



Universidad de Chile
Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Laboratorio de Química de la Atmósfera



Aerosoles antárticos finos troposféricos:
“composición iónica y su vinculación con la extensión
de hielo marino”

PROFESOR PATROCINANTE

Dra. M. Margarita Préndez B.

Director de tesis

Dra. M. Margarita Préndez B.

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

Jesús Alberto Martínez Mañaricúa

Santiago de Chile

2011

ÍNDICE

ÍNDICE	2
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE CUADROS	6
RESÚMEN	8
SUMMARY	10
1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1 Aerosoles y cambio climático	15
2.2 Formación de los aerosoles	16
2.2.1 Distribución diferencial de masa	17
2.2.1.1 Aerosol marino	18
2.2.1.2 Aerosol SO_4^{-2}	18
2.3 Composición química	18
2.3.1 Sal marina	19
2.3.2 Sulfato	19
2.3.3 Ácido metanosulfónico, MSA	19
2.3.4 Nitrato	22
2.3.5 Formiato	22
2.3.6 Amonio	23
2.4 Determinación de origen y fuente	23
2.4.1 Factor de Enriquecimiento	23
2.4.2 Análisis de Componentes Principales	23
2.4.3 Trayectorias inversas	24
2.5 Extensión de hielo marino	24
2.6 Método Analítico: “Cromatografía Iónica”	25
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	27
3.1 Hipótesis	27
3.2 Objetivo General	27
3.3 Objetivos específicos	27
4. MATERIALES Y MÉTODOS	28
4.1 Materiales	28
4.2 Reactivos	28

4.3 Equipos	28
4.4 Método	29
4.4.1 Sitio de muestreo	29
4.4.2 Recolección de muestras	30
4.4.3 Análisis gravimétrico	32
4.4.4 Extracción de las muestras de aerosol	33
4.4.4.1 Preparación de soluciones acuosas	34
4.4.5 Técnica analítica	34
4.4.5.1 Protocolo de análisis	36
4.4.5.2 Parámetros analíticos	36
4.4.5.2.1 Curvas de calibración y cálculo del límite de detección (LD), cuantificación (LC), desviación estándar (σ) y coeficiente de variación (CV %).	36
4.5 Tratamiento estadístico de los datos	39
4.5.1 Distribución de masa	39
4.5.2 $N_{ss}-SO_4^{-2}$	40
4.5.3 Factor de enriquecimiento	40
4.5.4 Análisis de Componentes Principales	41
4.5.5 Trayectorias inversas	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
5.1 Concentraciones de los analitos	43
5.1.2 Comparación con otras campañas	46
5.2 Distribución de masa	49
5.3 Evolución de las concentraciones en el tiempo	51
5.3.1 $N_{ss}-SO_4^{-2}$	56
5.4 Razón $CH_3SO_3^- / nss-SO_4^{-2}$	58
5.5 Determinación de Origen y Fuente	59
5.5.1 Factor de Enriquecimiento	60
5.5.2 Análisis de Componentes Principales	61
5.5.3 Trayectorias inversas	63
5.6 Transporte de largo alcance	65
6. CONCLUSIONES	67
7. BIBLIOGRAFÍA	70
8. ANEXOS	81

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Vía de formación del MSA	21
Figura 2	Ubicación del sitio de muestreo	29
Figura 3	Impactador de cascada Andersen: a) vista interna y b) foto tomada en el sitio de muestreo. Dimensiones: 22 x 17 cm	30
Figura 4	(a) cromatógrafo iónico utilizado, (b) autosampler, (c) columna, detector y supresor	35
Figura 5	Cromatograma: a) de los cationes cuantificados de la muestra 12 (año 2008) usando MSA como eluyente y, (b) de los aniones cuantificados para la misma muestra usando KOH como eluyente.	42
Figura 6	Concentraciones mensuales en los rangos de partícula $D_p > 2 \mu\text{m}$ (a) y $D_p < 2 \mu\text{m}$ (b), para Na^+ para aerosoles de la isla rey Jorge, Península Antártica, en los años 1995, 2007 y 2008.	47
Figura 7	Concentraciones mensuales en los rangos de partícula $D_p > 2 \mu\text{m}$ (a) y $D_p < 2 \mu\text{m}$ (b), para Cl^- para aerosoles de la isla rey Jorge, Península Antártica, en los años 1995, 2007 y 2008.	48
Figura 8	Concentraciones mensuales en los rangos de partícula $D_p > 2 \mu\text{m}$ (a) y $D_p < 2 \mu\text{m}$ (b), para NO_3^- para aerosoles de la isla rey Jorge, Península Antártica, en los años 1995, 2007 y 2008.	48
Figura 9	Distribución diferencial de masa de partículas versus el logaritmo del diámetro de partícula de la masa total de iones, la masa total de Na^+ y Cl^- , para la muestra colectada desde el 04 al 10/03/07	50
Figura 10	Distribución diferencial de masa de partículas versus el logaritmo del diámetro de partícula de los iones Na^+ y Cl^- de la muestra colectada desde el 03 al 10/03/08	50
Figura 11	Distribución diferencial de masa de partículas versus el logaritmo del diámetro de partícula de los iones SO_4^{-2} y nss-SO_4^{-2} de la muestra colectada desde el 11 al 18/02/07	51
Figura 12	Promedio diario de la velocidad del viento (en m/s) para todo el período de muestreo y su respectiva línea de tendencia para los años 2007 y 2008	52

Figura 13	Temperatura promedio diario (en °C) para todo el período de muestreo y su respectiva línea de tendencia para los años de estudio	52
Figura 14	Tendencias de las concentraciones de Na ⁺ total (a) y Cl ⁻ total (b) para los años 2007 (rojo) y 2008 (negro), con sus respectivas líneas de tendencia	53
Figura 15	Concentración de Cl ⁻ para (a) el año 2007 y (b) el año 2008, distinguiendo entre modo grueso de partícula (azul) y modo fino de partícula (rojo), con sus respectivas líneas de tendencia	53
Figura 16	Concentración de CH ₃ SO ₃ ⁻ (a) año 2007 y (b) año 2008, para partículas con un diámetro menor a 0,41 μm. Se indican también sus respectivas líneas de tendencia	55
Figura 17	Concentración de ss-SO ₄ ⁻² para (a) el año 2007 y (b) el año 2008, distinguiendo entre modo grueso de partícula (rojo), modo fino de partícula (negro) y el total (azul), con sus respectivas líneas de tendencia	55
Figura 18	Concentración de nss-SO ₄ ⁻² para (a) el año 2007 y (b) el año 2008 para partículas con un diámetro menor a 0,41 μm. Se indican también sus respectivas líneas de tendencia.	57
Figura 19	Comparación mensual de nss-SO ₄ ⁻² para los muestreos realizados en la isla rey Jorge, Península Antártica en las campañas realizadas los años 1995, 2007 y 2008, de a) partículas de diámetro > 2 μm y, b) partículas de diámetro < 2 μm	57
Figura 20	Evolución de la razón CH ₃ SO ₃ ⁻ /nss-SO ₄ ⁻² (calculada en eq/m ³) para: a) el año 2007 y, b) el año 2008, con sus respectivas líneas de tendencia	58
Figura 21	Trayectorias inversas correspondientes a las muestras colectadas entre: a) 05-11/02/2007, b) 11-18/02/2007, y c) 10-18/03/2008	63
Figura 22	Trayectorias inversas correspondientes a las muestras colectadas entre: a) 17-24/02/2008, b) 23-28/04/2008, y c) 22-30/03/2007	64
Figura 23	Trayectoria inversa correspondiente a la muestra 2 colectada entre 25-30/01/2007	65
Figura 24	Perfiles de concentración de HCOO ⁻ (rojo) y nss-K ⁺ (negro) para Dp < 2 μm, año 2007	65

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1	Fecha, caudal, volumen calculado, temperatura, presión y volumen corregido para el año 2007.	31
Cuadro 2	Fecha, caudal, volumen calculado, temperatura, presión y volumen corregido para el año 2008.	32
Cuadro 3	Gravimetría total (suma de todas las etapas masadas individualmente) para las muestras recolectadas el año 2007	33
Cuadro 4	Gravimetría total (suma de todas las etapas masadas individualmente) para las muestras recolectadas el año 2008	33
Cuadro 5	Condiciones instrumentales de trabajo	34
Cuadro 6	Parámetros operacionales del instrumento	35
Cuadro 7	Controles de calidad utilizados y sus correspondientes criterios de aceptabilidad.	36
Cuadro 8	Curva de calibración utilizada a partir de una solución estándar de 100 mg/L de concentración, para la cuantificación de los analitos	36
Cuadro 9	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación obtenidos en el análisis de los cationes de los blancos reactivos.	37
Cuadro 10	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación obtenidos en el análisis de los aniones de los blancos reactivos.	38
Cuadro 11	Limite de detección (LD) límite de cuantificación para los cationes determinados, utilizando MSA 20 mM como eluente.	38
Cuadro 12	Limite de detección (LD) límite de cuantificación para los aniones determinados, utilizando KOH 30 mM como eluente.	38
Cuadro 13	Repetibilidad del método estimada para los cationes analizados.	39
Cuadro 14	Repetibilidad del método estimada para los aniones analizados.	39
Cuadro 15	Elementos de referencia utilizados para el cálculo del factor de enriquecimiento.	41
Cuadro 16	Rango de concentraciones de cationes, concentraciones promedio y su coeficiente de variación para los años 2007 y 2008	43
Cuadro 17	Rango de concentraciones de aniones, concentraciones promedio y su coeficiente de variación para los años 2007 y 2008	43

Cuadro 18	Porcentajes en masa de las concentraciones de Na ⁺ y Cl ⁻ con respecto al material particulado total, a las partículas de diámetro (D _P) mayor a 2 μm y a las partículas de diámetro menor a 2 μm, para los años de estudio	44
Cuadro 19	Porcentajes de las concentraciones de CH ₃ SO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁻² con respecto al material particulado total, a las partículas de diámetro mayor a 2 μm y a las partículas de diámetro menor a 2 μm, para los años de estudio	45
Cuadro 20	Concentraciones promedio mensuales de material particulado MP3 para muestreos realizados en la isla rey Jorge, Península Antártica en distintas campañas, y sus correspondientes variables meteorológicas	46
Cuadro 21	Rango de concentración del nss-SO ₄ ⁻² concentración promedio y su coeficiente de variación calculados utilizando el Mg ⁺² como referencia, para los años 2007 y 2008.	56
Cuadro 22	Análisis de Componentes Principales, año 2007, para un total de 13 variables y 96 observaciones.	61
Cuadro 23	Análisis de Componentes Principales, año 2008, para un total de 13 variables y 78 observaciones.	61

RESÚMEN

AEROSOLES ANTÁRTICOS FINOS TROPOSFÉRICOS: “COMPOSICIÓN IÓNICA Y SU VINCULACIÓN CON LA EXTENSIÓN DE HIELO MARINO”

La composición de los aerosoles atmosféricos de un sitio dado está determinada por la mezcla de emisiones de diferentes orígenes y fuentes producida por la dinámica atmosférica. La Antártica es un área única sobre la Tierra, separada de los continentes vecinos por el océano del sur y el vórtice ciclónico circumpolar, pero no por ello aislada. Por esta razón adquiere mucha importancia determinar cuanto afecta la intervención humana a la región Antártica, en este estudio, a través de la composición iónica de los aerosoles atmosféricos y sus ciclos atmosféricos; estas variables permiten obtener información sobre sus fuentes, ciclos y niveles de concentración base en la atmósfera.

El propósito de este trabajo es contribuir al conocimiento del aerosol atmosférico de la isla Rey Jorge, península Antártica, así como a la evaluación del potencial efecto de algunas de las especies químicas estudiadas sobre la extensión de hielo marino, ya sea para evaluar el efecto de la extensión de hielo marino en la producción de ciertas especies, por ejemplo ácido metanosulfónico / sulfato no marino (MSA/nss-SO₄⁻), o en el transporte de otras como Cl⁻ y Na⁺ cuando el aumento de la extensión de hielo disminuya la producción de aerosol marino.

Se colectaron 16 muestras de material particulado con diámetro aerodinámico $\leq 3\mu\text{m}$ (MP3) fraccionado en el año 2007 (Expedición Antártica Chilena XLIII). En 2008 (Expedición Antártica Chilena XLIV), se colectaron 13 muestras. Se utilizó un impactador de cascada Andersen de 5 etapas y un filtro final (diámetros de corte: 2,84, 2,08, 1,40, 0,80, 0,41 y $< 0,41\ \mu\text{m}$). Los iones cuantificados son: 8 aniones (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, CH₃SO₃⁻, HCOO⁻) y 5 cationes (Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, NH₄⁺), usando un cromatógrafo iónico.

Las concentraciones totales de MP3 variaron entre 12,57-3,87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2007) y entre 18,54 -2,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008), con Na⁺ y Cl⁻ como iones predominantes en el rango de partícula $> 2,08$

μm . El metanosulfonato (CH_3SO_3^-) y el sulfato no marino (nss-SO_4^{-2}) fueron cuantificables generalmente en el rango de partículas $< 0,80 \mu\text{m}$. Se observó una disminución de las concentraciones con el avance del período de muestreo de Na^+ y Cl^- durante los períodos de muestreo lo que indicaría, en primera instancia, un aumento en la extensión de hielo marino con el avance del invierno afectando la producción de aerosoles. Para el CH_3SO_3^- y el nss-SO_4^{-2} , se observa la misma tendencia anterior, aunque no fue posible establecer si la disminución de sus concentraciones está directamente relacionada a la extensión de hielo en sí, o más bien a la relación entre la variación de la temperatura del mar y la actividad biológica del fitoplancton.

La utilización de variadas herramientas estadísticas para determinar origen y fuente permitió establecer que los iones Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , K^+ y Ca^{+2} son de origen natural. Los tres primeros iones tienen como fuente el océano. Los cationes Ca^{+2} y K^+ presentan además del océano un componente relacionado a una segunda fuente, probablemente, las rocas orniogénicas. El ión nss-SO_4^{-2} puede ser asociado a ambos orígenes: natural y antrópico. Desafortunadamente no existe forma de diferenciar el aporte cuantitativo individual de cada nss-SO_4^{-2} . Finalmente el anión formiato (HCOO^-) evidenciaría el transporte de largo alcance de material particulado producido en incendios forestales ocurridos en el sur de Chile (28-30/01/2007).

Las proyecciones del presente trabajo se extienden a dos aspectos fundamentalmente: establecer una relación entre las condiciones atmosféricas y la actividad biológica del fitoplancton, y extender el estudio de los aerosoles al estudio de la paleoclimatología, en particular en testigos de hielo.

SUMMARY

FINE TROPOSPHERIC ANTÁRTIC AEROSOLS: “IONIC COMPOSITION AND ITS RELATIONSHIP TO THE EXTENT OF SEA ICE”

The composition of the atmospheric aerosols of a given site is determined by the mixture of emissions from different origins and sources produced by atmospheric dynamics. Antarctica is a unique area on Earth, separated from the neighbouring continents by the south ocean and the circumpolar cyclonal vortex, but not isolated. For this reason becomes very important to determine how the human intrusion affects the Antarctic region, in this study, through the ionic composition of atmospheric aerosols and atmospheric cycles; those variables provides information about their sources, cycles and base concentration levels in the atmosphere.

The aim of this work is to contribute to the knowledge of the atmospheric aerosol of the King Jorge island, Antarctic peninsula, as well as to evaluate the potential effect of some of the studied chemical species on the sea ice extension, or to evaluate the effect of the sea ice extension in the production of certain species, for instance MSA/nssSO₄⁻, or in the transport of others like Cl⁻ and Na⁺ when the sea ice increases diminishing the production of the marine aerosol.

Sixteen samples of fractionated particulate matter with aerodynamic diameter $\leq 3\mu\text{m}$ (MP3) were collected in 2007 (XLIII Chilean Antarctic Expeditions). In 2008 (XLIV Chilean Antarctic Expeditions), 13 samples were collected. A Andersen cascade impactor of 5 stages and a back-up filter was used (cut diameters: 2.84; 2.08; 1.40; 0.80; 0.41 and $< 0.41\mu\text{m}$). The quantification of 8 anions: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, CH₃SO₃⁻, HCOO⁻, and 5 cations: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, NH₄⁺ was done, using a Ionic Chromatograph.

The total concentrations of MP3 ranged from 12.57 to 3.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2007) and from 18.54 to 2.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008). Na⁺ and Cl⁻ show the greater concentrations in the range of particle $> 2.08\mu\text{m}$. Methane sulphonate (CH₃SO₃⁻) and non sea sulphate (nss-SO₄⁻²) were generally quantifiable in the particle range $< 0.80\mu\text{m}$. A decrease of the concentrations along the

sampling period of Na^+ and Cl^- was observed probably indicating, in a first approach, an increase of the sea ice extension with the advance of the winter affecting the production of aerosols. For the CH_3SO_3^- and nss-SO_4^{2-} , the same tendency was observed, although it was not possible to establish if the decreasing of their concentrations were directly related to the sea ice extension himself, or rather the relationship between the variation of the sea temperature and the biological activity of the phytoplankton.

The use of different statistical tools to determine origin and sources allowed establishing that ions Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , K^+ y Ca^{+2} are of natural origin. The first three ions have the ocean as source. The cations Ca^{+2} y K^+ presents besides ocean a component related to a second source, probably, the ornithogenic rocks. The nss-SO_4^{2-} can be associated with two origins: natural and anthropogenic. Unfortunately there is no way to distinguish the individual quantitative contribution of each nss-SO_4^{2-} . Finally the anion HCOO^- evidence long range transport of particulate matter produced by fires in forest of southern Chile (28-30/01/2007).

The projections of this work cover two keys areas: establishing a relation between the atmospheric conditions and the biological activity of the phytoplankton, and extend the study of aerosols to the study of paleoclimatology, particularly in ice cores.

1. INTRODUCCIÓN

La Antártica es un área única sobre la Tierra separada de los continentes vecinos por el océano del sur y por el vórtice ciclónico circumpolar, es un sitio ideal para el estudio de los aerosoles y con ello del impacto de la intervención humana, debido básicamente a que las concentraciones encontradas son extremadamente bajas (del orden de los $\mu\text{g/L}$), cercanas a los límites de detección de la instrumentación analítica.

Los aerosoles atmosféricos están definidos como suspensiones relativamente estables de partículas sólidas o líquidas en la atmósfera. Se emiten como resultado de procesos naturales y antropogénicos, donde se mezclan, reaccionan con otros constituyentes atmosféricos, son transportados y finalmente removidos por deposición húmeda y/o seca. Varían ampliamente en composición química, tamaño, forma, homogeneidad y concentración, según el sitio de estudio. Su análisis químico es clave para evaluar efectos adversos en salud, estimar sus orígenes y fuentes y analizar tendencias, mecanismos y cinética de las sustancias químicas en el aire. Además, son muy importantes porque influyen en el clima vía la formación de nubes, actuando como núcleos de condensación de nubes (CCN, por sus siglas en inglés), la visibilidad y la química atmosférica.

El aerosol marino primario, emitido directamente por su fuente y marcado por Na^+ , Cl^- y Mg^{+2} , constituye la principal fuente de aerosoles en las áreas costeras antárticas, a diferencia del aerosol secundario marcado por CH_3SO_3^- y SO_4^{-2} , que se forma en la atmósfera por procesos químicos producidos en ella.

Las partículas de sal marina producidas por el rompimiento de burbujas y por la interrupción de las crestas de las olas proporcionan por lejos el mayor flujo de partículas de aerosol primario en la atmósfera marina (Wagenbach, et al., 1998a). El interés en estas partículas se debe a su potencial contribución al forzamiento radiativo indirecto (Latham y Smith, 1990), así como debido a su rol en una serie de procesos químicos heterogéneos producidos en la atmósfera y responsables de los grandes flujos de HCl y HBr (McInnes et al., 1994; Mozurkevich, 1995), pero también de halógeno reactivo (Vogt et al., 1996).

En los sitios costeros, el mar es la principal fuente natural de SO_4^{-2} , el que se inyecta a la atmósfera en forma de aerosol. También una fracción de SO_4^{-2} natural puede provenir de la transformación en la atmósfera del dimetilsulfuro (DMS) producido por el fitoplancton marino y de la actividad volcánica. Otra fuente de SO_4^{-2} es la transformación en la atmósfera de gases antropogénicos, como el SO_2 , que posteriormente se oxidan a SO_4^{-2} (Liss et al., 1997; Lelieveld et al., 1997; Dixon et al., 2005).

