustibles con plomo.

4.3.1.2 Arsénico

La Figura 18 muestra la distribución de As. Este elemento presenta un comportamiento similar al anterior, concentrándose principalmente en fracciones móviles cuyos valores se encuentran entre 43% y 82%. El porcentaje de extracción para la última fracción es pequeño y para los años 2001, 2002 y 2003 no fue detectado.

4.3.1.3 Cobre

En la Figura 19, se muestra la distribución de Cu. En ella se observa que este elemento presenta un comportamiento similar a los anteriores, apareciendo mayoritariamente en la primera fracción (entre 38% y 70%), sin embargo su concentración en la fracción intercambiable (F2) es baja durante todo el rango de tiempo en estudio. Se puede observar también que este elemento se encuentra, a su vez en la última fracción, (promedio 30%), a diferencia de Pb y As.

4.3.1.4 Cinc

La distribución de Zn se muestra en la Figura 20. Este elemento se concentra principalmente en la primera fracción (entre 55% y 85%), sin embargo también aparece en la última de ellas (promedio 21%). Se puede observar que en el intervalo de tiempo estudiado la Fracción 3 (unida a carbonatos y óxidos) es baja desapareciendo en el año 1999 y 2003.

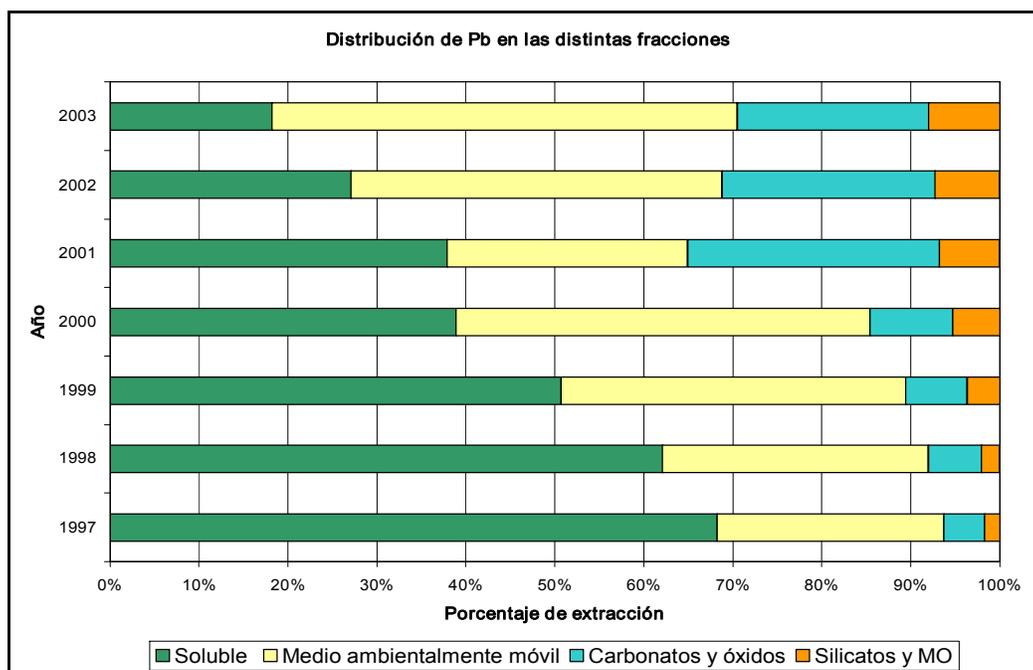


Figura 17: Distribución de Plomo en las distintas fracciones

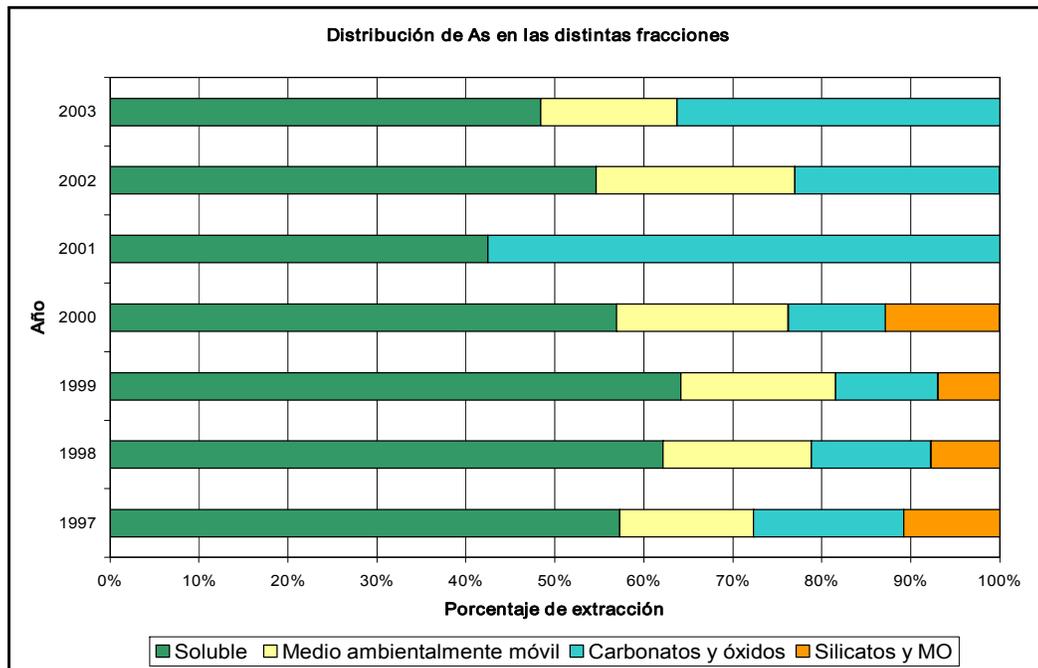


Figura 18: Distribución de Arsénico en las distintas fracciones

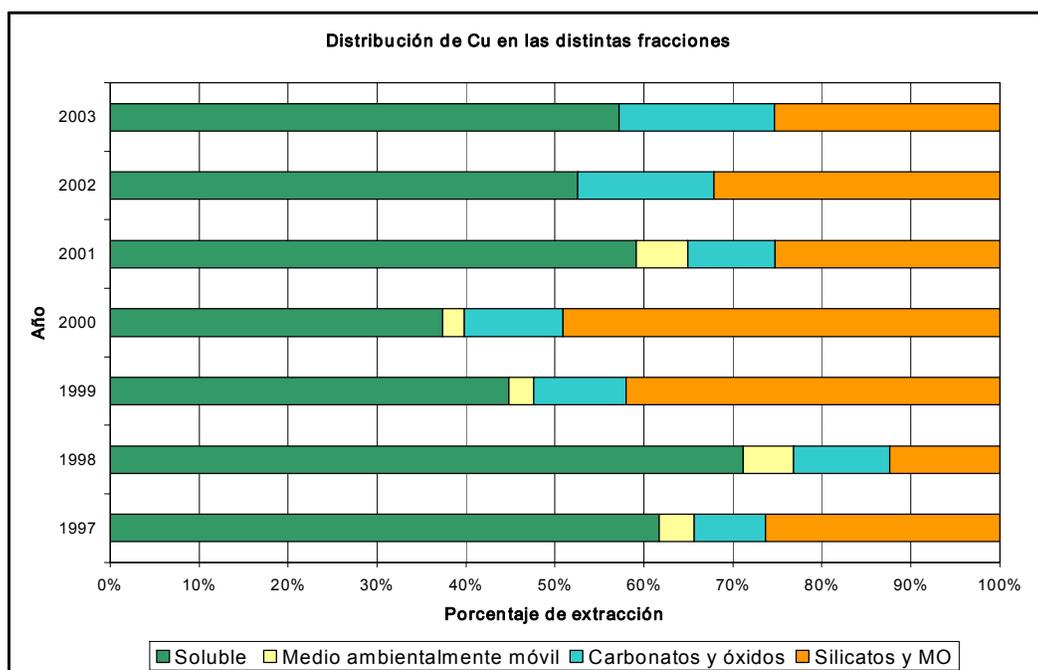


Figura 19: Distribución de Cobre en las distintas fracciones

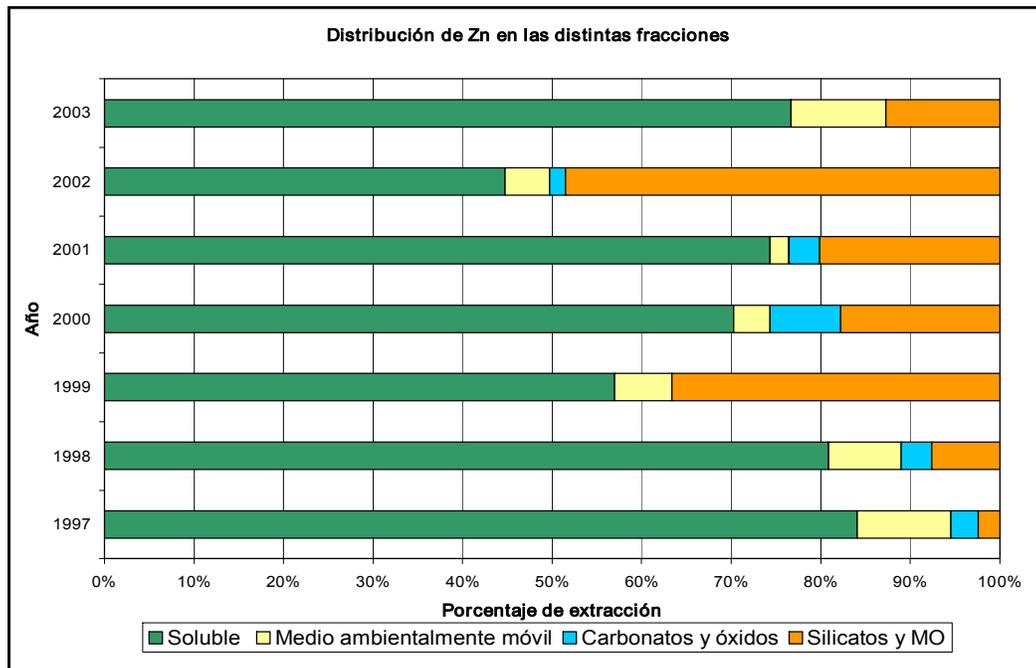


Figura 20: Distribución de Cinc en las distintas fracciones

4.3.1.5 Manganeso

Por último, la distribución de Mn se observa en la Figura 21. En ella se muestra presenta un comportamiento similar al Cinc. Se concentra principalmente en la fracción soluble (entre 56% y 71%), y en la última fracción (promedio 21%). Su comportamiento en el tiempo es constante, lo que indicaría que no hubo cambios en su fuente de emisión, que corresponde principalmente a procesos de resuspensión de polvo desde el suelo.^{16, 26}

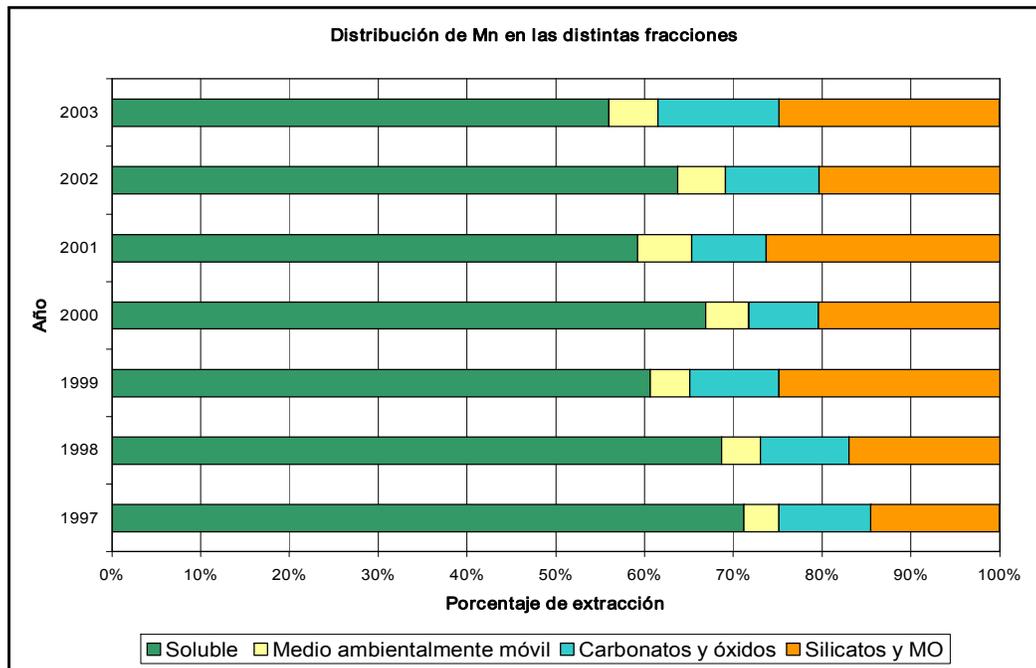


Figura 21: Distribución de Manganeseo en las distintas fracciones

4.3.2 Elementos unidos principalmente a carbonatos y óxidos

El segundo grupo reúne a los elementos que se encuentran principalmente unidos a carbonatos y óxidos (F3). Este comportamiento se registró en tres elementos Cr, V, y Ti, en los cuales, el porcentaje de extracción en esta fracción estuvo sobre el 85%.