Puesto que el SO_4^{-2} posee distintas fuentes de emisión, es preciso distinguir entre el sulfato marino y el llamado sulfato no marino o nss- SO_4^{-2} (non sea salt sulfate) lo que posibilita separar el aporte de los aerosoles marinos del producido por alguna otra fuente, como por ejemplo, la actividad biogénica marina, las erupciones volcánicas o la actividad antropogénica (Udisti et al., 1998b; Aristarain et al., 2004). En contraste al SO_4^{-2} , la única fuente atmosférica de MSA es la oxidación de DMS. Así, el MSA puede ser un útil trazador para diferenciar al sulfato en términos de fuentes marinas biogénicas y no biogénicas.

Las interacciones entre el clima y la velocidad de emisión de DMS son complejas y necesitan ser mejor documentadas. Hay, por lo tanto, una necesidad urgente de establecer series de datos a lo largo del tiempo en distintos sitios y, en este sentido, las regiones costeras antárticas ofrecen la posibilidad de investigar la variabilidad de las emisiones biogénicas marinas en distintos sectores de las altas latitudes del océano del sur (Minikin et al., 1998).

Estudios pioneros de MSA y nss- SO_4^{-2} en la capa límite marina mostraron que tanto el MSA como el nss- SO_4^{-2} existen principalmente en aerosoles submicrométricos (rango de tamaño $< 1,5 \mu\text{m}$) (Saltzman et al., 1983). Así, dadas la similitud de las características de transporte y deposición de MSA y nss- SO_4^{-2} , parece legítimo usar la razón de las concentraciones $\text{MSA}/\text{nss-}\text{SO}_4^{-2}$ para diferenciar las emisiones marinas biogénicas de otras fuentes de azufre (Saltzman et al., 1986).

La utilización de la razón $\text{MSA}/\text{nss-}\text{SO}_4^{-2}$ para correlacionar la actividad biogénica marina con la extensión de hielo marino, ha tenido hasta ahora diversos resultados, los que varían según el lugar de la Antártica en que se lleve a cabo el estudio y el período de tiempo que se esté analizando (Pasteur et al., 1995; Mulvaney et al., 1992).

Para los científicos que estudian el pasado climático, los testigos de hielo de las regiones polares ofrecen un potencial excepcional para incrementar este conocimiento. Ellos han ya proporcionado resultados detallados de los cambios en el clima y lo han relacionado con los cambios en las concentraciones de los gases de efecto invernadero. Por ejemplo, diferentes compuestos químicos se ven influenciados claramente por la actividad volcánica, la extensión del hielo marino, los patrones de circulación atmosférica, la productividad biológica marina y la capacidad de oxidación atmosférica (Wolf et al., 1998). No obstante, nuestra habilidad para extraer tal información de los testigos de hielo está severamente limitada por las dificultades para establecer la influencia de los cambios en la fuerza de las fuentes, la eficiencia del transporte, y la eficiencia de la depositación (Bales y Wolf, 1995).

El propósito de este trabajo es contribuir al conocimiento del aerosol atmosférico de la isla Rey Jorge, península Antártica, así como a la evaluación del potencial efecto de algunas de las especies químicas estudiadas sobre la extensión de hielo marino, ya sea, para evaluar el efecto de la extensión de hielo marino en la producción de ciertas especies, por ejemplo MSA y SO_4^- , o el transporte de otras como Cl^- y Na^+ al disminuir la extensión de mar abierto para generar el aerosol marino.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Aerosoles y cambio climático

El sistema climático de la tierra, en el cual los aerosoles han sido reconocidos como un componente clave, es altamente dinámico, complejo y una consecuencia de las interacciones entre sus subcomponentes (Andrae, 1995; Prospero et al., 2002; Seinfeld et al., 2004). Los aerosoles atmosféricos están definidos como suspensiones relativamente estables de partículas sólidas o líquidas en la atmósfera. Podemos distinguir dos grupos: los primarios, que tienen una fuente directa y los secundarios que son el resultado de transformaciones químicas en la atmósfera (Curtis, 2006).

El clima de la tierra está fuertemente influenciado por la manera en la cual la radiación solar se absorbe y se refleja en la atmósfera. Los cambios en el contenido de aerosoles de la atmósfera afectan el balance radiativo del sistema climático (Myhre et al., 1998) de forma directa e indirecta (Berg et al., 1998).

El efecto directo de los aerosoles involucra la dispersión y absorción de la radiación solar de acuerdo a las propiedades radiativas de las partículas de aerosol, las cuales están determinadas fundamentalmente por el tamaño de la partícula, su forma y composición. El efecto indirecto se refiere a la posible modificación de las propiedades de las nubes, a través de la alteración de las propiedades fisicoquímicas de los núcleos de condensación de nubes.

La cuestión de si los aerosoles calientan o enfrían el planeta depende de su composición química (Satheesh y Moorthy, 2005). Cuando el efecto neto de los aerosoles es enfriamiento, ellos parcialmente disminuyen el efecto invernadero, mientras que si el efecto neto es calentamiento, ellos complementan el efecto invernadero (IPCC, 2001).

2.2 Formación de los aerosoles

Entre las principales fuentes productoras de aerosoles primarios se encuentran los desiertos y los océanos. Además, las partículas originadas por la erosión del suelo son usualmente aerosoles minerales (Tegen et al., 2004).

El transporte de larga distancia de partículas de suelo producido por la combinación de corrientes convectivas y los sistemas de circulación general hace de esas partículas un constituyente significativo en lugares alejados de las fuentes (Arimoto et al., 2001; Ginoux et al., 2004), como es el caso el continente antártico.

La sal marina presenta la mayor velocidad de producción de aerosoles naturales, estimada entre 1000-10000 Tg por año (Winter y Chylek, 1997). La fuente de los aerosoles marinos es obviamente el mar, pero muchos de los primeros investigadores no se preocuparon de su mecanismo de producción. Stuhlman (1932) informó que la explosión de las burbujas en agua destilada producía inyecciones de agua las cuales se rompían en pequeñas gotas. Posteriormente, Kohler (1936, 1941) propuso que la formación de un “aerosol” en las crestas de las olas por fuentes vientos era la responsable de las partículas de sal marina. El estudio de fotografía de alta velocidad de explosiones de burbujas de Kientzler et al. (1954) confirmó el mecanismo de inyección de gotas a partir de burbujas rompiéndose propuesto por Stuhlman.

Diversas investigaciones han revelado que la concentración de sal marina sobre el océano es una función de la velocidad del viento (Parameswaran et al., 1995; Moorthy y Satheesh, 2000; Vinoj y Satheesh, 2003; Satheesh, y Moorthy, 2005).

Un proceso de gran importancia en la producción de aerosoles secundarios es la conversión gas a partícula de gases de azufre reducidos a aerosoles ácidos. Este es un proceso importante debido a la posible eficiente interacción de tales aerosoles en el rango de tamaño submicrónico ($<1,5 \mu\text{m}$) con la radiación solar incidente y su efecto sobre el albedo de las nubes (Charlson et al., 1987).

La conversión gas a partícula puede ocurrir por nucleación homogénea y heterogénea. La nucleación heterogénea se refiere al crecimiento de un núcleo preexistente, el cual sirve

como un receptor de productos gaseosos condensables. Puede ocurrir con una saturación menor de los gases involucrados. La condensación ocurre preferencialmente sobre aquellas partículas con la mayor área superficial; para muchos aerosoles eso corresponde al rango de tamaño de 0,1-1 μm . La nucleación homogénea forma nuevas partículas (de tamaño menor a 0,1 μm). También es un proceso de condensación. No obstante, para producir nuevas partículas, se requiere una elevada supersaturación. Si dos o más especies condensables están presentes (nucleación homogénea heteronuclear), la barrera de nucleación, expresada como % de saturación, $>300\%$ para las gotas de agua, es mucho mayor (Hegg, et al., 1991).

2.2.1 Distribución diferencial de masa

Hay varias propiedades de las partículas que son importantes para su rol en los procesos atmosféricos. Ellas incluyen, además de la concentración, su masa, tamaño, composición química y propiedades aerodinámicas y ópticas. De esas, el tamaño es la más importante, debido a que está relacionada no sólo a la fuente de las partículas, sino también a sus efectos sobre la salud, la visibilidad y el clima (atmósfera superior). Por ello, el conocimiento de la distribución de diferencial de masa (o simplemente distribución de masa) y la composición química en función del tamaño, son esenciales para determinar las propiedades, comportamiento, procesos atmosféricos, efectos y destino de las partículas aerosol (Salma et al., 2002).

Las partículas atmosféricas pueden estar asociadas a una forma esférica o a formas muy irregulares de modo que hablar de radio o diámetro geométrico no tiene mucho sentido. En la práctica, el tamaño de las partículas irregularmente formadas se expresa en términos de algunos tipos de diámetros efectivos o diámetros equivalentes que dependen de las propiedades físicas más que de las propiedades geométricas.

Hay distintos tipos de diámetros efectivos. Uno de los más comúnmente usados es el diámetro aerodinámico, definido como el diámetro de una esfera de densidad unitaria (1 g/cm^3) que tiene la misma velocidad de caída terminal en el aire que la partícula en consideración.

2.2.1.1 Aerosol marino

El Na^+ muestra típicamente dos modos en la distribución de masa versus tamaño de partícula: el modo centrado entre 1-2 μm , y el centrado entre 5-8 μm (Teinilä et al., 2003). Por otro lado, Kerminen et al., (2000) describe la distribución de masa de la sal marina como la suma de dos modos log-normales con el modo superior más variable, con un peak ubicado entre 2-10 μm . El menor está centrado usualmente entre 0,5-1,0 μm y es frecuentemente más pronunciado cuando las concentraciones totales de sal marina son bajas. Otros autores afirman que la distribución de tamaño de la sal marina muestra un solo peak en el rango de partículas gruesas (Quinn et al., 2000; Sellegri et al., 2001).

2.2.1.2 Aerosol SO_4^{-2}

Winkel (1975) encontró que las partículas más pequeñas que 0,1 μm de radio consisten principalmente en compuestos azufrados. En aire limpio sobre el océano y en locaciones continentales remotas, esas partículas muestran pronunciadas variaciones diarias en concentración (Bashurova et al., 1992). Esto indica producción mediante fotooxidación, probablemente de SO_2 a SO_4^{-2} . En la troposfera, la oxidación podría ocurrir con radicales tales como $\cdot\text{OH}$ o $\text{HO}_2\cdot$ (Warneck, 1988).

Las partículas de sulfato están concentradas en el rango de 0,1 a 1 μm de radio (Mehlmann, 1986). Tales partículas no pueden originarse directamente a partir de conversión gas a partícula homogénea debido a que ésta produce partículas de tamaño menores a 0,1 μm de radio. Charlson et al., (1987) sugiere que cerca del 50% del SO_4^{-2} se produce (producción natural) a partir de DMS en una conversión gas a partícula heterogénea. De lo anterior, se puede concluir que el 50% remanente de las partículas de SO_4^{-2} se encuentra por debajo de 0,1 μm de radio. No obstante, debido a su gran movilidad mecánica, esas partículas tienen un tiempo de residencia atmosférico de menos de 1 día en la troposfera, durante el cual coagulan generando partículas en el rango de 0.1 a 1 μm de radio (Jaenicke, 1988).

2.3 Composición Química

El aerosol marino primario, marcado por Na^+ , Cl^- y Mg^{+2} , constituye la principal fuente de aerosoles en las áreas costeras antárticas (Morganti et al., 2007).

Por otro lado, la productividad oceánica de fitoplancton se puede reconstruir con el MSA y el SO_4^{2-} . Estos compuestos de azufre se originan principalmente en áreas oceánicas remotas a partir de la oxidación del DMS, un compuesto gaseoso producido por la actividad metabólica del fitoplancton. El DMS juega un rol destacado en el control del cambio climático, vía feedback positivo a través de la formación de CCN (Morganti et al., 2007).

2.3.1 Sal marina

La composición del agua de mar es considerablemente constante, especialmente la razón de los principales iones, aunque muchos constituyentes menores varían con la profundidad y la localización (Bowen, 1979). Los iones principales forman básicamente: NaCl, KCl, CaSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Jaenicke, 1993).

Los aerosoles marinos son la principal fuente de Na^+ y Cl^- en la atmósfera (Pacheco et al., 2005) de sitios costeros.

2.3.2 Sulfato

La presencia de sulfato en la tropósfera global debe a una combinación de fuentes las cuales incluyen sulfato proveniente de transporte de largo alcance de SO_2 antropogénico, de la sal marina, del fitoplancton marino vía DMS el que representa la fuente natural principal en una atmósfera marina remota, así como en una escala global (Bates et al., 1992a; Spiro et al., 1992), además de inyecciones indeterminadas de emisiones volcánicas, quema de biomasa y de la biósfera (Read et al., 2008).

2.3.3 Acido metanosulfónico, MSA

El dimetilsulfopropionato (DMSP) es un compuesto de azufre orgánico producido por el fitoplancton marino, aunque sólo ciertas especies son productores significativos (Keller et al., 1989). DMSP se transforma enzimáticamente a DMS, el cual se libera desde la superficie del océano en concentraciones que son lo suficientemente altas como para mantener un flujo neto a la atmósfera (Gabric et al., 2003), estimado en unos $0,75 \pm 0,3 \text{ Tmol año}^{-1}$ (Kettle y Andreae, 2000). Recientes avances sugieren que más que una función taxonómica del alga o de un stock permanente, la concentración de DMS en la superficie del océano está controlada

por la dinámica de la cadena trófica pelágica marina (Leck et al., 1990; Levasseur et al., 1996; Simo, 2001). Una vez en la atmósfera, el DMS se oxida a la forma de nss-SO_4^{-2} y/o MSA.

Así como el SO_2 se oxida rápidamente y se deposita vía seca o húmeda, su impacto sobre la carga de azufre es mayormente regional que global; por lo tanto, el DMS, dominado principalmente por pequeñas inyecciones biogénicas (Liss et al., 1997), es la principal fuente de compuestos de azufre oxidados en las altas latitudes (sobre los 60°) lejos de las fuentes continentales de SO_2 (Gondwe et al., 2003).

Las vías de oxidación del DMS son muchas, siendo variados también los productos obtenidos. Diversos estudios han demostrado que durante el día, en atmósferas marinas de latitudes bajas, el radical $\cdot\text{OH}$ es el principal agente oxidante del DMS, mientras que de noche es oxidado fundamentalmente por el radical $\text{NO}_3\cdot$ (Bardouki et al., 2003). En el pasado se puso especial atención en la reacción de DMS con el radical $\cdot\text{OH}$ como la ruta primaria de oxidación para estas especies (Berresheim et al., 1998; Jourdain y Legrand, 2001; Legrand et al., 2001), particularmente con respecto a la producción de dimetilsulfóxido (DMSO). El DMSO se puede oxidar para producir tanto MSA como nss-SO_4^{-2} y son esos productos oxidados los que se encuentran, tanto en los testigos de hielo como en los aerosoles y se utilizan como indicadores del origen de las masas de aire.

También se ha comprobado que bajo condiciones específicas de temperatura, humedad y luminosidad, los radicales $\text{BrO}\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$ resultan ser agentes oxidantes importantes del DMS. La razón MSA/nss-SO_4^{-2} puede proporcionar mucha información acerca de las vías de oxidación del DMS, aunque la interpretación de los datos debe ser cuidadosa debido a las múltiples fuentes del nss-SO_4^{-2} .

La reacción de DMS con $\cdot\text{OH}$ procede por dos vías independientes (Hynes et al., 1986):



$$k_1 (265 \text{ K}) = 4,50 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



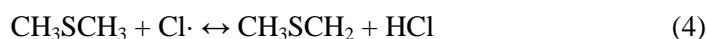
$$k_2 (265 \text{ K}) = 4,50 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La adición lleva a $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$ o DMSO y subsecuentemente a una mayor producción de MSA versus la de nss-SO_4^{-2} , comparada con la abstracción. La vía de abstracción está favorecida a mayores temperaturas (a 298°K y 1 atmósfera de presión, el 80% de la reacción procede vía abstracción), mientras que la vía de adición lo hace a menores temperaturas (Seinfeld y Pandis, 2006). Berresheim et al., (1995) afirma que por debajo de los 285°K la vía de oxidación predominante sería la de adición. A temperaturas superiores, los mecanismos de abstracción y adición se desarrollan en una razón de 1:1 (Stickel et al., 1993) y por sobre los 298°K , la vía de abstracción sería la predominante.

Entre las reacciones más estudiadas de oxidación de DMS en la atmósfera, están aquellas que se realizan en fase gaseosa con radicales $\text{NO}_3\cdot$ (3), $\text{Cl}\cdot$ (4) y $\text{BrO}\cdot$ (5) (Vega, 2008), como se muestra a continuación:



$$k_3 = 1,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_4 (298 \text{ K}) = 3,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_1 (298 \text{ K}) = 2,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La vía de formación del MSA, considerando una oxidación a través del radical $\cdot\text{OH}$ se observa en la figura 1.

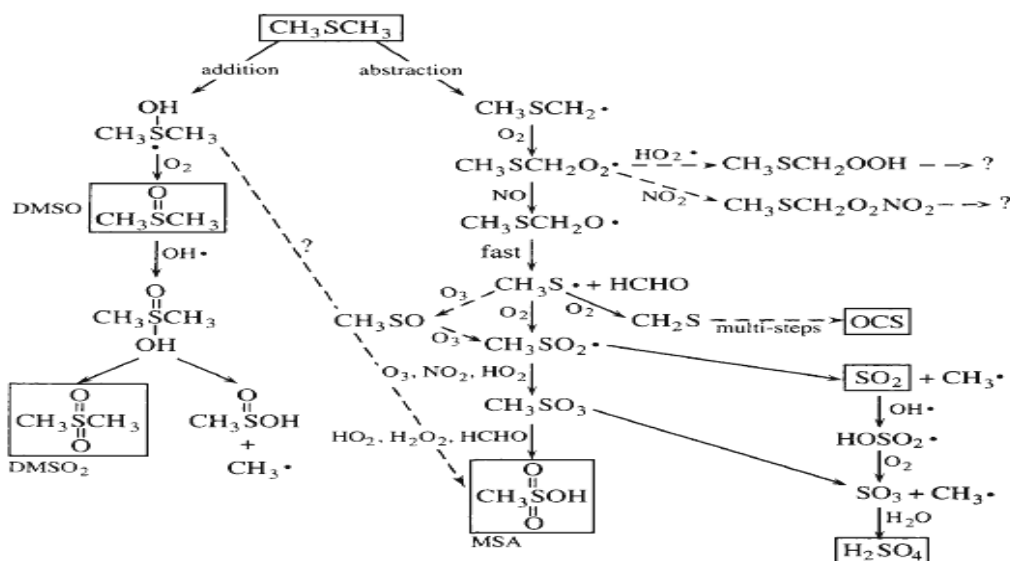


Figura 1.- Vía de formación del MSA (Seinfeld y Pandis, 2006, 269p)

Distintas fuentes naturales contribuyen al sulfato en la atmósfera, además de las emisiones antropogénicas de SO₂ (Legrand y Pasteur, 1998). En contraste, la única fuente atmosférica para el MSA es la oxidación de DMS. Así, el MSA es un trazador útil para diferenciar el sulfato natural en términos de fuentes marinas biogénicas y no biogénicas (Legrand y Pasteur, 1998).

Estudios atmosféricos realizados en la capa límite marina del hemisferio sur (Berresheim, 1987; Pszenny et al., 1989; Davison et al., 1996) revelaron que la razón (R) $\text{MSA}^-/\text{nss-SO}_4^{-2}$ exhibe altos valores a altas latitudes comparados con valores previamente informados para latitudes medianas y bajas por Saltzman et al. (1983). Un estudio detallado de la razón $\text{MSA}^-/\text{nss-SO}_4^{-2}$ en la capa límite marina como función de la latitud muestra una relación inversa entre la temperatura del sitio y el valor de R (Bates et al., 1992b). Este hallazgo abre la posibilidad de usar la razón como trazador de la latitud de las regiones marinas, influenciando al MSA y al nss-SO_4^{-2} en un sitio dado (Legrand et al., 1992). No obstante, el estudio de las variaciones estacionales de la razón en aerosoles colectados en Cape Grim (40° S, Tasmania (Ayers et al., 1991)) muestra que un máximo de R ocurre en el verano, sugiriendo que la relación entre la razón y la temperatura del sitio no es una relación directa, y que otros factores importantes probablemente controlan los valores de R en áreas marinas (Legrand y Pasteur, 1998).