4.3.2.1 Cromo

La Figura 22 muestra que la distribución de Cr en las distintas fracciones. Se puede observar que la fracción inmóvil, unida a carbonatos y óxidos representa entre el 72% y 94%, mientras la fracción unida a silicatos y materia orgánica (F4) sólo el 2%, como promedio. Ambas fracciones móviles (F1 y F2) representan como promedio el 12%

4.3.2.2 Titanio

En la Figura 23 se observa la distribución de Ti. La F3 representa entre el 71% y 97%, mientras que la F4 solo un promedio de 3%. Se puede observar que la fracción soluble en agua es muy baja en este periodo (promedio 2%) y para los años 1999, 2000 y 2003 no fue detectado.

4.3.2.2 Vanadio

La Figura 24 corresponde a la distribución de V en las distintas fracciones. El porcentaje de este elemento en la fracción unida a carbonatos y óxidos se encuentra entre 70% y 100%, éste ultimo valor se registro en los años 1999 y 2000. La fracción unida a silicatos y materia orgánica (F4) aparece solo en los años 1997 y 2003 en muy bajo porcentaje. Al igual que en la distribución de titanio, la fracción soluble en agua (F1) representa muy bajo porcentaje y, para los años 1999, 2000 y 2003 no fue detectado.

En las tres Figuras anteriores (22, 23 y 24), la fracción 2 (intercambiable) en el año 2001. En particular, en la Figura 23 y 24 se observa que esta fracción sólo aparece para este año. Esto se puede deber a errores experimentales que hayan contaminado o alterado la muestra.

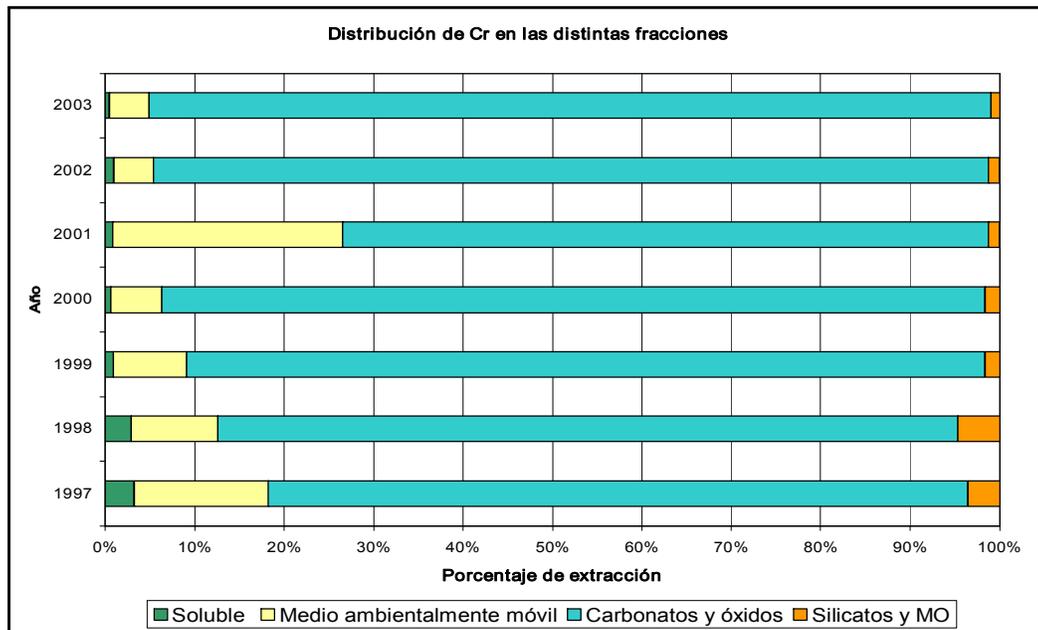


Figura 22: Distribución de Cromo en las distintas fracciones

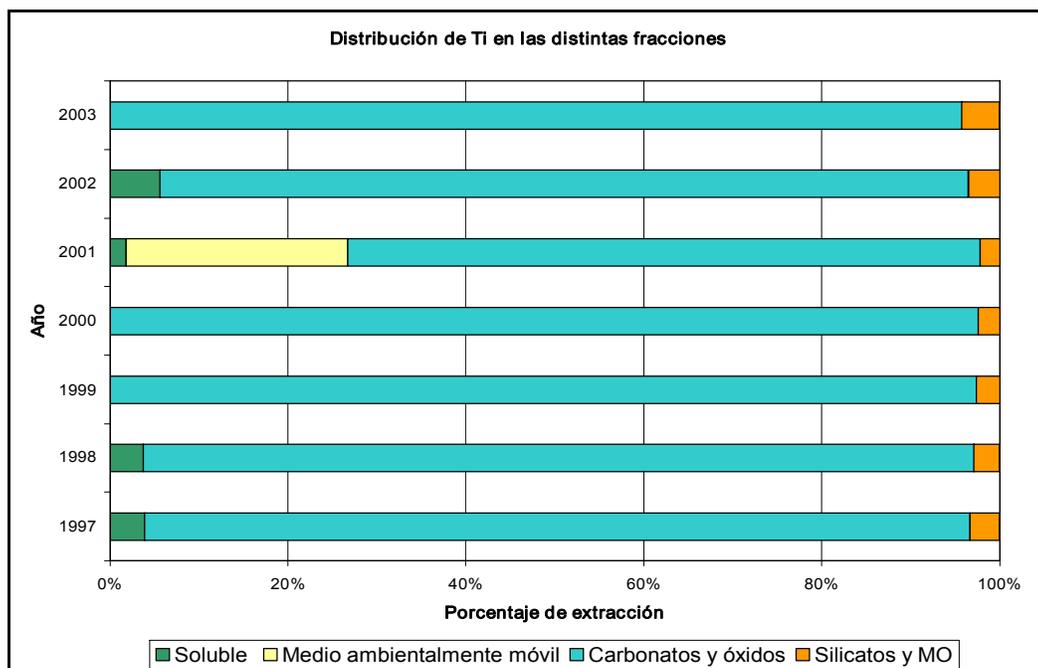


Figura 23: Distribución de Titanio en las distintas fracciones

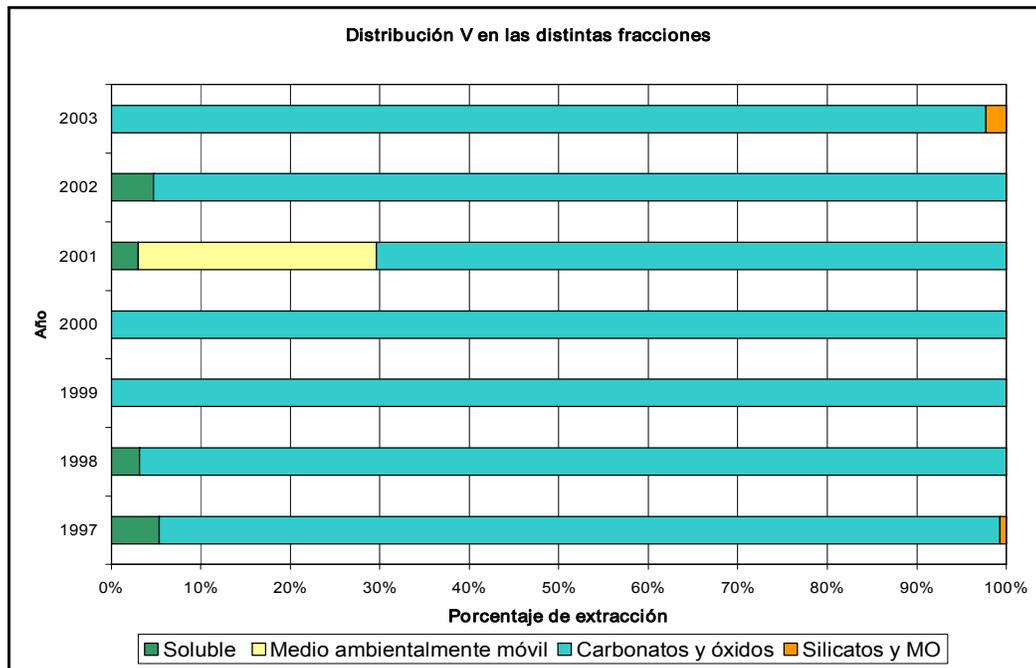


Figura 24: Distribución de Vanadio en las distintas fracciones

4.3.3 Elementos unidos principalmente a silicatos y materia orgánica

El tercer grupo reúne los elementos distribuidos mayoritariamente en la fracción unida a silicatos y materia orgánica (F4). Los elementos que conforman este grupo son Ni, Mo, Ca, Mg, Ba y Al.

4.3.3.1 Níquel

La Figura 25 muestra la distribución de Ni. Se observa que la fracción 2 (Intercambiable) no aparece en ninguno de los años de intervalo de tiempo estudiado, por tanto este elemento se distribuye en tres fracciones, de las cuales predomina la fracción inmóvil unida a silicatos y materia orgánica (F4), cuyo porcentaje de extracción se encuentra entre 31% y 62%. A pesar de que los mayores porcentajes de extracción de este elemento están en la última fracción, la primera de ellas representa el 25%,

(promedio) haciendo este elemento disponible a la población expuesta. Esta fracción (F1), no aparece en el año 2000.

4.3.3.2 Molibdeno

En la Figura 26 se puede observar la distribución de Mo. La fracción que predomina corresponde a la última, la cual oscila entre 32% y 75% de extracción. En este caso, la fracción 3 representa el menor porcentaje de extracción (promedio 3%), la cual desaparece en los años 2002 y 2003. Para este elemento, ambas fracciones móviles (F1 y F2) son el 40% aproximadamente.

4.3.3.3 Calcio

La Figura 27 corresponde a la distribución de Ca. Las fracciones que predominan corresponden a aquella unida a silicatos y materia orgánica (F4) cuyo porcentaje de extracción varía entre 42% y 56%, y a la que la fracción soluble en agua (F1), variando entre 24% y 39%. Las fracciones 2 y 3, representan en promedio el 8% y 11% respectivamente.

4.3.3.4 Magnesio

La distribución de Magnesio en las distintas fracciones se observa en las Figura 28. En ella se aprecia un comportamiento similar en todos los años, excepto en 1998 y 1999, donde la fracción unida a silicatos y materia orgánica disminuye, aumentando las fracciones 2 y 3. El porcentaje de extracción de este elemento en la última fracción fluctúa entre 41% y 84%, mientras que para la fracción soluble es, promedio de 12%.

4.3.3.5 Bario

La Figura 29 muestra la distribución de Ba. Este elemento es extraído principalmente en la Fracción 4, (entre 55% y 73%). La fracción 3 representa un 13% (promedio), el mayor porcentaje de extracción en esta fracción se registró para el año 1997 (21%), y el menor

fue en el año 2000 (2%). La fracción 2 (intercambiable), es menor en los años 2001, 2002 y 2003, en relación a los años anteriores, presenta como promedio de extracción 7%, mientras que la fracción 1 representa el 14% como promedio.

4.3.3.6 Aluminio

El Al corresponde al elemento más inmóvil de los elementos analizados. Este comportamiento se observa en la Figura 30. La extracción en agua de este elemento fue para el año 1997 de 7%, la cual fue disminuyendo hasta registrar 1% en el año 2003. La fracción 2 sólo aparece en el año 2001 (2%). La fracción 3 representa, en promedio, un 4%. Por último, la fracción 4 predomina sobre las demás fracciones, registrando como promedio un 92%. En el año 1997 se observó la menor concentración en esta fracción (85%), mientras que la mayor se registró en el año 2003 (96%).