2.3.4 Nitrato

Es uno de los contaminantes más importantes en las áreas polares (Kerminen et al., 2000). Entre las fuentes probables de nitrato en la atmósfera antártica podemos mencionar la sedimentación del nitrato contenido en las PSC (polar stratospheric cloud o nubes estratosféricas polares) (Legrand y Kirchner, 1988), el intercambio de las masas de aire estratosférico y las áreas remotas continentales (Wagenbach et al., 1998b).

2.3.5 Formiato

Existen diversas fuentes de ácidos carboxílicos, entre las que destacan la emisión directa por parte de la vegetación, la oxidación de hidrocarburos generados por la actividad biológica en regiones marinas o continentales y la quema de biomasa, entre otras (Vega,

2008). En las zonas polares resulta difícil verificar cual o cuales de estas fuentes generan las emisiones de formiato a la atmósfera (Legrand y De Angelis, 1995).

2.3.6 Amonio

Más allá del carbonato de calcio sobre los continentes y la sal marina sobre los océanos, el amonio representa la base más abundante presente en la atmósfera y es, por lo tanto, una especie clave que controla la acidez en la atmósfera. El amonio proviene principalmente de la combustión, la descomposición bacteriana de las plantas y la descomposición bacteriana del excremento (Legrand et al., 1998). Además, el océano podría ser una fuente neta de amonio (Quinn et al., 1990), aunque hay grandes incertezas en la estimación de la carga de amonio marino (Sutton et al., 1994).

2.4 Determinación de origen y fuente.

Para determinar el origen y las fuentes de los aerosoles atmosféricos, el sólo conocimiento de las concentraciones iónicas presentes es insuficiente. Para ello se adicionan distintos criterios. En este trabajo se utilizaron, los factores de enriquecimiento para determinar origen y el análisis de componentes principales y las trayectorias inversas para determinar las fuentes probables de los aerosoles.

2.4.1 Factor de enriquecimiento.

El factor de enriquecimiento (FE) se usa ampliamente para identificar orígenes de iones y de elementos (Guor-Cheng et al., 2006) en los aerosoles.

El FE compara la concentración de un elemento relativa a la concentración de un elemento de referencia (usualmente Fe o Al en el caso de la corteza y Na o Mg^{+2} , en el caso del mar) en la muestra, con la misma razón elemental en un ambiente dado.

2.4.2 Análisis de componentes principales

Para la determinación de las fuentes (y/o procesos productores) de los aerosoles, se utiliza una herramienta estadística llamada Análisis de Componentes Principales, ACP (PCA, según

sus siglas en inglés). ACP, es un tipo de análisis multivariado que se usa comúnmente en estudios ambientales para determinar el aporte de las distintas fuentes (Mishra et al., 2004). La extensión de las correlaciones entre los componentes principales y las variables originales se puede usar para asignar una fuente a cada componente principal.

2.4.3 Trayectorias Inversas

La interpretación de las mediciones de gases y aerosoles atmosféricos requiere del conocimiento del origen y transporte de las masas de aire (Kottmeier, 1998). Ciertos aerosoles y gases se pueden asociar a fuentes específicas, por ejemplo, el NaCl con el océano. Pero en otros casos, como por ejemplo el NO_3^- proveniente de fuentes continentales, no se pueden asociar tan fácilmente debido a que el continente antártico está cubierto casi completamente de hielo. Como en el caso anterior, muchas vías de transporte y los procesos fisicoquímicos desarrollados durante este transporte son desconocidos.

El análisis químico de los aerosoles no puede explicar por sí solo la fuente de un determinado ión. Volviendo al caso del NO_3^- , este también se produce debido a la fotooxidación de los NO_x los cuales son fundamentalmente emitidos durante la combustión de combustibles fósiles (Pacheco et al., 2005), por lo cual, discriminar basándose exclusivamente en la composición química es muy difícil. Además, los datos meteorológicos de un sitio específico (particularmente la dirección y velocidad de los vientos) también son insuficientes cuando se intenta determinar la fuente de los aerosoles. Es por esto que se busca complementar el análisis químico realizado y los datos meteorológicos con una herramienta netamente computacional como son las trayectorias inversas.

2.5 Extensión de hielo marino

Varios estudios se han enfocado en encontrar una relación confiable entre los registros de MSA a partir de los testigos de hielo árticos y antárticos y los cambios en la extensión de hielo. Se encontraron correlaciones positivas en testigos de hielo extraídos en la costa Antártica (Welch et al., 1993; Curran et al., 2003). En cambio, se encontraron correlaciones negativas en estratigrafías de testigos de hielo en la península antártica (Pasteur et al., 1995). Ambas correlaciones, positiva y negativa, se encontraron en los alrededores de la Antártica oeste (Abram et al., (2007).

La conexión entre el hielo marino y la productividad biogénica se piensa que ocurre a través de tres mecanismos principales:

1.- el derretimiento del hielo marino en el verano descarga una gran cantidad de micronutrientes depositados sobre la superficie del hielo marino por arrastre atmosférico los que se concentran en los primeros 30 m del océano, especialmente el Fe, que alcanza concentraciones tan altas como 2 mM (Sedwick y DiTullio, 1997) y produce el crecimiento del fitoplancton.

2.- una mayor producción de hielo marino que se refleja en menores temperaturas invernales y mayor producción biogénica de DMSP, un precursor de MSA (Becagli et al., 2009). En realidad, las células de las algas se protegen a sí mismas contra la salinidad y las bajas temperaturas a través de la producción intracelular de DMSP, el cual es un osmolito (Vairavamurthy et al., 1985) y un crioprotector (Malin et al., 1992) excretado desde las células cuando la salinidad disminuye debido al derretimiento del hielo marino, y en el agua de mar transformado a DMS volátil que se oxida en la atmósfera, por ejemplo, a MSA.

3.- la cubierta de hielo sobre el mar minimiza el intercambio de gases entre el océano y la atmósfera (Read, et al., 2008), lo cual se traduce en una menor concentración de gases potencialmente condensables y por lo tanto, una menor concentración en los aerosoles.

Dichos mecanismos están de acuerdo con los resultados encontrados por Gabric et al., (2005) de que las especies de azufre precursoras de MSA se producen tanto sobre la zona de hielo marino en la primavera austral como en el hielo derretido. Es por ello que el MSA⁻ se ha propuesto como un indicador de la extensión de hielo marino (Curran et al., 2003; Abram et al., 2007).

2.6 Método Analítico: “Cromatografía Iónica”

La cromatografía de intercambio iónico (o cromatografía iónica) se usa principalmente para la separación de iones y sustancias fácilmente ionizables. Uno de los principales contribuyentes a la retención es la atracción electrostática entre los iones de la fase móvil

(analitos y iones presentes en el eluyente) y los centros iónicos inmovilizados de carga opuesta en la fase estacionaria. Los iones se separan sobre la base de las diferencias en su afinidad relativa con los centros iónicos de la fase estacionaria versus los contraiones de la fase móvil en un sistema de intercambio dinámico, en el cual los iones interactúan con múltiples centros iónicos de la fase estacionaria a medida que pasan a través de la columna.

Se utilizan detectores de conductividad, los cuales tienen una elevada sensibilidad, son universales para las especies cargadas y, como norma general, responden de manera predecible a los cambios de concentración. La única limitación proviene de la elevada concentración de electrolito que se requiere para eluir a la mayoría de los iones analito en un tiempo razonable. Es por eso que el modo de detección más común ha sido la conductividad suprimida, siendo la función del supresor reducir la conductividad basal del eluyente que llega hasta el detector y aumentar la señal de detección de conductividad atribuible al analito (Haddad et al., 2003).

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El análisis de la composición iónica de los aerosoles atmosféricos antárticos y la interpretación de sus concentraciones y distribuciones de masa versus tamaño de partícula, permitiría establecer su relación con la extensión de hielo marino y su influencia sobre el cambio climático.

3.2 Objetivo General:

- ❖ Analizar la composición iónica de los aerosoles atmosféricos antárticos e interpretar los datos con el fin de identificar sus posibles fuentes y efectos asociados.

3.3 Objetivos Específicos:

- ❖ Cuantificar las concentraciones de los aniones F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , $CH_3SO_3^-$ y $HCOO^-$; y los cationes Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} en las muestras colectadas.
- ❖ Obtener las funciones de distribución de masa versus tamaño de partícula para los iones mencionados.
- ❖ Relacionar las concentraciones obtenidas con la extensión de hielo marino y el cambio climático.
- ❖ Detectar la posible influencia del transporte de largo alcance de los aerosoles atmosféricos sobre el continente antártico.

4. MATERIALES Y MÉTODO

4.1 Materiales

- Pinzas de acero inoxidable
- Discos de aluminio de 8 cm de diámetro
- Filtro de acetato de celulosa de 19cm de diámetro
- Cápsulas de poliestireno tipo Petri de 8 y 10 cm de diámetro
- Tijeras de plástico
- Papel filtro de celulosa Whatman 41
- Vasos de teflón
- Botellas de polietileno de alta densidad
- Matraz aforado de 10 mL
- Micropipeta automática

4.2 Reactivos

- Ácido metanosulfónico 1M Fluka puriss p.a., para cromatografía iónica
- Soluciones estándar de Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} de concentración 1000 mg/L Merck.
- NaCH_3SO_3 y NaHCOO Merck p.a.
- Agua MilliQ con conductividad de 18.2 ΩS a 25°C
- Etanol.

4.3 Equipos

- Cromatógrafo iónico Dionex ICS-3000,
- Impactador de cascada Andersen (RAC) de 6 etapas
- Baño ultrasonido Transsonic Digital, Elma
- Balanza analítica semimicro, Precisa 40 SM-200 A
- Cámara de acondicionamiento y masado de filtros, Plabs-Labs INC.
- Placa calefactora, Gerhargt Baan

4.4 Método

4.4.1 Sitio de muestreo

La Isla Rey Jorge está localizada a 130 km al oeste de la Península Antártica (entre los $62^{\circ}07'$ y $62^{\circ}14'30''$ de latitud Sur y entre los $58^{\circ}50'$ y $59^{\circ}00'$ de longitud Oeste). Cubre aproximadamente 1295 km^2 y es la isla más larga de las pertenecientes al Archipiélago Shetland, con una capa de hielo que cubre alrededor del 90% de su superficie (Mishra et al., 2004). El clima es polar-oceánico con una alta influencia de los sistemas ciclónicos que ocurren frecuentemente a nivel del paralelo 60°S y está influenciado por los océanos Pacífico y Atlántico sur así como por la advección de masas de aire cálido provenientes de América del Sur (Leal et al., 2008).

La Isla Rey Jorge generalmente exhibe condiciones relativamente húmedas y cálidas comparadas con las de las estaciones ubicadas al interior del continente (Know and Lee, 2002). Durante el verano el promedio de temperatura es de unos pocos grados sobre 0°C , pero durante el invierno la influencia polar reduce la temperatura del aire a -25°C . La velocidad del viento varía entre $5\text{-}6 \text{ ms}^{-1}$, pero puede aumentar hasta los 30 ms^{-1} o más debido a los ciclones (Leal et al., 2008).

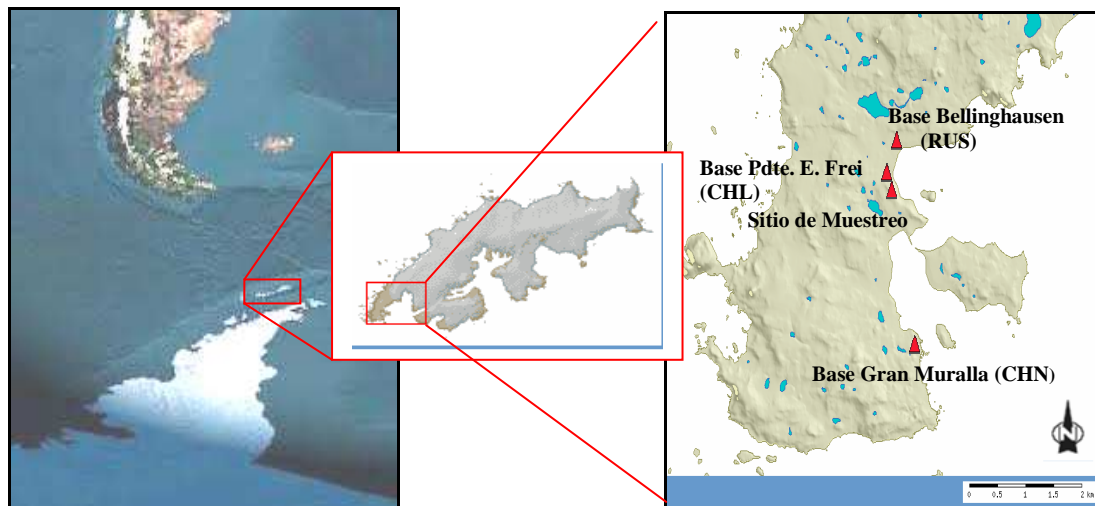


Figura 2.- Ubicación del sitio de muestreo.

Isla Rey Jorge, Península Antártica

4.4.2 Recolección de muestras

Se utilizó un muestreador de tipo inercial o impactador de cascada Andersen (Figura 3). Un impactador funciona bajo el principio de inercia (momentum). Si una corriente de aire cargada de partículas se dirige hacia una superficie donde ocurre un cambio brusco de dirección, las partículas con mayor inercia dejan el fluido e impactan la superficie colectora; las demás partículas permanecen en el fluido hasta que se consigue aumentar su inercia, lo cual se obtiene incrementando la velocidad lineal del fluido (Ortiz et al., 1986).

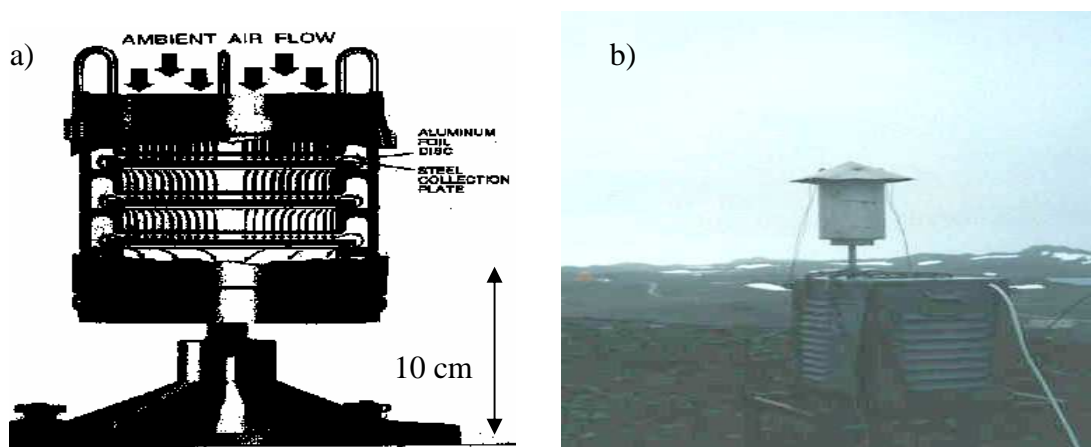


Figura 3.- Impactador de cascada Andersen: a) vista interna e b) impactador en el sitio de muestreo. Dimensiones: 22 x 17 cm.

El impactador Andersen utilizado está constituido por 5 etapas de impactación (discos de aluminio) más un filtro final (acetato de celulosa). Así, el material particulado recolectado ($< 3 \mu\text{m}$) se fracciona en 6 rangos de diámetro aerodinámico de partícula (D_p) (corregido por el factor de Cunningham): 2,84; 2,04; 1,40; 0,80; 0,41 y $< 0,41$ (Ortiz et al., 1986).

El equipo de muestreo se instaló a una altura de 40 metros sobre el nivel del mar. Se colectaron 16 muestras de material particulado MP3 fraccionado en el año 2007 (17/01 al 07/05) y 13 muestras en el año 2008 (17/02 al 24/06) durante las Expediciones Antárticas Chilenas XLIII y XLIV.

El volumen de aire muestreado se calculó a partir del caudal para lo cual fue preciso medir experimentalmente la caída de la presión (ΔP) del sistema. El caudal (Q) se determina con la siguiente ecuación:

$$1) \quad Q \text{ (m}^3\text{/h)} = 0.441 * \Delta P + 0.327 \quad (\text{Ortiz et al., 1986})$$

Los volúmenes se calcularon a partir de los correspondientes caudales y el tiempo total de muestreo; luego se normalizaron a condiciones estándares de presión y temperatura de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$2) \quad V_2 = V_1 * (T_2 P_1 / T_1 P_2)^{1/2}$$

donde,

V_1 = volumen calculado

V_2 = volumen corregido

P_1 = presión barométrica durante la calibración del equipo de muestreo (760 mm de Hg)

P_2 = presión barométrica durante el muestreo

T_1 = temperatura absoluta durante la calibración del equipo de muestreo (298°K)

T_2 = temperatura absoluta durante el muestreo

El cuadro 1 muestra las variables determinadas y calculadas para el período de muestreo del año 2007.

Cuadro 1.- Fecha, caudal, volumen calculado, temperatura, presión y volumen corregido para el año 2007.

Muestra	Fecha	Q (m ³ /h)	V ₁ (m ³)	T ₂ (K)	P ₂ (mm de Hg)	V ₂ (m ³)
1	19/01-25/01	8,046	1147,92	274,50	752	1233,1
2	25/01-30/01	8,42	1006,19	275,07	748	1072,9
3	30/01-05/02	8,046	966,89	274,30	741	1024,2
4	05/02-11/02	8,42	1252,90	275,12	739	1319,6
5	11/02-18/02	8,795	1443,88	275,03	744	1531,5
6	18/02-26/02	8,046	1516,67	274,18	738	1600,7
7	26/02-04/03	7,672	1158,47	271,26	741	1240,9
8	04/03-10/03	8,795	1237,90	272,53	749	1334,0
9	10/03-16/03	7,297	1056,24	270,28	750	1149,2
10	17/03-24/03	6,548	1068,96	273,22	734	1126,0
11	24/03-30/03	6,174	935,85	272,39	739	995,5
12	30/03-05/04	7,297	1039,24	270,92	741	1114,5
13	05/04-15/04	6,548	1590,51	269,70	741	1713,5
14	15/04-22/04	6,174	1022,85	270,37	741	1099,2
15	22/04-30/04	5,799	1105,70	266,70	747	1214,3
16	30/04-07/05	5,799	994,82	268,08	763	1110,2

El cuadro 2 muestra las variables determinadas y calculadas para el período de muestreo del año 2008.

Cuadro 2.- Fecha, caudal, volumen calculado, temperatura, presión y volumen corregido para el año 2008.

Muestra	Fecha	Q (m³/h)	V₁ (m³)	T₂ (K)	P₂ (mm de Hg)	V₂ (m³)
1	17/02-24/02	0,1340	1338,66	275,14	702	1434,6
2	24/02-03/03	0,1215	1409,16	274,59	701	1505,1
3	03/03-10/03	0,1215	1199,57	275,15	703	1266,7
4	10/03-18/03	0,1280	1458,30	273,87	698	1542,9
5	18/03-26/03	0,1280	1476,48	271,20	691	1588,2
6	26/03-06/04	0,1215	1955,66	273,72	699	2067,5
7	06/04-14/04	0,1155	1471,59	270,50	689	1580,7
8	14/04-23/04	0,1155	1319,01	271,70	692	1425,8
9	23/04-28/04	0,1030	774,05	267,65	682	850,5
10	19/05-28/05	0,1030	1317,37	271,29	690	1397,6
11	28/05-05/06	0,0965	1126,64	269,73	690	1210,3
12	05/06-14/06	0,0840	1080,83	267,91	690	1172,2
13	14/06-24/06	0,0905	1210,89	268,66	690	1309,6

Las muestras se guardaron en cápsulas de petri esterilizadas, se sellaron y se transportaron al laboratorio en Santiago.

4.4.3 Análisis gravimétrico

El análisis gravimétrico de los aerosoles colectados en forma fraccionada nos entrega dos tipos de información: por una parte, la concentración total de partículas en un rango de tamaño determinado y, por otra, su distribución en función de ciertos rangos de tamaño predeterminado (Esquivel, L., 2003).

En las etapas previas y posterior al muestreo, los discos de aluminio y los filtros de acetato de celulosa se masaron en una balanza analítica de precisión 0.01 mg ubicada al interior de una cámara cerrada a temperatura y humedad relativa controlada ($25 \pm 1^\circ\text{C}$ y $35 \pm$

2%, respectivamente). Cada disco o filtro se masó hasta obtener 3 valores iguales para la masa (Alcota, C., 2000). Las pesadas se corrigieron mediante estándares ubicados permanentemente al interior de la cámara. Antes de cada pesada se verificó el peso de los estándares para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Las muestras masadas se sellaron nuevamente y se almacenaron en cápsulas de petri estériles en una cámara refrigerada hasta su tratamiento químico. Los cuadros 3 y 4 muestran los resultados de la gravimetría:

Cuadro 3.- Gravimetría total (suma de todas las etapas masadas individualmente) para las muestras recolectadas el año 2007.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
Masa (mg)	8,34	5,05	11,17	6,54	8,27	11,74	9,89	7,00
Muestra	9	10	11	12	13	14	15	16
Masa (mg)	5,79	13,96	12,14	6,77	9,73	8,07	5,56	4,22

Cuadro 4.- Gravimetría total (suma de todas las etapas masadas individualmente) para las muestras recolectadas el año 2008.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Masa (mg)	13,81	16,82	11,16	23,67	11,40	22,26	5,68
Muestra	8	9	10	11	12	13	
Masa (mg)	13,81	16,82	11,16	23,67	11,40	22,26	

La incertidumbre asociada a la gravimetría es de ± 0.01 mg.

4.4.4 Extracción de las muestras de aerosol

Los analitos se arrastraron desde las láminas de aluminio impactadas (y desde el filtro de acetato de celulosa) con una solución etanol-agua. Luego de un breve tratamiento, que incluye evaporación, sonicación y enrasado a un volumen final de 5 mL, la muestra se almacenó en frío hasta su análisis.

4.4.4.1 Preparación de soluciones acuosas.

Se cortaron por la mitad los filtros y discos, de modo de utilizar una parte para las soluciones acuosas y la otra para el análisis de elementos. A la mitad respectiva se le retiraron las partículas por arrastre usando una mezcla acuosa de metanol 50% y un trozo de filtro Whatman 41. El aerosol y los trozos de filtro Whatman se agregaron a un vaso de teflón y se sonicaron utilizando 7 mL de agua desionizada durante 17 minutos a una temperatura de 15° C y una potencia de 7 Watts. Posteriormente, el vaso de teflón se calentó en una plancha calefactora hasta semisequedad, a temperatura < 70° C. Se aforó a 5 mL, evitando pérdidas en la pared del vaso de teflón en el trasvasije. La solución se filtró y se separó una alícuota de 1,5 mL en un tubo Eppendorf y otra de 3,5 mL en un envase plástico previamente descontaminado mediante un procedimiento estándar. Todos los extractos se mantuvieron refrigerados hasta el momento del análisis de cationes y aniones mediante cromatografía iónica.

El material plástico y los vasos de teflón para la preparación de extractos acuosos se descontaminan lavando con detergente especial, agua potable y cinco enjugues con agua milli-Q. Toda la manipulación del material y las muestras se efectuó con guantes. Las pinzas se limpiaron previamente a cada tratamiento con una mezcla acuosa de etanol 50% usando un trozo de filtro, para prevenir la contaminación entre las muestras.

4.4.5 Técnica analítica.

El cuadro 5 resume las condiciones instrumentales del trabajo de cuantificación y el cuadro 6 los parámetros operacionales del instrumento.

Cuadro 5.- Condiciones instrumentales de trabajo

Equipo	ICS-3000 CHROMATOGRAPH
Detector	Conductividad
Software	Chromeleon
Celda	Polivial Dionex 5 mL

Cuadro 6.- Parámetros operacionales del instrumento.

	Cationes	Aniones
Pre-columna	Ion Pack CG 12/ 4*50 mm	Ion Pack AG 11-HC/ 4*50 mm
Columna	Ion Pack CS 12 4*250 mm	Ion Pack AS 11-HC 4*250 mm
Supresor	CSRS 300 4 mm	ASRS 300 4 mm
Eluente	Ácido metanosulfónico 20 mM	Hidróxido de potasio 30 mM
Loop de inyección	25 µL	25 µL
Gas	Nitrógeno, para desgasificación	
Flujo	1 mL/min	
Presión	30 psi de salida	
Otras condiciones	Calibración lineal forzado a cero, excepto para NH ₄ ⁺ cuya calibración es cuadrática.	

Para la cuantificación de los analitos se utilizó el cromatógrafo iónico que se muestra en la Figura 4.



Figura 4.- (a) cromatógrafo iónico utilizado, (b) autosampler, (c) columna, detector y supresor.

4.4.5.1 Protocolo de análisis

Para asegurar la calidad de los resultados se trabajó según el protocolo de análisis utilizado por CENMA, descrito a continuación:

- 1.- Retirar las muestras a analizar de la cámara fría donde se almacenan y esperar a que estas alcancen la temperatura ambiente.
- 2.- Diluir la muestra en un matraz aforado limpio de 10 mL. Extraer directamente desde el frasco en el cual está la muestra, el volumen necesario con una pipeta electrónica (calibrada mensualmente) y depositarlo en el matraz a utilizar. Enrasar con agua desionizada. Tapar el matraz y agitar la solución.
- 3.- Extraer una mínima cantidad de esta solución para ambientar la jeringa, el filtro y el vial usados para realizar la determinación. Repetir este procedimiento 3 veces.
- 4.- Tomar aproximadamente 8 mL de la solución y colocarlos en el vial ambientado, taparlo y colocarlo en el autosampler.
- 5.- Insertar los elementos de control de calidad*. Corroborar que cumplan con los criterios de aceptabilidad previamente establecidos**.
- 6.- Programar el equipo para que lleve a cabo la determinación.
- 7.- Extraer los datos desde el programa.

Cuadro 7.- Controles de calidad utilizados y sus correspondientes criterios de aceptabilidad.

Control de calidad*	Criterio de aceptabilidad**
Blanco de agua desionizada	< LD
Material de Referencia	± 15 %
Estándar de curva de calibración	± 10 %
Duplicado	± 15%

4.4.5.2 Parámetros Analíticos

4.4.5.2.1 Curvas de calibración y cálculo del límite de detección (LD), de cuantificación (LC), desviación estándar (σ) y coeficiente de variación (CV %).

Las curvas de calibración se hicieron siguiendo el protocolo de análisis de CENMA para los análisis de muestras por cromatografía iónica, parte del cual se describe a continuación:

- Preparación de solución estándar de 100 mg/L: se agregan 10 mL de cada estándar a un matraz aforado de 100 mL y luego se afora con agua desionizada;
- Preparación de los puntos de la curva de calibración: se agrega un volumen preestablecido de la solución estándar de 100 mg/L y se afora con agua desionizada.

Los volúmenes necesarios para cada punto de la curva, y su correspondiente concentración, se muestran a continuación. La incertidumbre asociada a cada curva de calibración se encuentra detallada en el Anexo 5.

Cuadro 8.- Curva de calibración utilizada a partir de una solución estándar de 100 mg/L de concentración, para la cuantificación de los analitos.

Conc. estándar (mg/L)	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0
Volumen (mL)	0.10	0.25	0.50	1.50	2.50	3.50	5.00

A todos los iones se les realizó una regresión lineal entre el área de la señal y la concentración de los analitos -excepto para el NH_4^+ , al cual se le realizó una regresión cuadrática. Se obtuvieron coeficientes de correlación $r^2 > 0.995$ para todos los iones.

Los blancos reactivos se prepararon siguiendo el mismo tratamiento utilizado para las muestras reales. Luego, se cuantificaron obteniéndose los resultados que se muestran en los cuadros 9 y 10.

Cuadro 9.- Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de los cationes en los blancos reactivos.

	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
Promedio(mg/L)	< LD	2,56	0,90	0,97	< LD	3,86
σ	-	0,07	0,03	0,03	-	0,05
% CV	-	2.73	3.33	3.09	-	1.30

Cuadro 10.- Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de los aniones determinados en los blancos reactivos.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	MSA ⁻	HCOO ⁻
Promedio (mg/L)	2,07	1,59	4,91	< LD	< LD	5,26	< LD	1.58	< LD
σ	0,01	0,05	0,07	-	-	0,03	-	0.06	-
% CV	0.48	3.14	1.43	-	-	0.57	-	3.79	-

Para calcular el límite de detección y de cuantificación correspondientes a cada analito, se midió 10 veces consecutivas el estándar de curva de calibración más bajo, definiéndose el límite de detección (LD) como 2 veces la desviación estándar de las mediciones efectuadas y el límite de cuantificación (LC) como 3 veces la desviación estándar, según Udisti et al. (1998a) (Vega, 2008). Los resultados obtenidos se muestran en los cuadros 11 y 12.

Cuadro 11.- Limite de detección (LD) y límite de cuantificación para los cationes determinados, utilizando MSA 20 mM como eluente.

	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Promedio (mg/L)	0.204	0.227	0.245	0.232	0.213	0.269
σ	0.003	0.014	0.009	0.029	0.004	0.016
LD	0.006	0.028	0.018	0.058	0.008	0.032
LC	0.009	0.042	0.027	0.087	0.012	0.048

Cuadro 12.- Limite de detección (LD) y límite de cuantificación para los aniones determinados, utilizando KOH 30 mM como eluente.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	MSA ⁻	HCOO ⁻
Promedio (mg/L)	0.155	0.167	0.180	0.182	0.178	0.160	0.172	0.435	0.338
σ	0.004	0.006	0.012	0.006	0.009	0.006	0.009	0.038	0.020
LD	0.008	0.012	0.024	0.012	0.018	0.012	0.018	0.076	0.040
LC	0.012	0.018	0.036	0.018	0.027	0.018	0.027	0.114	0.060

La repetibilidad del método se evaluó midiendo 10 veces consecutivas un estándar de concentración media, según Udisti et al. (1998a). Los resultados se muestran en los cuadros 13 y 14.

Cuadro 13.- Repetibilidad del método estimada para los cationes analizados

	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Promedio (mg/L)	5,04	5,13	4,89	4,89	4,96	4,95
σ	0,11	0,14	0,15	0,22	0,12	0,21
CV (%)	2,12	2,70	3,09	4,53	2,35	4,16

Cuadro 14.- Repetibilidad del método estimada para los aniones analizados

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	MSA ⁻	HCOO ⁻
Promedio (mg/L)	5,62	5,84	5,92	5,47	4,93	4,95	5,25	2,07	0,95
σ	0,15	0,19	0,12	0,18	0,20	0,19	0,30	0,14	0,07
CV (%)	2,73	3,32	1,97	3,36	4,00	3,82	5,66	6,71	7,84

Los coeficientes de variabilidad (CV) están por debajo del 8%.

4.5 Tratamiento de datos.

4.5.1 Distribución de concentración.

Whitby (1972) recomienda que para el análisis de las distribuciones de concentración del aerosol las curvas se grafiquen considerando el eje de las ordenadas como la razón entre la diferencia de las concentraciones (ΔC) para etapas sucesivas de diámetros de partículas dividido por la diferencia entre los logaritmos de los correspondientes diámetros de partícula ($\Delta \log dp$), y en el eje de las abscisas el logaritmo del diámetro de partícula medio entre dos diámetros consecutivos ($\log dp$). Matemáticamente, este tipo de gráfico representa mejor la distribución de los aerosoles atmosféricos para las condiciones de muestreo de tipo inercial (Ortiz et al., 1986).

4.5.2 Nss- SO₄⁻²

Para distinguir el aporte de cada fuente independientemente de las otras, se utilizó un método que permite separar el aporte de la sal marina del resto de las fuentes de sulfato. Para ello se determinó el nss SO₄⁻² (non sea salt SO₄⁻² o sulfato no marino) utilizando la siguiente relación:

$$[nss\ SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}]_{TOTAL} - k[x],$$

donde:

x corresponde a la concentración en el aerosol de una especie iónica de referencia presente en el agua marina, como por ejemplo Na⁺ (Hall y Wolf, 1998), Cl⁻ (Minikin et al., 1998) o Mg⁺² (Pacheco et al., 2005), y k = [SO₄⁻²]/[y] corresponde a la razón entre las concentraciones de ambas especies químicas en el seno del agua marina (Wagenbach et al., 1998).

Se estimó así el nss-SO₄⁻² a partir de los valores de la razón antes mencionada informados en la literatura, como por ejemplo k = [SO₄⁻²]/[Na⁺] = 0,2517 (Ooki, et al., 2002), o bien, k = [SO₄⁻²]/[Mg⁺²] = 2,042 (Pacheco et al., 2005). Similarmente, se estimó la fracción no salina de otros iones como por ejemplo el nssK⁺ a través de la razón k = [K⁺]/[Na⁺] = 0,036 (Pío et al., 2008), o bien, nssCa⁺² a través de la razón k = [Ca⁺²]/[Na⁺] = 0,038 (Hall y Wolff, 1998).

4.5.3 Factor de enriquecimiento

Para el cálculo del factor de enriquecimiento (FE) se utilizó la fórmula de Rahn (1976) utilizando Na y Mg como elementos de referencia de agua de mar, cuyos valores se muestran en el cuadro 15:

$$FE = \frac{(C_i / C_{referencia})_{aerosol}}{(C_i / C_{referencia})_{medio}}$$

donde C_i: concentración del elemento i

C_{referencia}: concentración del elemento de referencia

Cuadro 15.- Elementos de referencia utilizados para el cálculo del factor de enriquecimiento.

Elemento de Referencia	Concentración (ppm)
Na	10500 ¹
Mg	1350 ²

Referencia: [1,2] Environmental Chemistry Fundamentals, 2007.

Según el criterio del factor de enriquecimiento, el aporte natural corresponde a $FE = 1$. Los valores mayores a 1 indican la existencia de un aporte de origen antrópico. No obstante, internacionalmente se aceptan valores hasta 10 para asignar a los elementos un origen natural (Esquivel, 2008).

4.5.4 Análisis de Componentes Principales

Para el análisis de los datos se utilizó el programa SPSS Statistics v.17.0, y las muestras fueron analizadas según variados criterios, separando en algunos casos las partículas por tamaño. Los criterios son expuestos a continuación:

- a) dirección predominante de los vientos
- b) trayectorias inversas
- c) todas las muestras

4.5.5 Trayectorias inversas

Comúnmente, el transporte de los constituyentes de las masas de aire está determinado por los cálculos de las trayectorias. Se han desarrollado varios métodos para ese propósito, los cuales difieren en el modelo atmosférico usado para definir el análisis en 3D dependiente del tiempo, de los vientos, de los métodos de los cálculos de las trayectorias y del análisis subsiguiente de las trayectorias inversas resultantes (McKenna et al., 1989; Downey et al., 1990; Knudsen and Carver, 1994).

En esta trabajo, las trayectorias inversas de las masas de aire se calcularon con el modelo NOAA/HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) y tuvieron una duración variable (120 a 240 horas para el año 2007 y 141 a 284 horas para el año 2008) cada un día y para una altura de 40, 100 y 150 metros sobre el nivel del mar.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron 29 muestras de aerosoles atmosféricos fraccionados (16 recolectadas en el año 2007 y 13 en el año 2008). Se cuantificaron los aniones F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , SO_4^{2-} , $CH_3SO_3^-$ y $HCOO^-$, y los cationes Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} . Los iones Li^+ y PO_4^{-3} se encontraron siempre bajo el límite de detección.

La figura 5 muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos para el conjunto de muestras analizadas.

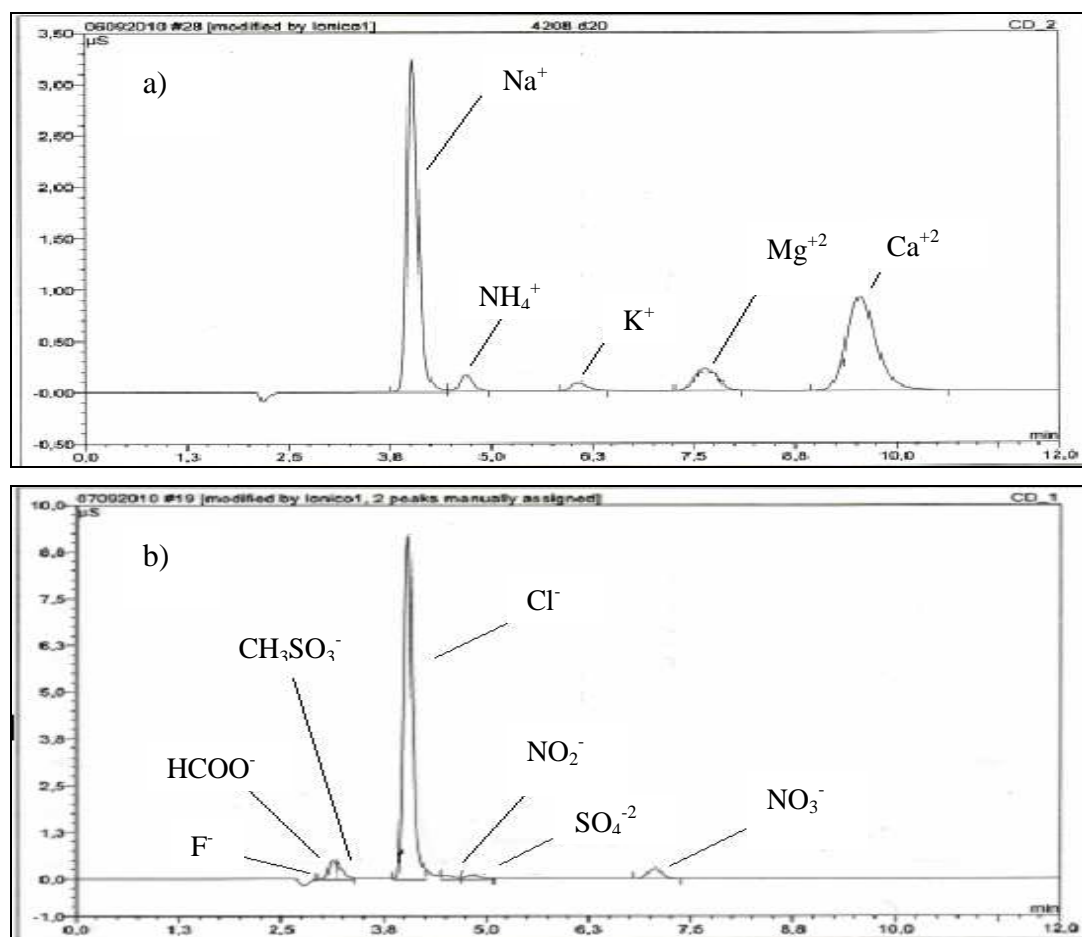


Figura 5.- Cromatograma: a) de los cationes cuantificados de la muestra 12 (año 2008) usando MSA como eluyente y, (b) de los aniones cuantificados para la misma muestra usando KOH como eluyente.

5.1 Concentraciones de los analitos

El rango de concentraciones de los iones, las concentraciones promedio y su coeficiente de variación para los años en estudio, se muestran en los cuadros 16 y 17.

Cuadro 16.- Rango de concentraciones de cationes, concentraciones promedio y su coeficiente de variación para los años 2007 y 2008.

Cación	2007			2008		
	Rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %	Rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
Na ⁺	2,08 – 0,01	0,31	77,5	2,20 – 0,01	0,38	47,4
NH ₄ ⁺	0,19 – 0,01	0,04	275	0,65 – 0,01	0,08	62,5
K ⁺	0,22 – 0,01	0,03	50	1,47 – 0,01	0,06	333
Mg ⁺²	0,23 – 0,01	0,04	66,7	0,21 – 0,01	0,04	50
Ca ⁺²	0,21 – 0,01	0,04	25	0,44 – 0,01	0,08	37,5

Cuadro 17.- Rango de concentraciones de aniones, concentraciones promedio y su coeficiente de variación para los años 2007 y 2008.

Anión	2007			2008		
	Rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %	Rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
F ⁻	0,15 – 0,01	0,03	150	0,15 – 0,01	0,02	33,3
Cl ⁻	3,91 – 0,01	0,51	45,6	4,24 – 0,01	0,68	90,2
NO ₃ ⁻	2,08 – 0,01	0,20	128	0,86 – 0,01	0,14	75
NO ₂ ⁻	0,05 – 0,01	0,02	150	0,30 – 0,01	0,02	15
Br ⁻	0,02 – 0,01	0,01	20	0,02 – 0,01	0,01	60
SO ₄ ⁻²	1,54 – 0,01	0,10	57,1	0,84 – 0,01	0,14	130
CH ₃ SO ₃ ⁻	0,67 – 0,01	0,06	210	1,15 – 0,01	0,10	100
HCOO ⁻	0,56 – 0,01	0,12	40	0,35 – 0,02	0,10	41,7

Los cuadros 16 y 17 muestran que los iones Na⁺ y Cl⁻, presentan las mayores concentraciones promedio y peaks de concentración, lo cual es consecuente con las siguientes observaciones:

- la sal marina es el principal contribuyente al material particulado total en la atmósfera antártica, en acuerdo con Hall y Wolf, (1998) para los sitios costeros.