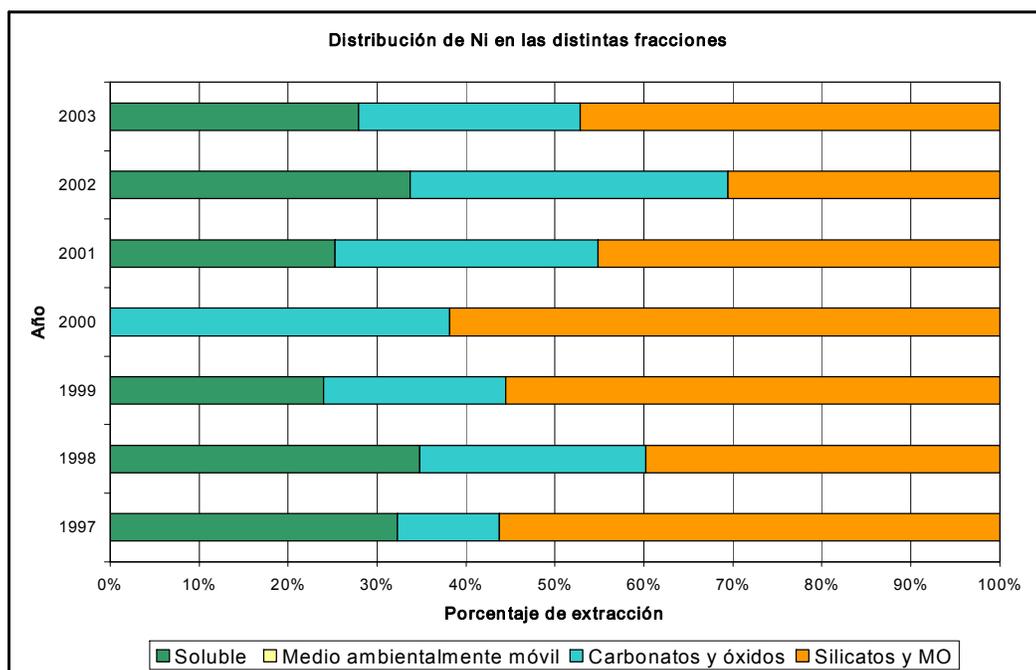


Figura 25: Distribución de Níquel en las distintas fracciones

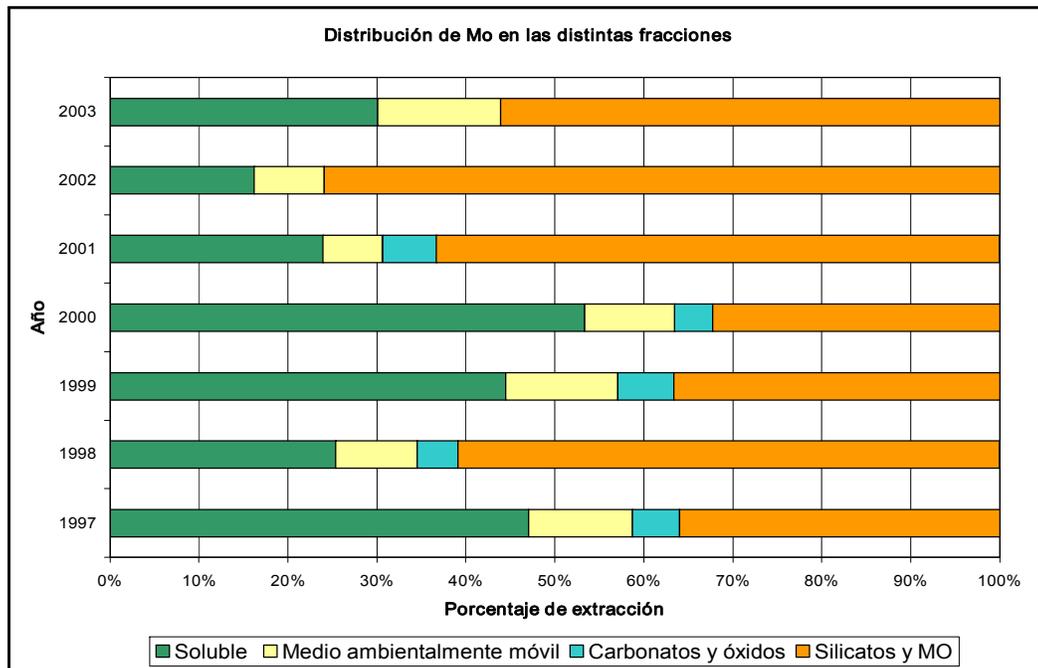


Figura 26: Distribución de Molibdeno en las distintas fracciones

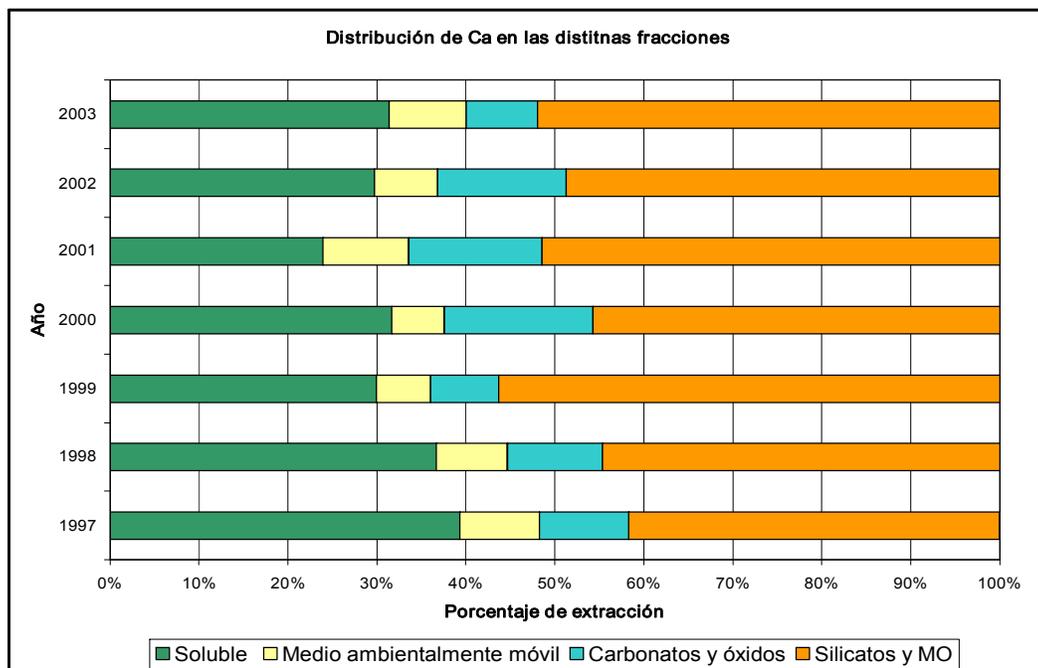


Figura 27: Distribución de Calcio en las distintas fracciones

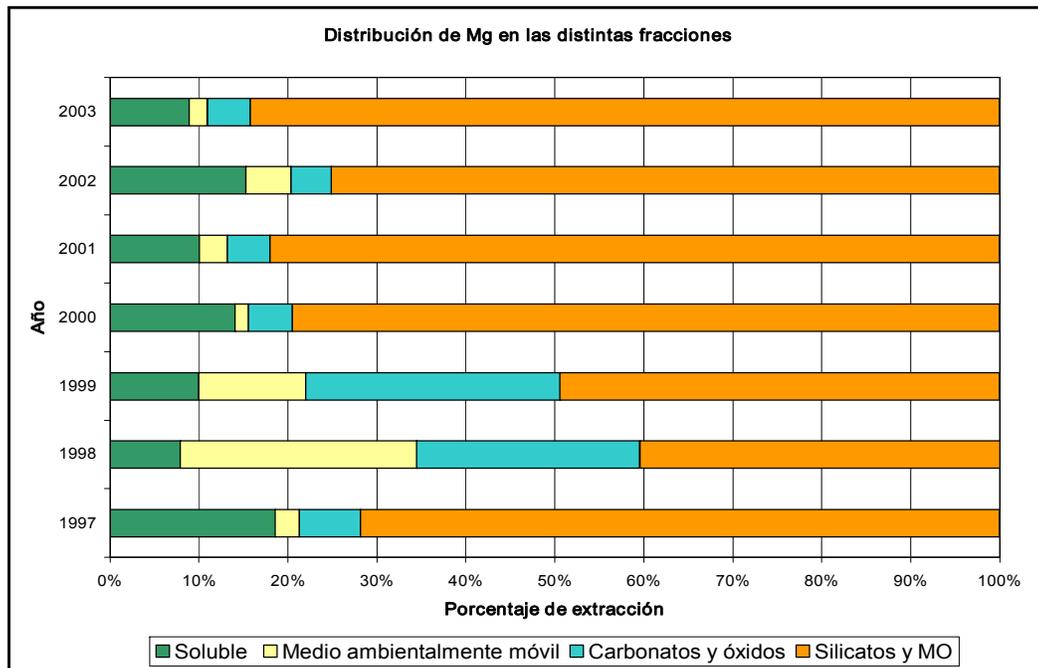


Figura 28: Distribución de Magnesio en las distintas fracciones

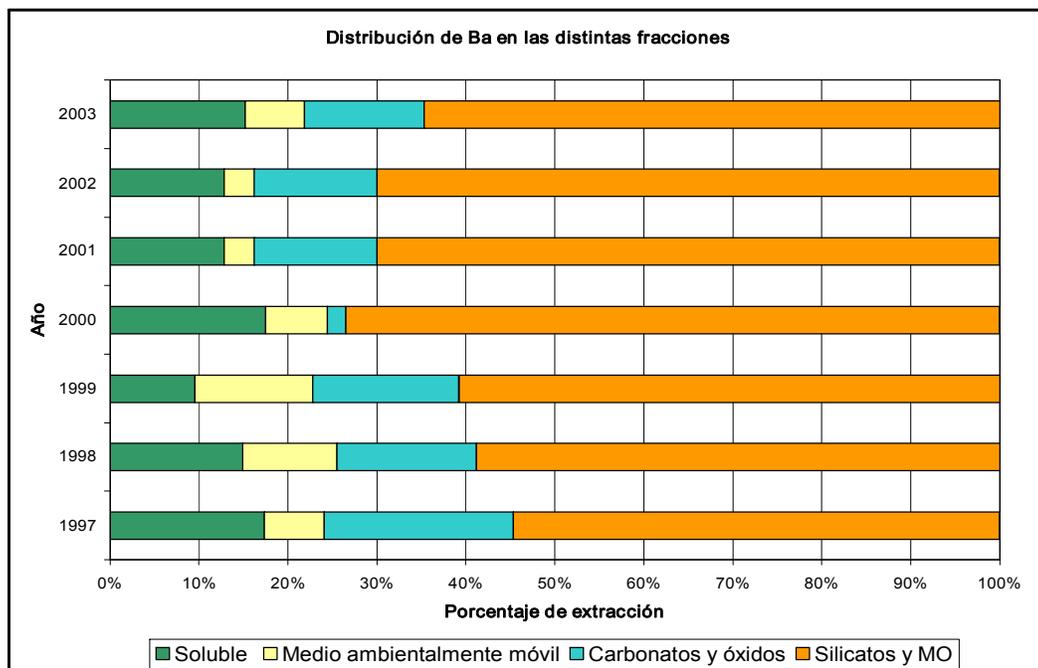


Figura 29: Distribución de Bario en las distintas fracciones

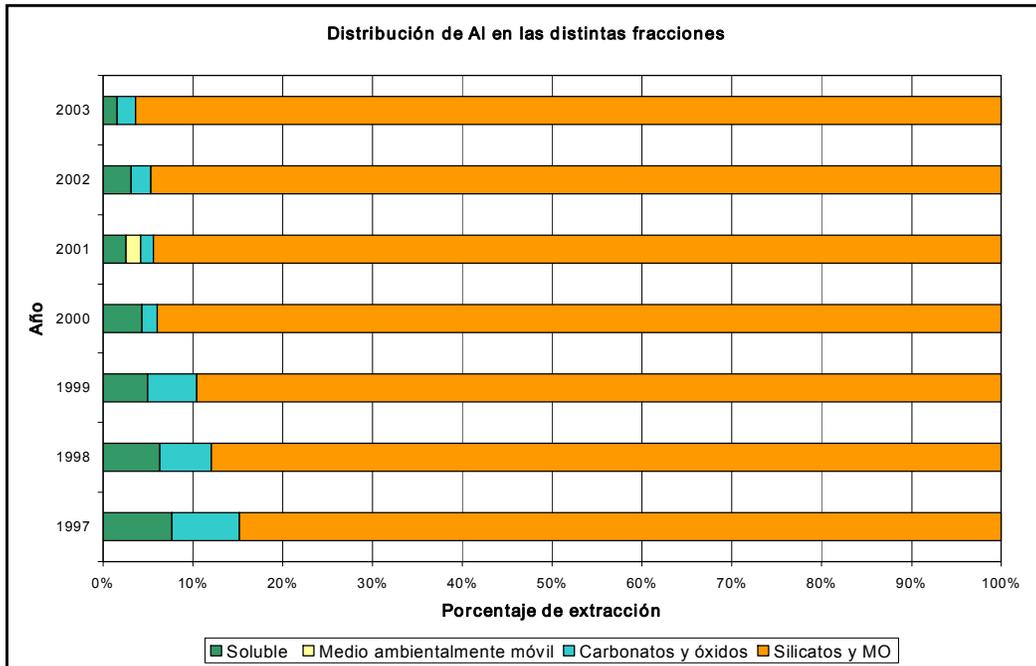


Figura 30: Distribución de Aluminio en las distintas fracciones

5. Conclusiones

- Los elementos que presentan una mayor concentración en el material particulado de la estación de medición Cerrillos entre 1997 y 2003 son Al, Ca y Mg.
- La concentración de todos los elementos estudiados, excepto Cr, disminuyen en el periodo 1997 – 2003.
- Los elementos Mo, As, Cr, Zn, Pb, V, Cu y Ba tienen FE mayores a 10, lo que indicaría que la fuente de emisión de dichos elementos es antropogénica.
- Los elementos Ni, Ca, Ti, Mn y Mg tienen FE menor a 10 indicando fuente de emisión, principalmente natural.
- El orden decreciente de los 14 elementos según su labilidad es $Pb > Zn > As > Mn > Cu > Mo > Ca > Ni > Ba > Mg > Cr > V > Ti > Al$.
- En el caso de Pb se observa la disminución de la fracción soluble en agua (F1) durante el periodo estudiado, lo que indicaría el cambio en la fuente de emisión de este elemento.
- Los elementos Pb, As, Cu, Mn y Zn se encuentran mayoritariamente distribuidos en las fracciones soluble e intercambiable, las cuales son las fracciones medio ambientalmente móviles.
- Los elementos Cr, Ti y V se encuentran principalmente en la fracción unida a carbonatos y óxidos.
- Los elementos Ni, Mo, Ca, Mg, Ba y Al se encuentran en mayor proporción en la fracción unida a silicatos y materia orgánica.