- los aerosoles marinos son la principal fuente de Na^+ y Cl^- en la atmósfera de sitios costeros antárticos, en acuerdo con Morganti et al., (2007).

El cuadro 18 muestra el porcentaje en masa de los iones Na^+ y Cl^- con respecto al total del aerosol, para las partículas de diámetro aerodinámico mayores de $2 \mu\text{m}$ y menores de $2 \mu\text{m}$ en los años estudiados.

Cuadro 18.- Porcentajes en masa de las concentraciones de Na^+ y Cl^- con respecto al material particulado total, a las partículas de diámetro (D_p) mayor a $2 \mu\text{m}$ y menor a $2 \mu\text{m}$ en los años de estudio.

		MP3	$D_p > 2 \mu\text{m}$	$D_p < 2 \mu\text{m}$
Na^+	2007	40 – 10%	26 – 9%	20 – 5%
	2008	50 – 15%	28 – 7%	25 – 2%
Cl^-	2007	55 – 13%	45 – 10%	20 – 8%
	2008	60 – 30%	52 – 21%	24 – 4%

Los resultados muestran que los iones Na^+ y Cl^- constituyen la mayor parte del aerosol muestreado, alcanzando porcentajes de hasta un 50% en el caso de Na^+ y de hasta un 60% en el caso del Cl^- .

En el promedio de las muestras el 56% de la masa total de Na^+ se encuentra en las partículas gruesas, aunque la tendencia indica que a medida que avanza el invierno este porcentaje disminuye desde un 65% hasta un 54% en el año 2007; en el año 2008, el 59% de la masa total de Na^+ , en el promedio de las muestras, se encuentra en las partículas gruesas y no se observa variación en el tiempo. Del mismo modo, en el promedio de las muestras el 64% de la masa total de Cl^- se encuentra en las partículas gruesas y la tendencia es negativa a medida que avanza el invierno, disminuyendo el porcentaje desde un 68% a un 60% en el año 2007; en el año 2008, en el promedio de las muestras el 61% de la masa total de Cl^- se encuentra en las partículas gruesas y la tendencia no muestra variación de este porcentaje en el tiempo.

La razón de las concentraciones de los iones Na^+ y Cl^- en el aerosol están en el rango de las concentraciones de estos iones en el agua marina o BSW (bulk sea water, según sus siglas en inglés). La razón de concentración Cl^-/Na^+ en el BSW es de 1,81 (Finlayson-Pitts y Pitts,

2000) y en los aerosoles estudiados se encuentra en $1,46 \pm 0,20$ en el año 2007 y en $1,64 \pm 0,24$ en el 2008.

Los iones Na^+ y Cl^- están presentes en el aerosol en concentraciones cuantificables en el 98% de los casos. Los otros cationes se cuantificaron en más del 70% de los casos, tanto para el año 2007, como para el 2008. En el caso de los otros aniones la situación es más variable. El año 2007 mostró concentraciones sobre el límite de cuantificación más del 60% de las veces, excepto para el Br^- , el cual fue cuantificado sólo en el 20% de los casos. Las bajas concentraciones de este ión en las muestras y las elevadas diluciones necesarias para realizar las determinaciones condujeron muchas veces a concentraciones bajo los límites de cuantificación. El año 2008 el anión menos cuantificado fue nuevamente el Br^- (sólo en un 9% de los casos).

El CH_3SO_3^- fue determinado en el 51% de las muestras del año 2007 y en el 35% de las muestras del año 2008. Por otro lado, el SO_4^{2-} fue determinado en el 89% de las muestras del año 2007 y en el 71% de las muestras del año 2008. El cuadro 19 muestra la composición segmentada por tamaño para estos iones.

Cuadro 19.- Porcentajes promedio de las concentraciones de CH_3SO_3^- y SO_4^{2-} con respecto al material particulado total, a las partículas de diámetro aerodinámico mayor a $2 \mu\text{m}$ y menor a $2 \mu\text{m}$ para los años de estudio.

		MP3	$D_p > 2 \mu\text{m}$	$D_p < 2 \mu\text{m}$
CH_3SO_3^-	2007	3,5%	0,8%	2,8%
	2008	1,9%	0,5%	1,4%
SO_4^{2-}	2007	9,7%	1,5%	7,5%
	2008	9,9%	3,1%	6,5%

Los resultados muestran que el CH_3SO_3^- y el SO_4^{2-} , se encuentran en mayor concentración en las partículas finas, lo cual es concordante con el hecho de que estos iones se encontrarían en los aerosoles secundarios producidos por la conversión gas-partícula. En el año 2007, la tendencia indica que el CH_3SO_3^- disminuye desde un 3,7% hasta un 2,3% del material particulado total, mientras que en el año 2008, disminuye desde un 2,5% hasta un 0,3% del material particulado total.

5.1.2 Comparación con campañas anteriores

Los valores obtenidos en los veranos de los años 1995 y 1999 son los más elevados, con un rango de concentración de $22,2 \pm 3,91$ (26,81-14,52) y $21,4 \pm 3,41$ (23,70-15,40) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Por otro lado, los valores de los años 1998, 2007 y 2008 se muestran semejantes entre ellos. Los rangos de concentración respectivos son $9,66 \pm 5,79$ (23,35-2,98), $8,39 \pm 2,82$ (13,96-4,22) y $9,40 \pm 3,11$ (16,23-3,86) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Un análisis ANOVA de los valores registrados (detallados en el Anexo 3, cuadro IV) muestra que no existen diferencias estadísticamente significativas al interior de cada grupo, pero si entre estos dos grupos.

El cuadro 20 muestra las concentraciones promedio mensuales normalizadas (MP3 total / n° días de muestreo) para diferentes campañas efectuadas en el mismo sitio de muestreo y con el mismo instrumental. Se incluyen además algunos valores promedio de temperatura y velocidad del viento.

Cuadro 20.- Concentraciones promedio mensuales de material particulado MP3 de la isla Rey Jorge, Península Antártica, en distintos años y sus correspondientes variables meteorológicas.

	1995	1998	1999	2007	2008	
Enero	4,822	0,947	-	1,326	-	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	3,55	2,26	-	1,63	-	T ($^{\circ}\text{C}$)
	-	6,60	-	5,38	-	Vv (m/s)
Febrero	3,826	1,521	3,157	1,511	1,107	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	2,22	1,73	2,14	0,83	1,72	T ($^{\circ}\text{C}$)
	-	7,25	8,58	7,22	8,96	Vv (m/s)
Marzo	4,185	1,979	3,243	1,365	1,304	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	-0,31	0,69	1,06	-1,21	0,56	T ($^{\circ}\text{C}$)
	-	8,21	9,80	7,30	8,50	Vv (m/s)
Abril	-	1,538	3,817	0,759	0,802	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	-	1,4	0,74	-3,73	-2,26	T ($^{\circ}\text{C}$)
	-	7,72	11,08	9,16	9,19	Vv (m/s)
Mayo	-	-	-	2,960	1,126	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	-	-	-	-5,07	-2,64	T ($^{\circ}\text{C}$)
	-	-	-	6,57	9,39	Vv (m/s)
Junio	-	-	-	-	0,933	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	-	-	-	-	-4,38	T ($^{\circ}\text{C}$)
	-	-	-	-	10,24	Vv (m/s)

donde, C: Concentración promedio mensual normalizada de material particulado, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

T: Temperatura promedio, en $^{\circ}\text{C}$

Vv: Velocidad del viento promedio, en m/s

El cuadro 20 muestra que una mayor velocidad de viento puede conducir a una menor concentración de aerosol; por ejemplo en febrero de 1998 versus febrero de 2008, con una velocidad de viento superior en un 25% (7,25 m/s para el año 1998, y 8,96 m/s para el año 2008) la concentración de aerosol es inferior en un 27% ($1,512 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el año 1998 y $1,107 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el año 2008). También existe el caso en que una mayor velocidad del viento está relacionada con una mayor concentración total de aerosol. El ejemplo corresponde a la comparación marzo de 1998 versus marzo de 1999. En resumen, en la península Fildes no se observa una relación clara entre la velocidad del viento y la concentración de aerosol, posiblemente debido a la activa dinámica de la atmósfera antártica. Sin embargo, en el caso de una atmósfera urbana se ha podido determinar claramente una correlación inversa entre concentración de aerosol y velocidad del viento (Préndez et al., 2011).

La figura 6 muestra las concentraciones mensuales de aerosol de los años 1995, 2007 y 2008, para el ión Na^+ .

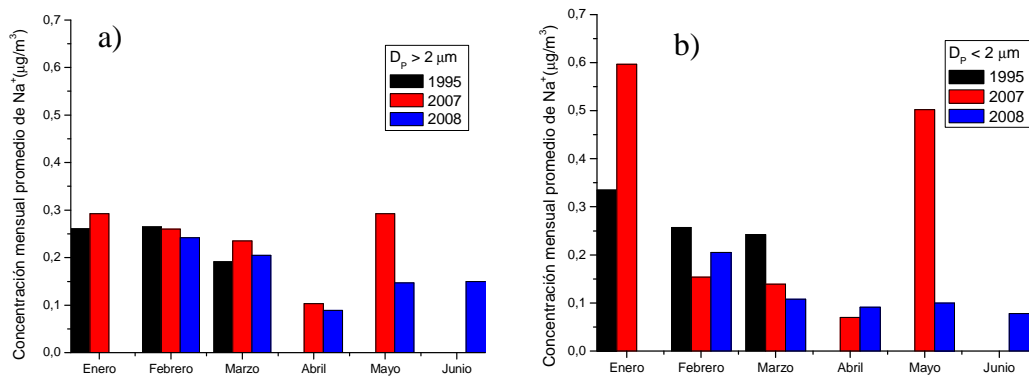


Figura 6.- Concentraciones mensuales en los rangos de partícula $D_p > 2 \mu\text{m}$ (a) y $D_p < 2 \mu\text{m}$ (b), para Na^+ para aerosoles de la isla rey Jorge, Península Antártica, en los años 1995, 2007 y 2008.

La figura 7 muestra las concentraciones mensuales de aerosol de los años 1995, 2007 y 2008, para el ión Cl^- .

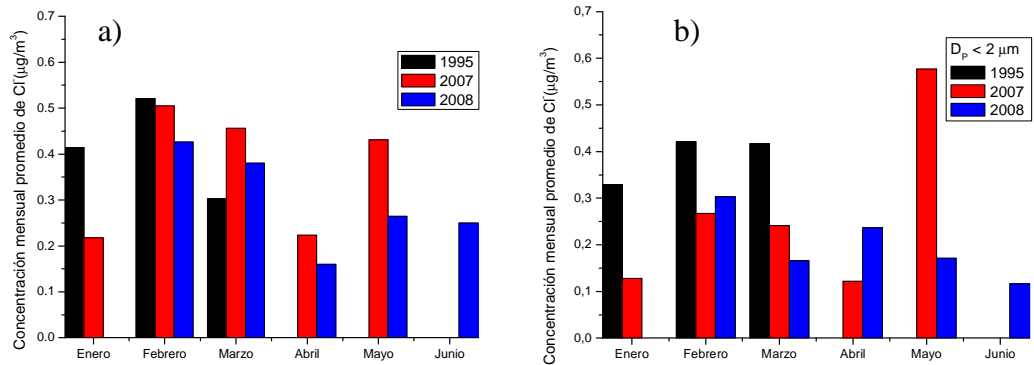


Figura 7.- Concentraciones mensuales en los rangos de partícula $D_p > 2 \mu\text{m}$ (a) y $D_p < 2 \mu\text{m}$ (b), para Cl^- para aerosoles de la isla rey Jorge, Península Antártica, en los años 1995, 2007 y 2008.

La figura 8 muestra las concentraciones mensuales de aerosol de los años 1995, 2007 y 2008, para el ion NO_3^- .

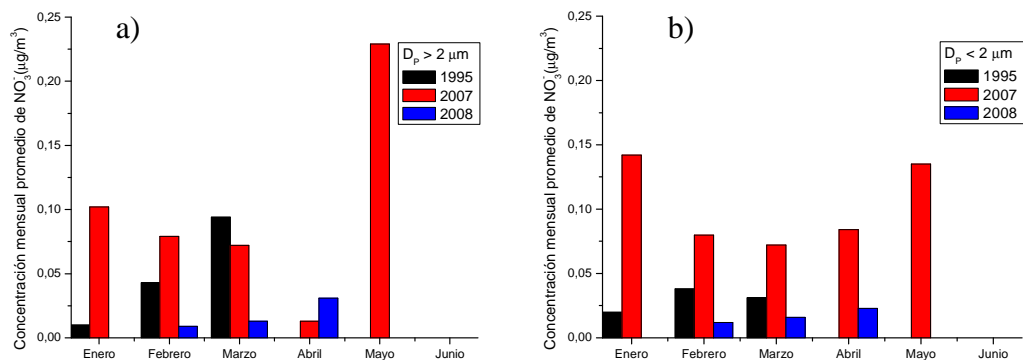


Figura 8.- Concentraciones mensuales en los rangos de partícula $D_p > 2 \mu\text{m}$ (a) y $D_p < 2 \mu\text{m}$ (b), para NO_3^- para aerosoles de la isla rey Jorge, Península Antártica, en los años 1995, 2007 y 2008.

Las figuras 6, 7 y 8 muestran:

- Para el rango de $D_p > 2 \mu\text{m}$, las concentraciones promedio mensuales de Na^+ son bastante similares en los meses de los años informados, excepto en el mes de mayo. No es el caso para las partículas de diámetro $< 2 \mu\text{m}$.

Para ambos rangos de tamaño (en los tres años considerados), en general las concentraciones promedio descienden en la medida que se aproxima el invierno,

excepto en el mes de mayo. Es posible que esto se deba al avance de la cubierta de hielo sobre el mar.

- En general se observa que las concentraciones de Cl^- son mayores que las concentraciones de Na^+ , en especial en 1995, tanto para las partículas $> 2 \mu\text{m}$ como para las $< 2 \mu\text{m}$. Las elevadas concentraciones promedio de Na^+ y Cl^- del mes de mayo de 2007 sugieren una fuente marina o un proceso particular específico.
- En el rango de $D_p < 2 \mu\text{m}$ la concentración promedio de Na^+ es mayor que la de Cl^- sólo en el mes de enero de 2007. Esta situación podría explicarse por un aporte adicional de Na^+ proveniente de la quema de desperdicios.
- Las concentraciones de NO_3^- son, en general, menores que las de Na^+ y Cl^- . Las concentraciones mensuales de NO_3^- durante el año 2007 son mayores (excepto marzo) que en los otros años analizados para ambos rangos de diámetro de partícula, lo que podría vincularse a mayor aporte antropogénico. La concentración de mayo es excepcionalmente elevada (como ocurre también con las concentraciones de Na^+ y de Cl^-) en comparación con la de los otros meses muestreados; esto podría deberse a un aporte excepcional.

5.2 Distribución de masa

En el Anexo 4 se observa que las distribuciones de masa varían de un ión a otro, y además, de una muestra a otra, lo cual indica que las distribuciones dependen del ión en cuestión, de su fuente (para aquellos que poseen más de una), y además, de las condiciones meteorológicas en las cuales se producen o se transforman, ya sea física o químicamente.

La figura 9 muestra que la sal marina, en particular el Cl^- y Na^+ , constituye el principal aporte a la distribución de masa de los aerosoles MP3 de acuerdo con el mayor aporte a la carga de masa en sitios costeros antárticos según Hall y Wolf (1998).

La figura 10 muestra la distribución de masa de los iones Cl^- y Na^+ para la muestra colectada desde el 03 al 10/03/08.

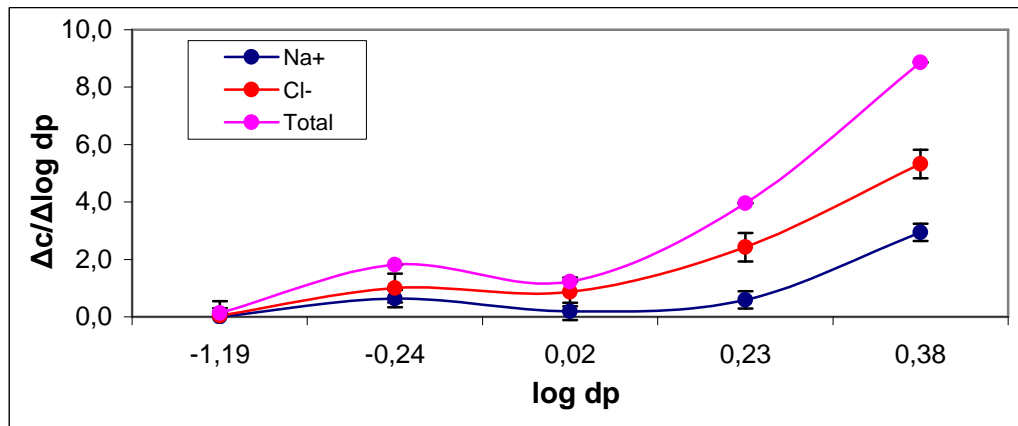


Figura 9.- Distribución diferencial de masa de partículas versus el logaritmo del diámetro de partícula para la masa total de iones, la masa total de Na^+ y de Cl^- , para la muestra colectada entre el 04 y el 10/03/07.

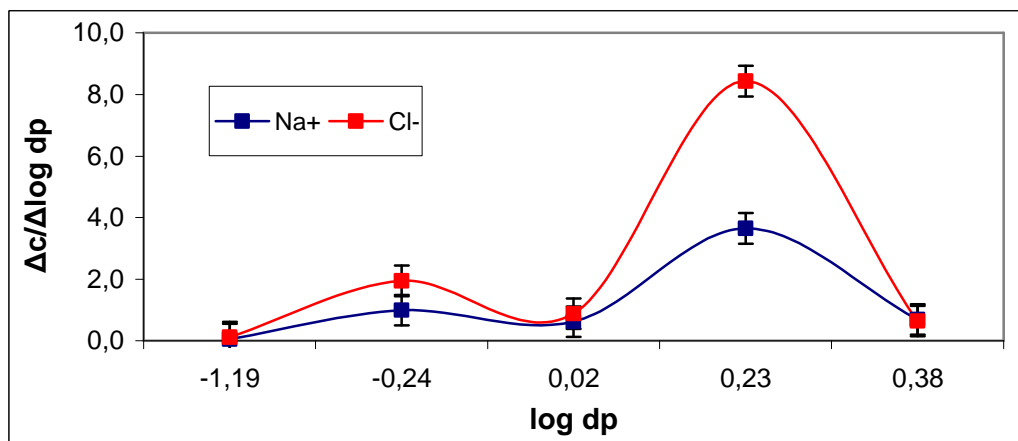


Figura 10.- Distribución diferencial de masa de partículas versus el logaritmo del diámetro de partícula de los iones Na^+ y Cl^- de la muestra colectada desde el 03 al 10/03/08.

Las distribuciones para Na^+ y Cl^- observadas siempre son bimodales, aún cuando para partículas de diámetro mayor a $3 \mu\text{m}$ no es siempre posible definir ni dimensionar la magnitud del peak. La figura 10 muestra un caso en que ambos modos están claramente definidos. En general, el modo $> 2 \mu\text{m}$ es el dominante en lo referente a la carga de masa. La aparición del modo bajo los $2 \mu\text{m}$ está en acuerdo con lo descrito por Kerminen et al., (2000), observable en la muestra de la figura 10 y en la mayoría de las muestras y fue más pronunciado cuando las concentraciones totales de sal marina fueron bajas.

La figura 11 muestra que la distribución de masa versus tamaño de partícula de SO_4^{-2} está compuesta por dos peaks. Hay en apariencia un peak principal, del cual sólo vemos una parte, ubicado hacia las partículas más grandes y que podría generarse en la condensación de los vapores de H_2SO_4 sobre partículas de sal marina de tamaño $> 2 \mu\text{m}$ y, un peak centrado en $0,5 \mu\text{m}$ que sería concordante con lo encontrado en otros trabajos (Kerminen et al., 1998; Teinilä et al., 2000) e indicaría la conversión gas a partícula.

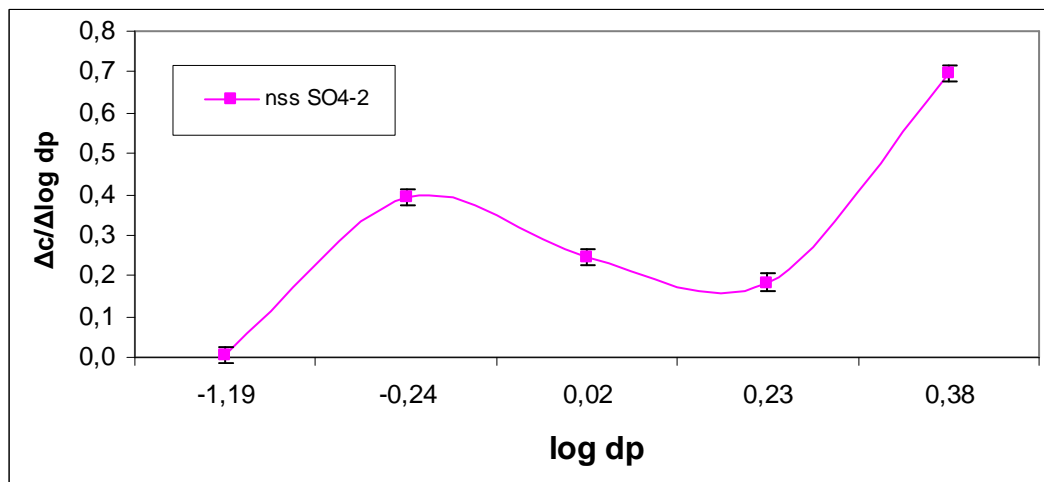


Figura 11.- Distribución diferencial de masa de partículas versus el logaritmo del diámetro de partícula de los iones SO_4^{-2} y nss-SO_4^{-2} de la muestra colectada entre el 11 y 18/02/07.

No se pudo establecer la distribución para el MSA^- por no encontrarse en concentraciones cuantificables en todas las etapas de cada una de las muestras.

5.3 Evolución de las concentraciones en el tiempo.

Diferentes estudios han asumido que las concentraciones atmosféricas de sal marina están relacionadas con la combinación de dos factores principalmente: la extensión de hielo marino y la velocidad del viento (Hall y Wolff, 1998). El primero debido a que se relaciona con la cantidad de mar abierto disponible para la producción de aerosol marino. Durante el verano, las costas de la bahía Fildes quedan sin hielo por períodos de hasta 6 meses; en cambio en el invierno, el hielo persiste mayoritariamente (John y Sigden, 1971, citado en Alcota, 2000). La velocidad del viento afecta a la producción misma de aerosoles mediante los mecanismos hasta ahora aceptados y con la ocurrencia de tormentas en el océano, que

implicarían un aporte importante, aunque ocasional, principalmente en invierno (Wagenbach et al., 1988; Mulvaney and Peel, 1988).

La figura 12 muestra la tendencia general de incremento de la velocidad del viento a medida que avanza el año lo cual es consecuente con el aumento de la ocurrencia de sistemas frontales en la medida que se acerca el invierno.

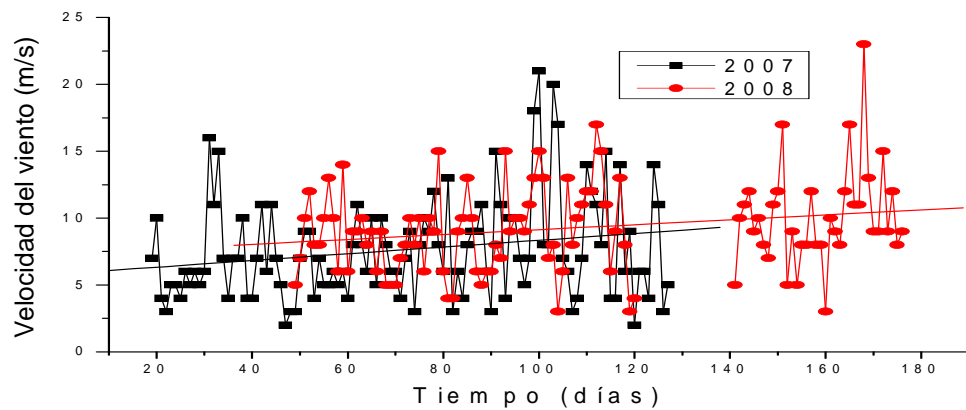


Figura 12.- Promedio diario de la velocidad del viento (en m/s) para todo el período de muestreo y su respectiva línea de tendencia para los años 2007 y 2008.

La figura 13 muestra la tendencia general de disminución de la temperatura del aire a medida que se acerca el invierno.

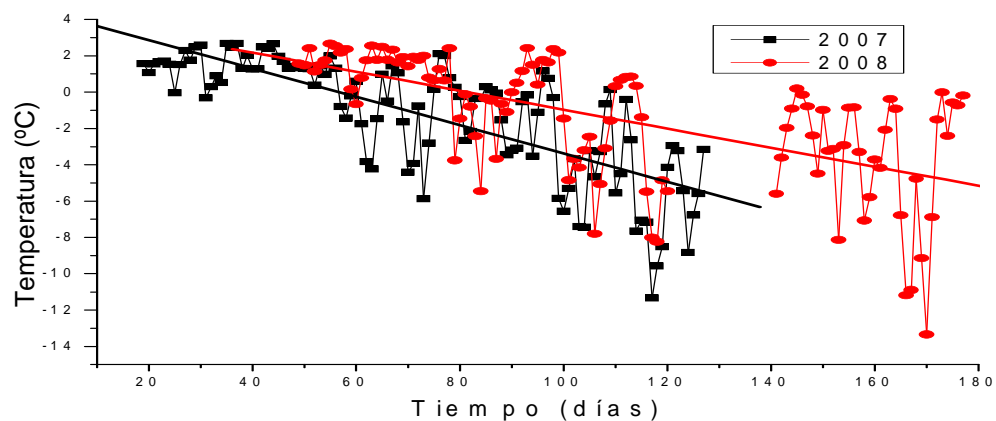


Figura 13.- Temperatura promedio diario (en °C) para todo el período de muestreo y su respectiva línea de tendencia para los años de estudio.

La figura 14 muestra que las tendencias de Na^+ total y de Cl^- total disminuyen en la medida que se acerca el invierno, lo cual implica a su vez que la cantidad total de aerosoles MP3 también disminuye.

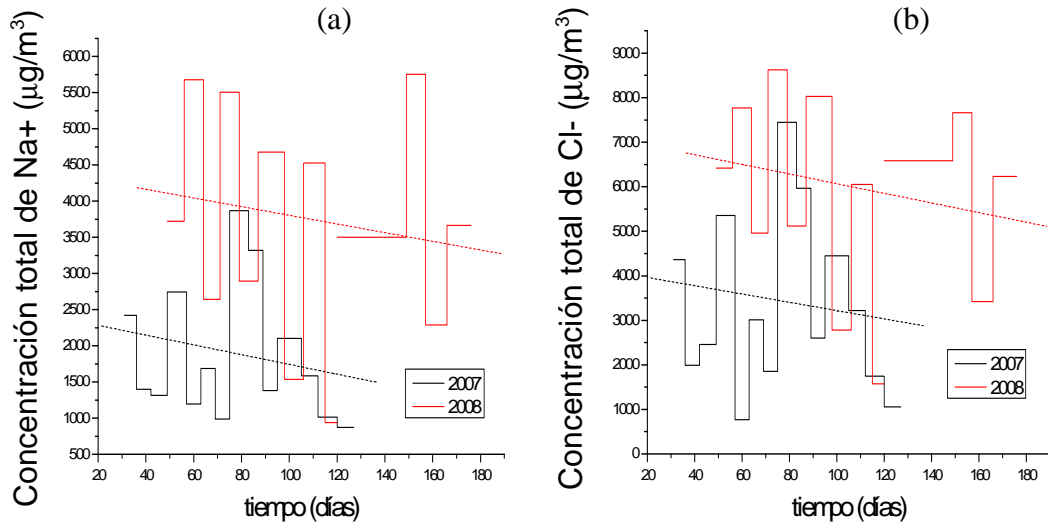


Figura 14.- Tendencias de las concentraciones de Na^+ total (a) y Cl^- total (b) para los años 2007 (negro) y 2008 (rojo), con sus respectivas líneas de tendencia.

La figura 15 muestra las tendencias decrecientes de Cl^- de las partículas mayores y menores de $2 \mu\text{m}$ para los años 2007 y 2008, en la medida que se acerca el invierno.

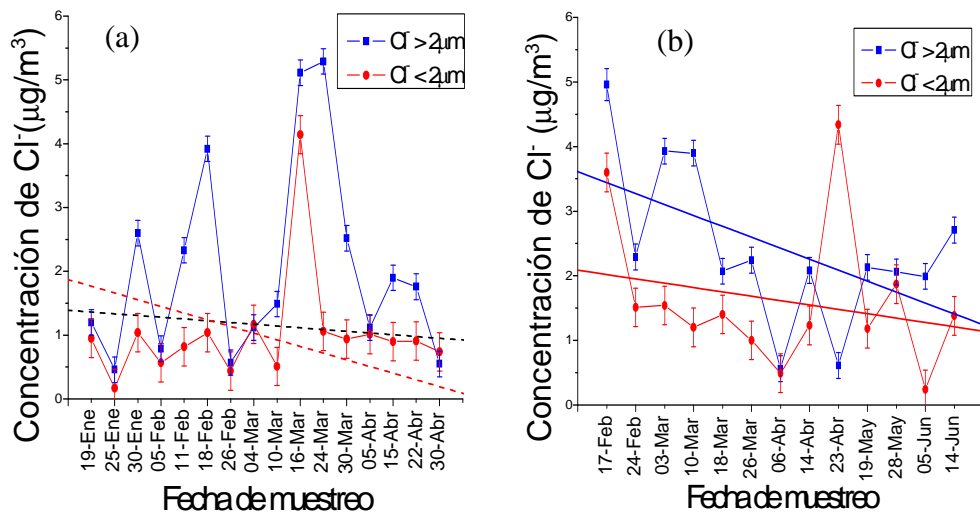


Figura 15.- Concentración de Cl^- para (a) el año 2007 y (b) el año 2008, distinguiendo entre modo grueso de partícula (azul) y modo fino de partícula (rojo), con sus respectivas líneas de tendencia.

Distintos estudios han mostrado mayores concentraciones de sal marina durante el período de invierno, lo cual se ha explicado sosteniendo que la fuerte circulación atmosférica existente en ese período, asociada a un aumento de las tormentas sobre el mar, compensaría la mayor extensión de hielo (Petit et al., 1981). Lo anterior podría explicar los peaks de concentración de Na^+ y Cl^- registrados en ambos años que, a pesar de la tendencia negativa, son incluso mayores que los obtenidos en verano.

Otro factor relevante para el análisis es la dirección del viento. En el año 2007, los peaks no están necesariamente relacionados con altas velocidades del viento. Un ejemplo es el caso de la muestra registrada entre 18 y 26/02/2007, para la cual la velocidad promedio del viento fue 6,11 m/s (promedio anual 2007 de 7,48 m/s), con dirección WNW, lo cual al parecer determinó el gran peak encontrado. Por el contrario, la muestra registrada entre el 30/01 y el 05/02/2007, que también muestra un peak aunque de menor magnitud, tiene una velocidad promedio del viento de 9,43 m/s con dirección ESE. A partir de la muestra 12, o sea desde el 30/03 en adelante, la dirección predominante de los vientos fue ESE. Este hecho reviste importancia porque a partir de esa fecha ya no se registraron otros peaks de concentración importantes a pesar de que existe un aumento en la velocidad promedio del viento.

En el año 2008 los resultados son similares. Para la muestra del 24/01 al 03/02/2008 la velocidad de viento promedio fue 9,17 m/s y para la muestra del 03 al 10/03/2008 fue 6,85 m/s; sin embargo, esta última presenta un peak, no así la primera. Por otro lado, las muestras del 17 al 24/02/2008 y del 14 al 24/06/2008 tienen la misma dirección predominante del viento, pero la segunda entregó una menor concentración total de Cl^- , lo cual es atribuible al hecho de que la extensión de hielo era mayor durante el muestreo. Por último, es preciso mencionar la situación particular de la muestra del 23 al 28/04/2008 en el sentido de que muestra el segundo peak más importante de Na^+ , pero para partículas finas. Lo anterior puede ser consecuencia de una importante incineración de desechos (Ooki et al., 2002) en los alrededores del sitio de muestreo. Coincidentemente en esta ocasión se observaron además peaks de concentración de NO_3^- , NO_2^- , nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ y HCOO^- , lo cual apoya dicha hipótesis

La figura 16 muestra las tendencias negativas de las concentraciones de MSA^- en el tiempo para las partículas menores de $0,41 \mu\text{m}$, para ambos años. Lo anterior está en concordancia con el hecho de que la producción de DMS, precursor del MSA, ocurre

principalmente a partir de la primavera austral (período en que comienza a aumentar la irradiación solar sobre la región) hasta el inicio del otoño (finales de marzo), disminuyendo a medida que disminuye la irradiación solar en la región.

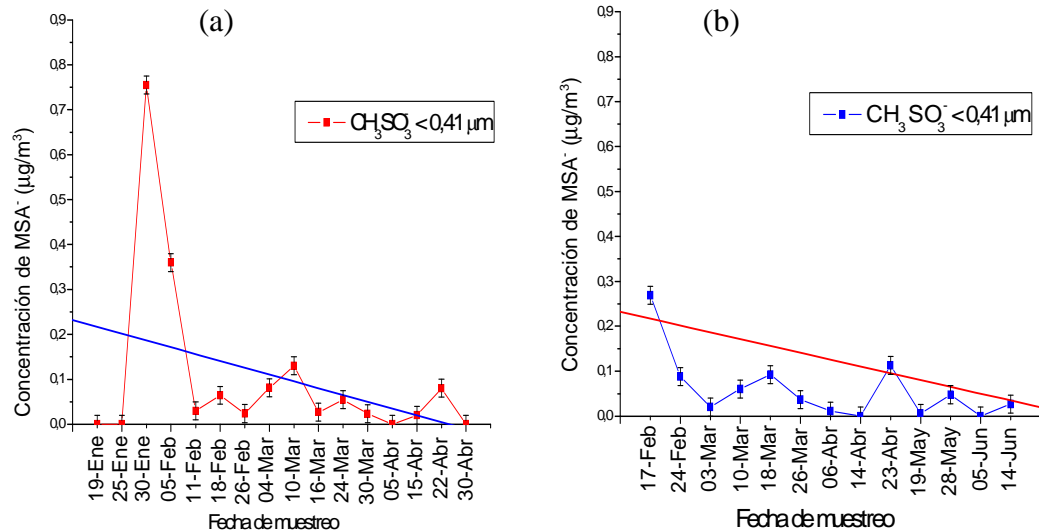


Figura 16.- Concentración de CH_3SO_3^- (a) año 2007 y (b) año 2008, para partículas con un diámetro menor a $0,41 \mu\text{m}$. Se indican también sus respectivas líneas de tendencia.

La figura 17 muestra la disminución de las concentraciones de ss-SO_4^{2-} con el avance del año.

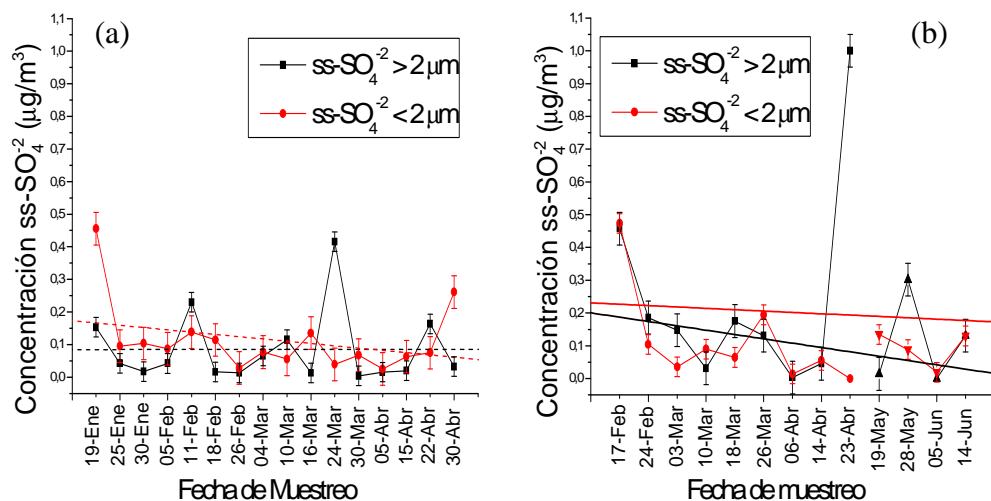


Figura 17.- Concentración de ss-SO_4^{2-} para (a) el año 2007 y (b) el año 2008, distinguiendo entre modo grueso de partícula (rojo), modo fino de partícula (negro) y el total (azul), con sus respectivas líneas de tendencia.

La disminución de las concentraciones de $ss-SO_4^{-2}$ con el avance del año es consecuente con el hecho de que la fuente de este ión es el mar y por lo tanto deberíamos esperar un comportamiento similar al de los iones Na^+ y Cl^- . Sin embargo, esta disminución se produce para las partículas $< 2 \mu m$ en el año 2007 y en las $> 2 \mu m$ en el año 2008. Esta aparente contradicción pudiera deberse al gran peak (muestra 9) para las partículas $> 2 \mu m$ en el año 2008.

5.3.1 Nss- SO_4^{-2}

El cuadro 21 muestra el rango de concentración del $nss-SO_4^{-2}$ calculado utilizando el Mg^{+2} como referencia, la concentración promedio y su coeficiente de variación para los años 2007 y 2008. Se observa que los valores promedios son muy similares entre ellos así como el número de determinaciones (38 y 40% de los casos, respectivamente), lo que sugiere que no existe gran diferencia entre un año y otro, lo cual estaría de acuerdo con lo encontrado para el MSA. En ambos años, la mayor cantidad de datos (58,3% y 48,4%, respectivamente) está presente en las partículas de diámetro $< 0,41 \mu m$ de diámetro, por lo cual nos centraremos en este rango de tamaño.

Cuadro 21.- Rango de concentración del $nss-SO_4^{-2}$, concentración promedio y su coeficiente de variación utilizando el Mg^{+2} como referencia, para los años 2007 y 2008.

Anión	2007			2008		
	Rango ($\mu g/m^3$)	Promedio ($\mu g/m^3$)	CV %	Rango ($\mu g/m^3$)	Promedio ($\mu g/m^3$)	CV %
$nss-SO_4^{-2}$	1,51–0,01	0,13	169	0,61– 0,01	0,15	66,7

La figura 18 muestra una tendencia negativa para las concentraciones de $nss-SO_4^{-2}$. Dado su mecanismo de producción a partir del fitoplancton sería esperable una disminución de la emisión a medida que se acerca el invierno. No obstante, no se puede descartar un aporte ocasional de emisiones locales de origen antrópico y/o de emisiones volcánicas a través de un transporte de largo alcance (Vega, 2008) que por el momento no es posible identificar.

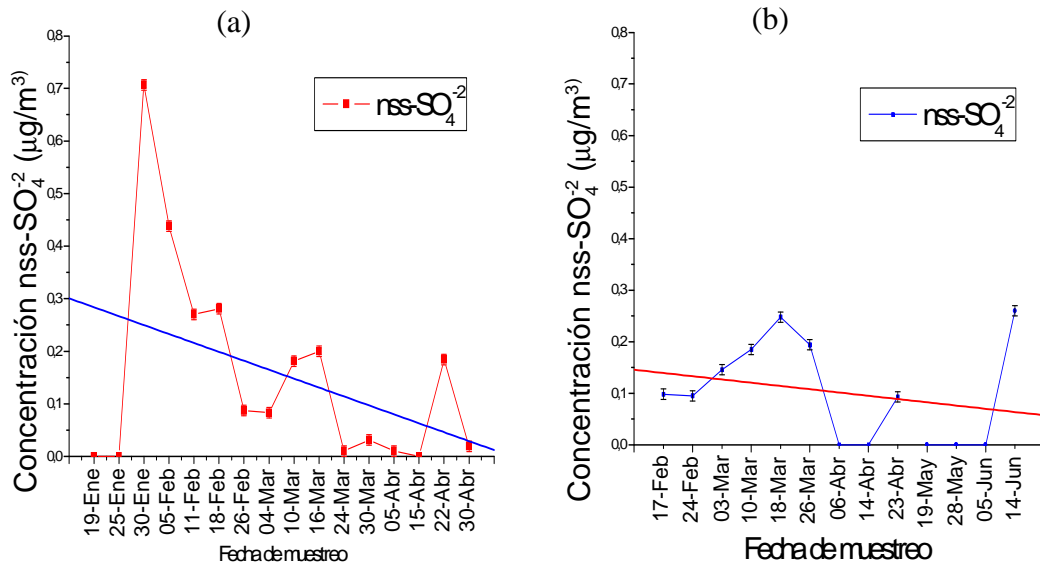


Figura 18.- Concentración de nss-SO₄⁻² para (a) el año 2007 y (b) el año 2008 para partículas con un diámetro menor a 0,41 µm. Se indican también sus respectivas líneas de tendencia.