6. Referencias

- 1 Smichowski P., Polla G., Gómez D.; Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review; *Anal. Bional Chem* (2005) 381: 302 – 316.
- 2 Corvalán R., Contaminación atmosférica en la ciudad de Santiago. *Ciencia al Dia*; vol 1 N° 1, artículo 5. (1998)
- 3 Sandoval H., Prendez M., Ulriksen P. Contaminación atmosférica de la Santiago, Estado Actual y soluciones. (1993).
- 4 www.sesma.cl; Seremi de Salud RM.
<http://www.asrm.cl/sitio/pag/aire/indexjs3aire.asp>
- 5 <http://www.conamarm.cl/propertyvalue-940.html>
- 6 <http://www.epa.gov>, www.epa.gov/espanol
- 7 Morales R. Contaminación atmosférica urbana, episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago. Editorial Universitaria. 1° Ed. (2006).
- 8 Bikkes M., Polyák K. and Hlavay J.; Fractionation of elements by particle size and chemical bonding from aerosols followed by ETAAS determination; *J. Anal. At. Spectrom*, (2001), 16, 74 – 81.
- 9 Préndez M., Egado M., Tomas C., Seco J. y Calvo A.; *Atmospheric Environment*, 29 (1995) 1543 – 1551.

-
- 10 Morawska L., Thomas S., Jamriska M., Johnson G.; The Modality of particle size distribution of environmental aerosols. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4401 – 4411.
- 11 Tsapakis M, Lagoudaki E., Stephanou E. G, Kavouras I. G., Koutrakis P., Oyola P., Von Baer D.. The Composition and sources of PM 2,5 organic aerosol in two areas of Chile. *Atmospheric environment* 36 (2002) 3851 – 3863.
- 12 Nriagu J.; A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals; *Nature* (1989) vol 338: 47 – 49.
- 13 Fernández Espinosa A.J., Ternero Rodríguez M., Barragán de la Rosa F.J., Jiménez Sánchez J.C.; A Chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 773 – 780.
- 14 Tasdemir Y, C. Kural, S: S. Cindoruk, N. Vardar; Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere; *Atmospheric Research*; (2005).
15. Fernández Espinosa A.J, Ternero Rodríguez M., Barragán de la Rosa F.J., Jiménez Sánchez J.C.; Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment* 35 (2001) 2595 – 2601.
- 16 Artaxo P., Oyola P., Martinez R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B* 150 (1999) 409 – 416.
- 17 Didyk B., Simoneit B.R.T, Pezoa L. A., Riveros M. L., Flores A. A.; Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, (2000) 34: 1167 – 1179.

-
- 18 Fernandez A., Ternero M., Barragán F.J., Jiménez J.C.; An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation; *Chemosphere – Global Change Science* 2 (2000) 123 – 136.
- 19 Hansen H. K., Pedersen A.J, L. Ottosen M., Vllumsen A; Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. *Chemophere* 45 (2001) 123 – 128.
- 20 Tessier A., Campbell P.G.C., and Blesson M.; Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*; vol 56 (1979) 7:844 – 851.
- 21 Labia J., Polyák K., Bódog I., Molnár Á., Mészáros E. Distribution of trace elements in filter – collected aerosol samples. *Analitycak Chemistry* (1996) 227 – 232.
22. Morales – Riffo J.J, Richter P.; Rapid determination of inorganic elements in airborne particulate matter by using acidified subcritical – water extraction and inductively – coupled plasma – optical – emission spectrometry; *Anal Bioanal Chem* (2004) 380: 129 – 231
- 23 Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C. N., Rodríguez Presa M.J. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution* 111 (2001) 149 – 158.
- 24 Odabasi M., Muezzinoglu A., Bozlaker A. Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 5841 – 5851.
- 25 Chester R., Nimmo M., Preston M. R. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediteranean. *Marine Chemistry* 68 (1999) 15 – 30.

-
- 26 Manalis N., Grivas G., Protonotarios V., Moutsatsoy A., Samara C., Chaloulakou A. Toxic metal content of particulate matter (PM10), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere* 60 (2005) 557 – 566.
- 27 SESMA, Estudio: Caracterización de elementos inorgánicos presentes en el aire de la Región Metropolitana 1997 – 2000. Ministerio de Salud. (2002).
- 28 Arguedas Gourzong C., Zamudio Araneda M., Ferreiro Vásquez C., Retamal Soto H. Estudio: “Episodios Críticos de Contaminación: Medidas y Propuestas Planteadas en la Comunidad Internacional”, SESMA (2002).
- 29 D.S. N° 16/98. Decreto de aprobación del plan de prevención y descontaminación atmosférica para la RM. 1998. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
- 30 D.S. N° 58/2004. Reformula y actualiza el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana (PPDA). Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
- 31 <http://www.cochilco.cl>, <http://www.codelco.cl> (visitada en septiembre de 2006)
- 32 http://www.sinia.cl/1292/articulos-35748_inf_2005.pdf (visitada en noviembre 2006)
- 33 <http://www.conama.cl/portal/1255/printer-28363.html> (Visitada en noviembre 2006)
- 34 Celis J. E., Morales J. R., Zaror C. A, Inzunza J. C. A study of the particulate matter PM10 composition in the atmosphere of Chillán, Chile. *Chemosphere* 54 (2004) 541 – 550.
- 35 Katz R.. Efectos ambientales de la sustitución de carbón por petcoke en la generación A http://www.cipma.cl/RAD/rad2001_03.htm

36 Artaxo P. Aerosol Characterizacion study in Santiago de Chile wintertime 1998.
http://www.conamarm.cl/articles-2582_1998.pdf

7. Anexos

7.1 Anexo 1: Límites de detección de 14 elementos estudiados

Elemento	Límite de detección		
	ppb	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Al	69	0,0687	0,0245
Mg	4	0,0041	0,0015
Ca	564	0,5639	0,2012
Zn	32	0,0316	0,0113
V	12	0,0115	0,0041
Pb	1	0,0006	0,0002
Ti	14	0,0142	0,0051
Mo	4	0,0040	0,0014
Ni	9	0,0091	0,0033
As	7	0,0074	0,0027