La figura 19 muestra las concentraciones de nss-SO₄⁻² en los aerosoles de diámetro > 2 µm (a) y < 2 µm (b) destacando las mayores concentraciones en estas últimas, lo cual se explicaría por el mecanismo de conversión gas a partícula para el nss-SO₄⁻². Las menores concentraciones se observan en 1995, lo cual puede deberse tanto a condiciones naturales como a menores emisiones antropogénicas locales por una menor ocupación humana en la Antártica.

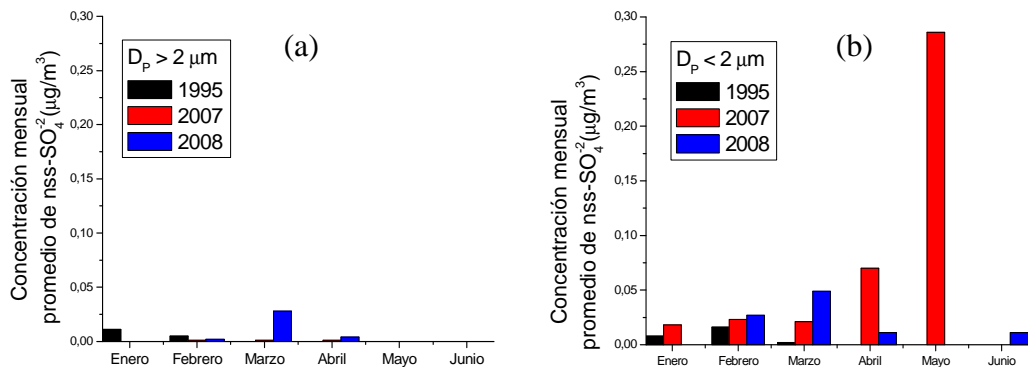


Figura 19.- Comparación mensual de nss-SO₄⁻² en la isla rey Jorge, Península Antártica entre los años 1995, 2007 y 2008, de a) partículas de diámetro > 2 µm y, b) partículas de diámetro < 2 µm.

El mes de mayo de 2007 muestra una importante concentración de este ión, presumiblemente debido a un aporte antropogénico local no individualizable que representa el máximo registrado en los tres años analizados.

5.4 Razón $\text{CH}_3\text{SO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$

La figura 20 muestra la razón $\text{eq.CH}_3\text{SO}_3^-/\text{eq.nss-SO}_4^{2-}$, la cual disminuye debido a la disminución de ambas concentraciones conjuntamente, aunque no necesariamente en la misma magnitud, a medida que se avanza hacia el invierno.

En Antártica la razón informada en la literatura se encuentra entre 0,1, en el centro del continente, a valores cercanos a 1,0 en la península Antártica y el océano del sur (Legrand et al., 1992). Kerminen et al., (2000) determinó una razón promedio de 0,28 en la base Aboa, Antártica. En este trabajo se obtuvo una razón promedio de $0,48 \pm 0,65$ para el año 2007, con un máximo de 1,39 y un mínimo de 0,33. En el año 2008 el valor promedio es de $0,42 \pm 0,24$. El mayor valor es de 0,93 y los máximos disminuyen conforme avanza el año hasta llegar al mínimo de 0,28.

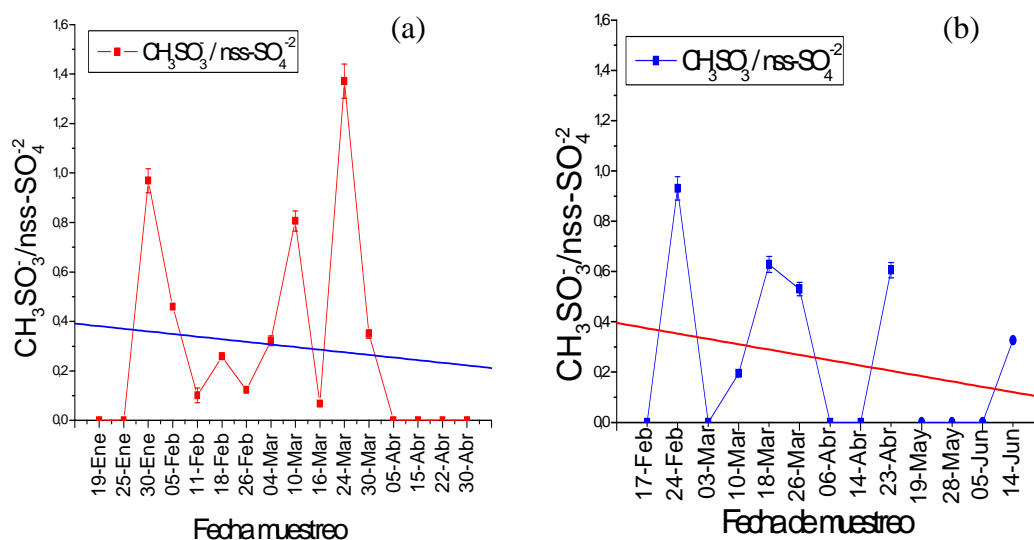


Figura 20.- Evolución de la razón $\text{CH}_3\text{SO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ (calculada en equivalentes/ m^3) para: a) año 2007 y b) año 2008, con sus respectivas líneas de tendencia.

Es importante destacar que si la razón calculada disminuye conforme avanza el año, se puede deber a distintas razones, ya sea individual o conjuntamente consideradas, las cuales son enumeradas a continuación:

- La actividad biológica del fitoplancton disminuye conforme disminuye la radiación solar incidente sobre el océano circundante y por lo tanto, la producción de DMS, precursor del MSA.
- Hay un cambio en la dirección de los vientos desde una dirección predominante WNW a una dirección ESE (año 2007) y NEN-ESE (año 2008), lo cual podría implicar un transporte de masas de aire pobres en aerosol marino (y por ende, en nss-SO_4^{-2} y CH_3SO_3^-) provenientes del mar de Weddell que en esa época del año estaría cubierto por hielo.
- Pérdida selectiva de CH_3SO_3^- al pasar sobre el hielo marino. Legrand y Pasteur (1998) sugieren que el nss-SO_4^{-2} tienen un mayor tiempo de vida que el CH_3SO_3^- cuando la masa de aire se desplaza por sobre el hielo.

Al comparar la figura 20 con las trayectorias inversas podemos observar que en todas las muestras en que se observa un peak de la razón le corresponde una trayectoria inversa proveniente del mar. Además, al comparar con las figuras 16 y 18 se observan peaks de concentración para CH_3SO_3^- y para nss-SO_4^{-2} (excepto en la muestra 11 donde hay un valle de concentración de nss-SO_4^{-2} , razón por la cual encontramos el mayor peak de la razón). Se podría concluir entonces que los peaks se deben a una mayor carga de CH_3SO_3^- en el aerosol, probablemente debido a que las condiciones de reacción favorecen la vía de formación del CH_3SO_3^- por sobre la del nss-SO_4^{-2} . Lo anterior, no puede ser tan claramente establecido para el año 2008 en su relación con las trayectorias inversas. No obstante, los peaks de concentración de CH_3SO_3^- y nss-SO_4^{-2} siguen dando buena correspondencia de los peaks de la razón.

5.5 Determinación de Origen y Fuente

Las posibles fuentes del material particulado en Antártica incluyen emisiones marinas primarias y secundarias, formación de aerosol secundario, transporte de largo alcance de

partículas troposféricas y transporte descendente de partículas estratosféricas, particularmente después de la desaparición del vórtice polar al final de la primavera (Asmi et al., 2010). Se cree que la formación de partículas secundarias en la tropósfera Antártica es la fuente más significativa de partículas sub-micrométricas, aunque todavía hay discusión sobre la importancia de las diferentes fuentes de los gases (Park et al., 2004).

5.5.1 Factor de enriquecimiento

Para determinar el factor de enriquecimiento utilizamos como referencia la concentración del ión Mg^{+2} en el mar. De los resultados obtenidos se desprende:

- Los iones Na^+ , Mg^{+2} y Cl^- se encuentran dentro de los valores considerados como límite para un origen marino
- Se encontró, en casi todas las muestras, un exceso de Ca^{+2} y en menor cantidad de K^+ , sobre su origen marino persistente en el tiempo y los años. Los orígenes comúnmente citados en la literatura para explicar la presencia de estos iones en Antártica son el mar y el suelo; una tercera posibilidad corresponde a las llamadas rocas ornitogénicas, las cuales contienen desechos depositados por los pingüinos. Algunos autores afirman haber encontrado un exceso de estos iones en sus muestras, exceso de K^+ , (Ugolini, 1972) y de Ca^{+2} (Speir y Cowling, 1984).
- Se encontró un exceso de SO_4^{-2} ocasional con respecto a una fuente marina, principalmente en las etapas correspondientes a las partículas de menor diámetro. Algunas de estas muestras, por ejemplo la 12 del 2007 y la 7 del 2008, están asociadas a trayectorias inversas provenientes del continente a través de la península Antártica, dirección de viento ESE en una época del año en la cual el mar de Weddell suele estar cubierto de hielo. Esto implicaría que los excesos observados podrían ser atribuidos a un origen antrópico. En otras muestras las trayectorias inversas señalan masas de aire provenientes del mar, por lo cual podríamos asociar el exceso a un aporte de SO_4^{-2} biogénico proveniente del fitoplankton, por ejemplo la muestra 3 del 2007 y la 2 del 2008, las cuales presentan además un máximo de $CH_3SO_3^-$ (Figura 15).

5.5.2 Análisis por componentes principales

Para la determinación de las fuentes de los aerosoles se usó el análisis de componentes principales (ACP) que fue difícil de interpretar por la poca claridad de los resultados, debido básicamente a la naturaleza relativamente bien mezclada de la atmósfera antártica y los fenómenos meteorológicos regionales responsables de la mezcla de los aerosoles cerca de la superficie.

Los cuadros 22 y 23 muestran las matrices de componentes obtenidas para ambos años considerando los diferentes rangos de tamaño. En la sección anexos se encuentran las matrices complementarias utilizadas.

Cuadro 22 Análisis de Componentes Principales, año 2007, para un total de 16 variables y 96 observaciones.

2007	Componentes			
Especies	1	2	3	4
Na ⁺	.596	-.451	.184	-.198
NH ₄ ⁺	.503	.466	-.383	-.161
K ⁺	.543	.347	-.034	-.526
Mg ⁺²	.830	-.434	.065	.009
Ca ⁺²	.619	.442	.176	-.172
F ⁻	.348	-.045	-.139	.507
Cl ⁻	.827	-.447	-.023	.091
NO ₃ ⁻	.072	.124	.648	.311
NO ₂ ⁻	.308	-.229	-.742	.021
ss-SO ₄ ⁻²	.447	-.265	.457	-.112
nss-SO ₄ ⁻²	.123	.665	.049	.051
CH ₃ SO ₃ ⁻	.420	.669	.126	.087
HCOO ⁻	.515	.260	-.148	.602
% Var	27,2	17,1	11,2	8,6
% acum.	27,2	44,3	55,5	64,1

Cuadro 23 Análisis de Componentes Principales, año 2008, para un total de 13 variables y 78 observaciones.

2008	Componentes			
Especies	1	2	3	4
Na ⁺	.736	.603	-.178	-.068
NH ₄ ⁺	.394	.177	-.426	.588
K ⁺	.152	-.174	.441	.572
Mg ⁺²	.704	.543	-.303	-.112
Ca ⁺²	.567	.237	.608	.237
F ⁻	.602	-.710	.116	.154
Cl ⁻	.856	.303	-.276	-.122
NO ₃ ⁻	.675	-.523	.130	-.040
NO ₂ ⁻	.712	-.613	-.129	-.161
ss-SO ₄ ⁻²	.771	-.446	-.258	-.222
nss-SO ₄ ⁻²	.460	.289	.706	.035
CH ₃ SO ₃ ⁻	.538	.279	.518	-.233
HCOO ⁻	.258	.055	-.515	.427
% Var	36,5	18,3	16,1	8,5
% acum.	36,6	54,9	71,0	79,5

El análisis de las componentes principales, puede identificar 4 componentes con un 64,1% de la variabilidad total para el año 2007 y 3 componentes con un 71.0% de la variabilidad total para el año 2008.

En el primer componente la correlación entre los iones Na^+ , Mg^{+2} y Cl^- sugiere como fuente la sal marina (Huang et al., 1999; Xie et al., 1999), en ambos años. Se organizaron los datos de formas diferentes para tomar en consideración las concentraciones de los iones para los diferentes tamaños de partícula del aerosol. Independientemente de ello siempre el primer componente de las partículas con diámetro mayor a $2 \mu\text{m}$ está asociando a iones provenientes del océano que forman parte de la sal marina. Sin embargo, para las partículas con diámetro menor a $2 \mu\text{m}$, esta asociación no es tan clara.

En la segunda componente del año 2007 la correlación entre nss-SO_4^{-2} y CH_3SO_3^- , indica como fuente asociada al fitoplancton. Esta asociación se observa más claramente en las partículas de diámetro mayor a $2 \mu\text{m}$ debido presumiblemente a que en el mar existen bajas concentraciones de nss-SO_4^{-2} proveniente de una fuente distinta al fitoplancton. Por otro lado, el aporte antropogénico estaría también afectando la correlación entre estos iones en el rango de partícula menor a $2 \mu\text{m}$ de diámetro. Está descrito que las partículas de origen antrópico se encuentran preferentemente en el rango de tamaño submicrónico. En el año 2008 aparece F^- , que en ocasiones se asocia a erupciones volcánicas.

La tercera componente para el año 2007 corresponde a la correlación de los iones NO_3^- y NO_2^- . Podría tratarse de un aporte antropogénico debido a la quema de combustibles en el continente, a un transporte de largo alcance desde Sudamérica como lo sugiere Savoie et al., (1993) o a un aporte de NO_3^- estratosférico debido a la ruptura del vórtice polar. Por su parte, en el año 2008 hay nss-SO_4^{-2} que podría provenir de actividades antropogénicas como lo es la quema de combustible fósil.

En la cuarta componente del año 2007 destaca HCOO^- lo que sugiere la contribución del transporte de largo alcance de material particulado producido en los incendios forestales proveniente del sur de Chile o de Australia o de Nueva Zelanda. Al examinar los perfiles de concentración del HCOO^- las mayores concentraciones se encuentran en los primeros meses, particularmente enero y febrero, meses durante los cuales los incendios forestales en el extremo sur de Chile son más recurrentes. En el año 2008, el HCOO^- no aparece destacado.

Finalmente, debemos mencionar que las componentes no siempre son claramente explicables en función de una fuente común, como son comúnmente utilizadas, sino también podrían estar dando cuenta de procesos ocurridos en la atmósfera, como por ejemplo, la neutralización del ión SO_4^{-2} con el ión NH_4^+ (Anexo 3, letra e), la condensación de gases sobre partículas de sal marina y posterior transporte conjunto hacia el sitio de muestreo (Anexo 3, letra f) o la transformación de DMS en nss-SO_4^{-2} , CH_3SO_3^- y/o HCOO^- (Anexo 3, letra c). Para esta última correlación tenemos dos probables explicaciones:

- Todos son productos de alguna de las etapas de la transformación del DMS y por ende, provienen de una fuente común, el fitoplancton;
- Kerminen et al., (2000) afirma que alrededor del 10% de las partículas de CH_3SO_3^- , nss-SO_4^{-2} y algunas moléculas orgánicas como el oxalato, se encuentran en el rango de partícula mayor a $2\ \mu\text{m}$ de diámetro debido a que condensan sobre partículas pre-existentes de sal marina y posteriormente, son transportadas conjuntamente hacia el sitio de muestreo, en este caso.

5.5.3 Trayectorias inversas

Las trayectorias inversas muestran tres situaciones diferentes: trayectorias similares a distintas altitudes y con el mismo origen (Figura 21, letra a), trayectorias diferentes a ciertas altitudes y con orígenes ligeramente diferentes (Figura 21, letra b) y trayectorias distintas a diferentes altitudes y orígenes (Figura 21, letra c).

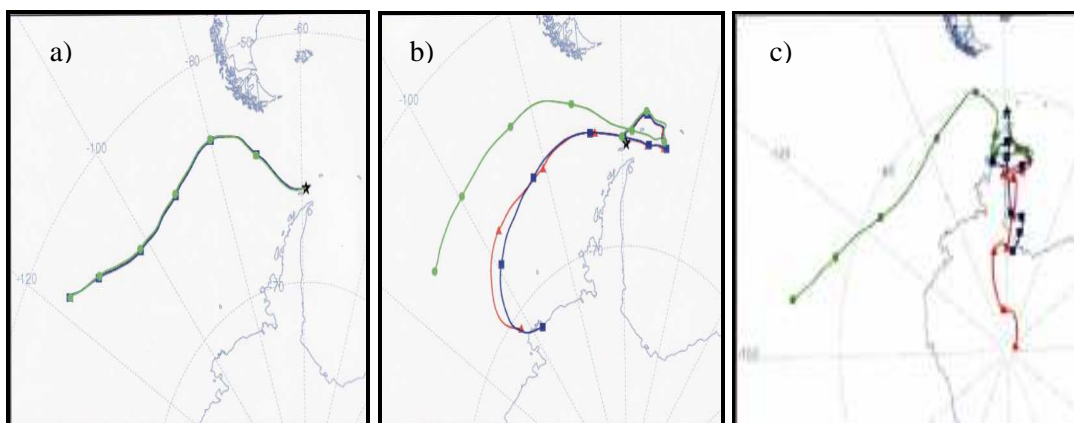


Figura 21.- Trayectorias inversas correspondientes a las muestras colectadas entre: a) 05-11/02/2007, b) 11-18/02/2007, y c) 10-18/03/2008.

Considerando el total de trayectorias inversas analizadas para los años de estudio se pueden observar tres tipos principales de masas de aire que impactan el sitio de muestreo:

- Las masas de aire provenientes del noroeste, es decir, del océano Pacífico (Figura 22, letra a),
- Las masas de aire provenientes del este y que pasan a lo largo de la península antártica (Figura 22, letra b),
- Las masas de aire provenientes del oeste y que pasan sobre el continente antártico y el mar de Weddell (Figura 22, letra c).

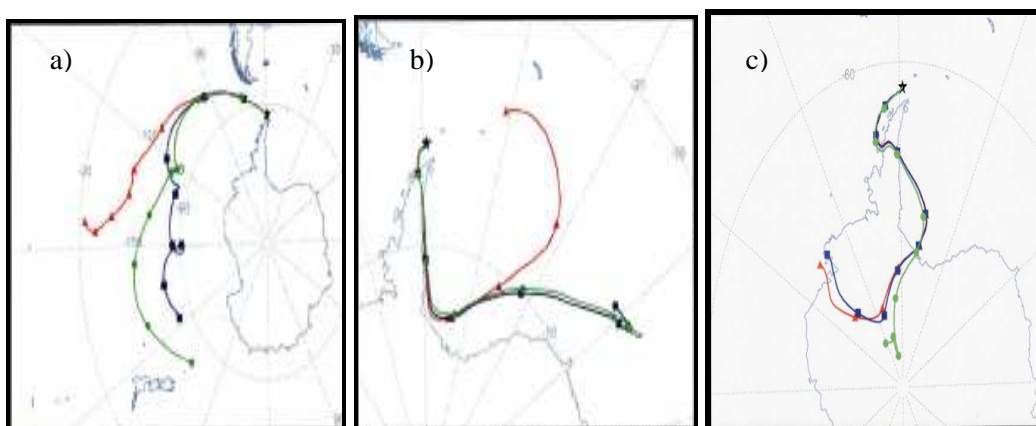


Figura 22.- Trayectorias inversas correspondientes a las muestras colectadas entre: a) 17-24/02/2008, b) 23-28/04/2008, y c) 22-30/03/2007.

Al analizar conjuntamente un tipo particular de trayectoria inversa con el análisis químico de la muestra correspondiente, se observa que:

- Los peaks de Na^+ y Cl^- (Figura 15) siempre están asociados a trayectorias inversas provenientes del mar y no así cuando provienen del continente. El CH_3SO_3^- , presenta el mismo comportamiento.

- Los valles de Na^+ y Cl^- podrían estar asociados a trayectorias inversas provenientes del interior del continente y/o del mar de Weddell debido a que sobre éste se genera todos los años en el invierno una capa de hielo importante que limita la emisión del aerosol.

5.6 Transporte de largo alcance

Un aspecto relevante de destacar es la contribución de material particulado proveniente de zonas distantes al sitio de muestreo y que pueden impactar de distinta forma. Este es el caso del ión HCOO^- el cual se usa como trazador de incendios forestales.

La figura 23 muestra la trayectoria inversa de la muestra recolectada entre el 25 y el 30/01 del 2007, en la cual las masas de aire se desplazan por sobre territorio chileno cuando se produjo un incendio entre el 28 y el 30/01, en la comuna de Chile Chico, XI región (CONAF,2010).

La figura 24 muestra los perfiles de concentración de los iones HCOO^- y nss-K^+ para las partículas de diámetro $< 2 \mu\text{m}$ colectadas en el año 2007.

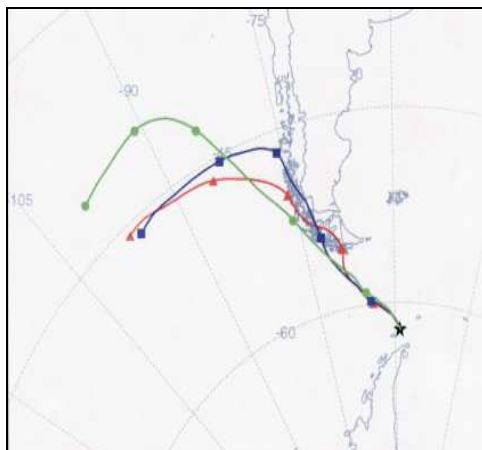


Figura 23.- Trayectoria inversa correspondiente a la muestra 2 colectada entre 25-30/01/2007

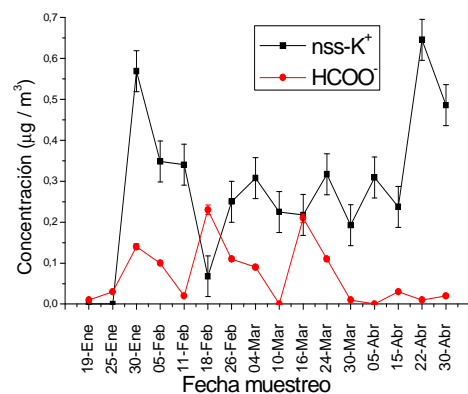


Figura 24.- Perfiles de concentración de HCOO^- (rojo) y nss-K^+ (negro) para $D_p < 2 \mu\text{m}$, año 2007

La figura 24 muestra que un peak de concentración de HCOO^- en la muestra colectada desde el mismo día en que finalizó el incendio (muestra 3) y la disminución paulatina durante los dos muestreos siguientes. Por su parte, el perfil de concentración del nss-K^+ en las partículas finas registra también un peak en el mismo muestreo y un descenso paulatino en los dos siguientes. Lo anterior nos estaría mostrando el transporte del material particulado producido en el incendio hacia el continente Antártico debido a la circulación atmosférica de la zona.

En el año 2008, CONAF (2010) registró un incendio en la comuna de Torres del Paine, XII región de nuestro país y coincidentemente se observa un peak de concentración de HCOO^- en el primer muestreo, realizado una semana después. En esta ocasión la trayectoria inversa asociada a esta muestra proviene de Nueva Zelanda. La asociación de estos hechos en los dos años analizados pone de manifiesto el transporte de larga distancia de HCOO^- .

6. CONCLUSIONES

Existe una gran variabilidad en las concentraciones de material particulado y de los iones presentes en él. La concentración promedio de aerosol MP3 cuantificado en el año 2007 es de $8,39 \pm 2,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$; en el año 2008 dicho promedio es de $9,40 \pm 3,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto se debe presumiblemente a la compleja relación que existe entre las fuentes, las variables meteorológicas y el diámetro de partícula considerado.

Esto al comparar los años estudiados con los años 1998 y 1999, queda de manifiesto la necesidad de considerar lo particular que resulta cada año de estudio en si mismo y que es muy preciso contextualizar de manera informada y contundente, ya que en caso contrario existe el riesgo de obtener conclusiones erróneas.

El análisis cuantitativo de los aerosoles troposféricos de la isla Rey Jorge permite agrupar a los iones determinados en dos grupos: a) Iones mayores (con concentraciones que fluctúan entre la centésima y la décima de ng/m^3) como Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} y HCOO^- ; y b) Iones menores con concentraciones que fluctúan entre la décima y la unidad de ng/m^3) como NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , F^- , NO_2^- , Br^- y CH_3SO_3^- .

Del análisis de la composición química de los iones en las partículas de $D_p > 2 \mu\text{m}$ y $D_p < 2 \mu\text{m}$, se desprende que los iones Na^+ y el Cl^- se encuentran mayoritariamente en las partículas con $D_p > 2 \mu\text{m}$, corroborando el carácter de primario de estos aerosoles. A su vez, los iones SO_4^{-2} y CH_3SO_3^- se encuentran principalmente en las partículas con $D_p < 2 \mu\text{m}$, corroborando el carácter de secundario de estos aerosoles.

Las curvas de distribución de masa versus el logaritmo del diámetro de partícula son propias de cada ión. Las curvas de distribución de masa de Na^+ y Cl^- , se encuentran desplazadas hacia las partículas de $D_p > 2 \mu\text{m}$, lo que ratifica el carácter de primario de estos aerosoles. La variación observada entre las curvas para una y otra muestra, presumiblemente dan cuenta de la variación de las condiciones meteorológicas que afectan la producción y posterior formación del aerosol.

La disminución de las concentraciones conforme avanza el año de los iones Na^+ , ss-SO_4^{-2} y Cl^- estaría relacionada, a lo menos preliminarmente, con el avance sobre el mar circundante a la zona de muestreo de una cubierta de hielo que limitaría la producción del aerosol. Por otro lado, la disminución de las concentraciones conforme avanza el año de los iones CH_3SO_3^- y nss-SO_4^{-2} se debería a la disminución de la actividad biológica del fitoplancton, al cambio en la dirección de los vientos y/o al avance de la cubierta de hielo sobre el océano circundante. En este sentido, el volumen y tipo de datos analizados no permiten establecer la preponderancia de un factor por sobre otro.

La disminución de la razón $\text{CH}_3\text{SO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{-2}$ en el tiempo, los valores promedio de concentración (0,06 y 0,10 para los años 2007 y 2008, respectivamente) y las pendientes de las líneas de tendencia (-0,02 para ambos años) indicaría que no existe diferencia sustantiva entre un año y otro.

La determinación de origen y fuente resulta compleja debido principalmente al tiempo de cada muestreo, tiempo condicionado por diferentes variables tales como cantidad de material recolectable, tiempo atmosférico para efectuar el cambio de sustratos, etc. Con ello se facilita la mezcla heterogénea de aerosol por el aporte de distintas fuentes. No obstante estas limitantes, hay s conclusiones interesantes:

- a) Los iones Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , K^+ y Ca^{+2} son de origen natural. Todos tienen como fuente el océano, principalmente para las partículas de $\text{Dp} > 2 \mu\text{m}$. Los iones Ca^{+2} y K^+ parecen tener como fuente adicional las rocas ornitogénicas, principalmente para las partículas de $\text{Dp} < 2 \mu\text{m}$. Las trayectorias inversas dan buena cuenta de los peaks y de los valles de concentración de Na^+ y Cl^- , así como de la presencia del Ca^{+2} y K^+ adicional en las partículas de $\text{Dp} < 2 \mu\text{m}$.
- b) El nss-SO_4^{-2} puede estar asociado parcialmente a un origen natural y parcialmente a un origen antrópico. El primero, debido a la buena correspondencia entre sus peaks de concentración y los correspondientes peaks de CH_3SO_3^- , las trayectorias inversas provenientes del océano y las componentes principales afines a esta explicación. Los excesos relacionados con la dirección ESE del viento predominante, trayectorias inversas provenientes desde la península y/o el continente y el análisis por componentes darían cuenta de un origen antrópico

Mayor especificidad respecto del aporte individual cuantitativo de cada nss-SO_4^{-2} , queda fuera del alcance de esta tesis.

- c) La cuantificación de HCOO^- evidenciaría el transporte de largo alcance, en este caso, de material particulado producido en incendios forestales ocurridos en el sur de Chile y que impactarían al continente Antártico debido a que puede actuar como CCN.

El uso del análisis por componentes principales en el caso de Antártica, nos permitió no sólo asociar iones a determinadas fuentes, sino que también a determinados procesos.

Las proyecciones del presente trabajo se extienden a dos aspectos fundamentalmente:

1.- El fitoplancton constituye el primer nivel en la cadena alimenticia marina y ello es fundamental en la determinación del “como” afectan los cambios climáticos globales a las especies existentes en el planeta. Establecer una relación entre las condiciones atmosféricas y la actividad biológica del fitoplancton, podría permitir establecer alertas tempranas y planificar las posibles soluciones. La retroalimentación fitoplancton-nubes consiste en que el aumento de la temperatura contribuye a un desarrollo más rápido del fitoplancton y éste a su vez a una mayor producción de DMS, y por lo tanto, de sus derivados oxidados en el aerosol. Estos aerosoles actúan como núcleos de condensación, lo que provocaría mayor nubosidad, y con ello, un mayor albedo generando así una disminución de la temperatura.

2.- El estudio de los aerosoles aplicado a la paleoclimatología, en particular a testigos de hielo, y establecer su comportamiento en el pasado a través, por ejemplo de la determinación de MSA permitiría adquirir el conocimiento necesario para estimar la relación atmósfera-superficie (hielo, nieve, océano) para las condiciones que prevalecieron en el pasado. Esto requiere datos en un amplio rango de condiciones, incluyendo el año completo y muchas localidades.

7. BIBLIOGRAFÍA

Abram, N., Mulvaney, R., Wolf, E., Mudelsee, M., 2007, "Ice core records as sea ice proxies: an evaluation from Weddell Sea region of Antarctica", *J. Geophys. Res.*, 112, D15101. doi:10.1029/2006JD008139.

Alcota, C., 2000, "Evolución del material particulado fino de la baja troposfera antártica: comportamiento físico y químico", Tesis para optar al título de Químico, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Andreae, M., Raemdonck, H., 1983, "Dimethylsulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global review", *Science*, 221, 744-747.

Andrae, M., 1995, Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In: Henderson-Sellers, A. (Ed), *World Survey of Climatology*, vol. 16, *Futures Climates of the World*, Elsevier, New York, pp. 341-392.

Arimoto, R., 2001. "Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition", *Earth-Science Reviews*, 54 (1-3), 29-42.

Aristarain, A., Delmas, R., Stievenard, M., 2004, "Ice-core study of the link between sea-salt aerosol, sea-ice cover and climate in the Antarctic Peninsula area", *Climate Change*, 67, 63-86.

Artaxo, P., Rabello, M., Maenhaut, W., Grieken, R., 1992, "Trace metals and individual particle analysis of atmospheric aerosol from the Antarctic Peninsula", *Tellus* 44B, 318-334.

Asmi, E., Frey, A., Virkkula, A., Ehn, M., Manninen, H., Timonen, H., Tolonen-Kivimaki, O., Aurela, M., Hillamo, R., Kulmala, M., 2010, "Hygroscopicity and chemical composition of Antarctic sub-micrometre aerosol particles and observations of new particle formation", *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4253-4271.

Ayers, G., Ivey, J., Gillett, R., 1991, "Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulfide, methane sulfonate, and sulphate in marine air", *Nature*, 349, 404-406.

Bales, R., Wolf, E., 1995, "Interpreting natural climate signals in ice cores", *Eos Trans*, AGU, 76, 477-483.

Bardouki, H., Berresheim, H., Vrekoussis, M., Sciare, J., Kouvarakis, G., Oikonomou, K., Schneider, J., Mihalopoulos, N., 2003, "Gaseous (DMS, MSA, SO₂,

H₂SO₄ y DMSO y particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete”, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1871-1886.

Bashurova, V., Dreiling, V., Hodger, T., Jaenicke, R., Koutsenogii, K., Koutsenogii, P., Kramer, M., Makarov, V., Obolkin, V., Potjomkin, V., Pusep, A., 1992, “Measurements of atmospheric condensation nuclei size distributions in Siberia”, *J. Aerosol Sci.*, 23, 191-199.

Bates, T., Lamb, B., Guenther, A., Dignon, J., Stoiber, R., 1992a, “Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources”, *J. Atmos. Chem.*, 14, 315-337.

Bates, T., Calhoun, J., Quinn, P., 1992b, “Variations in the methane sulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean”, *J. Geophys. Res.*, 97, 9859-9865.

Becagli, S., Castellano, E., Cerri, O., Curran, M., Frezzotti, M., Marino, F., Morganti, A., Proposito, M., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., 2009, “Methanesulphonic acid (MSA) stratigraphy from a Talos Dome ice core as a tool in depicting sea ice changes and southern atmospheric circulation over the previous 140 years”, 2009, 1051-1058.

Berg, O., Swietlicki, E., Krejci, R., 1998, “Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the first Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)”, *Journal of Geophysical Research*, 103, 16535-16545.

Berresheim, H., 1987, “Biogenic sulphur emissions from the Subantarctic and Antarctic oceans”, *J. Geophys. Res.*, 92, 13245-13262.

Berresheim, H., Wine, P., Davis, D., 1995, “Composition, Chemistry and Climate of the atmosphere”, Ed. R. K. Singh, New York, 251-307.

Berresheim, H., Huey, J., Thorn, R., Eisele, F., Tanner, D., Jefferson, A., 1998, “Measurements of dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica”, *J. Geophys. Res.*, 103, 1629-1637.

Bowen, H., 1979, “Environmental Chemistry of the elements”, Academic Press, Londres.

Charlson, R., Lovelock, J., Andreae, M., Warren, S., 1987, “Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate”, *Nature*, 326, 655-661.

Corporación Nacional Forestal de Chile. [en línea] <<http://www.conaf.cl/proteccion/seccion-estadisticas-historicas.html>> [consulta: 13 Octubre 2010]

Curran, M., Palmer, A., Van Ommen T., Morgan, V., Phillips, K., 2003, "Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s", *Science*, 302, 1203-1206.

Curtius, J. (2006). "Nucleation of atmospheric aerosol particles", *C. R. Physique*, 7, 1027-1045,

Davison, B., O'Dowd, C., Hewitt, C., Smith, M., Harrison, R., Peel, D., Wolff, E., Mulvaney, R., Schwikowski, M., Baltensperger, U., 1996, "Dimethyl sulfide and its oxidation products in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans", *Atmos. Environ.*, 30, 1895-1906.

Dixon, D., Mayewski, P., Kaspari, S., Kreutz, K., Hamilton, G., Maasch, K., Sneed, S., Handley, M., 2005, "A 200 year sulfate record from 16 Antarctic ice cores and associations with Southern Ocean sea-ice extent", *Ann. Glaciol.*, vol.41 n°1, 155-166.

Downey, A., Jasper, J., Gras, J., Whittlestone, S., 1990, "Lower tropospheric transport over the Southern Ocean", *J. Atmos. Chem.*, 11, 43-68.

Esquivel, L., 2003, "Orígenes y caracterización química de aerosoles PM-3 y de precipitaciones en isla Rey Jorge, península Antártica", Tesis para optar al título de Químico, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., 2000, "Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiment, and application", Academic Press, cap. 9, 381-391.

Gabric, A., Cropp, R., Hirst, T., Marchant, H., 2003, "The sensitivity of dimethyl sulfide production to simulated climate change in the Eastern Antarctic Southern Ocean", *Tellus*, 55B, 966-981.

Gabric, A., Shephard, J., Knight, J., Jones, G., Trevena, A., 2005, "Correlations between the satellite-derived seasonal cycles of phytoplankton biomass and aerosol optical depth in the Southern Ocean: evidence for the influence of sea ice", *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB4018.doi:10.1029/2005GB002546.

Ginoux, P., Prospero, J.M., Torres, O., Chin, M., 2004, "Long-term simulation of dust distribution with the GOCART model: correlation with the North Atlantic oscillation", *Environmental Modeling and Software*, 19, 113-128.

Gondwe, M., Krol, M., Gieskes, W., Klaasen, W., De Baar, H., 2003, "The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO₂, y NSS SO₄⁼", *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 2, 1056.

Guor-Cheng, F., Yuh-Shen, W., Shih-Yu, C., Shih-Han, H., Jui-Yeh, R., 2006, "Size distributions of ambient air particles and enrichment factor analyses of metallic elements at Taichung Harbor near the Taiwan Strait", *Atmospheric Res.*, 81, 320-333.

Haddad, P., Jackson, P., Shaw, M., 2003, "Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection", *J. Chromatography A*, 1000, 725–742.

Hall, J., Wolf, E., 1998, "Causes of seasonal and daily variations in aerosol sea-salt concentrations at a coastal antarctic station", 1998, *Atmos. Environment*, 32, 3669-3677.

Hegg, D., Radke, L., Hobbs, P., 1991, "Measurements of aitken nuclei and cloud condensation nuclei in the marine atmosphere and their relation to the DMS-cloud-climate hypothesis", *J. Geophys. Res.*, 96, 18727-18733.

Heidam, N., 1985, "Cristal enrichment in the arctic aerosol", *Atmospheric Environment*, 19, 2083-2097.

Jaenicke, R., "Tropospheric Aerosols" En: Hobbs, P, "Aerosol-Cloud-Climate Interactions", Academic Press, California, USA, 1993. pp. 1-32.

Huang, S., Rahn, K., Arimoto, R., 1999, "Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island", *Atmospheric Environment*, 33, 2169-2185.

Hynes, A., Wine, P., Semmens, D., 1986, "Kinetics and mechanism of OH reactions with organics sulfides", *J. Phys. Chem.*, 90, 4148-4156.

Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001, "*Climate change 1994: radiative forcing of climate*", Report to IPCC from the Scientific Assessment Group (WGI), Cambridge University Press, New York.

Ibanez, J., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., Mohan, M., "The Chemistry of Processes in the Hydrosphere", En su: "Environmental Chemistry Fundamentals", Landolt-Bornstein New Series, Spinger, Berlin, 2007, 107p.

Jaenicke, R., "Meteorology", En su: "Numerical data and functional relationships in Science and Technology", Landolt-Bornstein New Series, Spinger, Berlin, 1988, pp. 391-457.

John, B., Sigden, O., 1971, "Raised marine features, and phases of glaciation in the south Shetland island", *Brith. Antarc. Surv. Bull.*, 24, 45-111.

Jourdain, B., Legrand, M., 2001, "Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica)(December 1998 at July 1999)". *J. Geophys. Res.*, 106, 14391-14408.

Keene, W, Galloway, J., 1988, "The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding", *Tellus* 40, 322–334.

Keller, M. D., Bellows, W. K. and Guillard, R. L., 1989, "Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton", Biogenic sulfur in the environment (eds. E. S. Saltzman and W. J. Cooper), American Chemical Society, Washington, DC.

Kerminen, V., Teinila, K., Hillamo, R., Nakae, S., 2000, "Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere", *Atmospheric Environment*, 34, 2817–2825.

Kettle, A. J., Andreae, M. O., 2000, "Flux of dimethylsulphide from the oceans: a comparison of updated data sets and flux models", *J. Geophys. Res.*, 105, 26793–26808.

Kientzler, C., Arons, A., Blanchard, D., Woodcock, A., 1954, "Photographic investigation of the projection of droplets by bubbles bursting at a water surface", *Tellus*, 6, 1–7.

Know, T., Lee, B., (2002) "Precipitation anomalies around King Sejong Station, Antarctica associated with El Niño/Southern Oscillation", *Ocean and Polar research*, 24 (1), 19-31.

Knudsen and Carver, 1994, "Accuracy of the isentropic trajectories calculated for the EASOE Campaign", *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1199–1202.

Kohler, H., 1936, "The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets", *Transactions of the Faraday Society*, 32, 1152–1161.

Kohler, H., 1941, "An experimental investigation on sea water nuclei", *Nova Acta Regional Society, Upsaliensis*, 4, 1–55.

Kottmeier, C., 1998, "Trajectories in the Antarctic lower troposphere", *J. Geophys. Res.*, 109, 10947-10959.

Latham, J., Smith, M., 1990, "Effect on global warming of wind-dependent aerosol generation at the ocean surface", *Nature*, 347, 372-373.

Leal, M., Joppert, M., Licínio, M., Evangelista, H., Maldonado, J., (2008) "