Mn	1	0,0009	0,0003
Cr	6	0,0056	0,0020
Cu	7	0,0070	0,0025
Ba	0	0,0004	0,0001
Cd	0	0,0004	0,0001
Se	11	0,0113	0,0040
Sn	3	0,0026	0,0009
Sb	0	0,0003	0,0001
Rb	3	0,0025	0,0009
Ge	8	0,0084	0,0030
Ce	0	0,0002	0,0001
Ga	0	0,0003	0,0001
La	0	0,0002	0,0001
Li	3	0,0032	0,0012
Y	0	0,0002	0,0001

7.2 Anexo 2: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los elementos en las respectivas fracciones

Fracciones					
Elemento	Año	Carbonatos			
		Soluble	Intecambiable	y óxidos	Silicatos y MO
Pb	1997	0,6535	0,2444	0,0434	0,0165
	1998	0,5140	0,2473	0,0496	0,0168
	1999	0,2488	0,1902	0,0339	0,0178
	2000	0,0776	0,0927	0,0185	0,0105
	2001	0,0366	0,0260	0,0273	0,0065
	2002	0,0266	0,0408	0,0235	0,0071
	2003	0,0144	0,0413	0,0170	0,0063
As	1997	0,0602	0,0098	0,0214	0,0085
	1998	0,1129	0,0303	0,0244	0,0141
	1999	0,1361	0,0370	0,0243	0,0147
	2000	0,0300	0,0101	0,0057	0,0068
	2001	0,0195	0,0000	0,0265	0,0000

	2002	0,0202	0,0083	0,0085	0,0000
	2003	0,0223	0,0070	0,0167	0,0000
Cu	1997	0,1975	0,0126	0,0258	0,0842
	1998	0,2114	0,0168	0,0322	0,0367
	1999	0,0890	0,0056	0,0207	0,0834
	2000	0,0561	0,0037	0,0166	0,0737
	2001	0,0542	0,0053	0,0090	0,0231
	2002	0,0442	0,0000	0,0128	0,0271
	2003	0,0502	0,0000	0,0153	0,0222
Zn	1997	0,7841	0,0973	0,0285	0,0227
	1998	0,6931	0,0699	0,0293	0,0652
	1999	0,3636	0,0410	0,0000	0,2337
	2000	0,4983	0,0287	0,0560	0,1261
	2001	0,4613	0,0129	0,0213	0,1249
	2002	0,4852	0,0539	0,0194	0,5263
	2003	0,3420	0,0472	0,0000	0,0569
Mn	1997	0,0733	0,0040	0,0107	0,0150
	1998	0,0785	0,0050	0,0114	0,0194
	1999	0,0507	0,0037	0,0084	0,0208

2000	0,0529	0,0038	0,0062	0,0162
2001	0,0358	0,0037	0,0051	0,0159
2002	0,0494	0,0042	0,0081	0,0158
2003	0,0328	0,0033	0,0080	0,0146

Fracciones					
Elemento	Año	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	
				y óxidos	Silicatos y MO
Cr	1997	0,0077	0,0357	0,1863	0,0084
	1998	0,0096	0,0316	0,2705	0,0153
	1999	0,0044	0,0394	0,4286	0,0079
	2000	0,0032	0,0288	0,4655	0,0082
	2001	0,0047	0,1460	0,4105	0,0068
	2002	0,0078	0,0365	0,7697	0,0099
	2003	0,0041	0,0411	0,8704	0,0091
Ti	1997	0,0382	0,0000	0,9040	0,0325
	1998	0,0365	0,0000	0,9126	0,0280
	1999	0,0000	0,0000	0,8347	0,0226

	2000	0,0000	0,0000	0,7045	0,0175
	2001	0,0126	0,1724	0,4927	0,0153
	2002	0,0419	0,0000	0,6780	0,0262
	2003	0,0000	0,0000	0,6513	0,0288
V	1997	0,0500	0,0000	0,8772	0,0068
	1998	0,0307	0,0000	0,9387	0,0000
	1999	0,0000	0,0000	0,7978	0,0000
	2000	0,0000	0,0000	0,5922	0,0000
	2001	0,0124	0,1100	0,2914	0,0000
	2002	0,0306	0,0000	0,6175	0,0000
	2003	0,0000	0,0000	0,4124	0,0096
Ni	1997	0,0207	0,0000	0,0073	0,0361
	1998	0,0118	0,0000	0,0086	0,0135
	1999	0,0054	0,0000	0,0046	0,0125
	2000	0,0000	0,0000	0,0088	0,0142
	2001	0,0039	0,0000	0,0046	0,0070
	2002	0,0081	0,0000	0,0085	0,0073
	2003	0,0056	0,0000	0,0050	0,0094
Mo	1997	0,0275	0,0068	0,0031	0,0211

	1998	0,0135	0,0048	0,0024	0,0323
	1999	0,0397	0,0113	0,0056	0,0327
	2000	0,0352	0,0067	0,0028	0,0213
	2001	0,0091	0,0025	0,0023	0,0241
	2002	0,0064	0,0031	0,0000	0,0300
	2003	0,0121	0,0055	0,0000	0,0225
Ca	1997	3,0683	0,7002	0,7874	3,2534
	1998	4,1227	0,8949	1,1979	5,0137
	1999	2,7596	0,5574	0,7085	5,1909
	2000	1,9321	0,3587	1,0155	2,7876
	2001	1,4813	0,5955	0,9245	3,1831
	2002	2,3678	0,5678	1,1496	3,8805
	2003	2,0143	0,5585	0,5138	3,3398
Mg	1997	0,2799	0,0413	0,1030	1,0821
	1998	0,3105	1,0486	0,9897	1,5952
	1999	0,2581	0,3107	0,7405	1,2786
	2000	0,1823	0,0190	0,0645	1,0305
	2001	0,1397	0,0436	0,0666	1,1374
	2002	0,2050	0,0678	0,0613	1,0080

	2003	0,1274	0,0291	0,0687	1,2016
Fracciones					
				Carbonatos	
Elemento	Año	Soluble	Intercambiable	y óxidos	Silicatos y MO
Ba	1997	0,0818	0,0316	0,1003	0,2577
	1998	0,0558	0,0395	0,0585	0,2199
	1999	0,0738	0,1030	0,1271	0,4712
	2000	0,0677	0,0270	0,0081	0,2847
	2001	0,0528	0,0142	0,0570	0,2883
	2002	0,0235	0,0063	0,0254	0,1286
	2003	0,0572	0,0250	0,0506	0,2433
Al	1997	0,2295	0,0000	0,2247	2,5369
	1998	0,2408	0,0000	0,2179	3,3567
	1999	0,1819	0,0000	0,1953	3,2544
	2000	0,1123	0,0000	0,0452	2,4580
	2001	0,0698	0,0432	0,0387	2,5565
	2002	0,0889	0,0000	0,0616	2,6737
	2003	0,0417	0,0000	0,0538	2,5205

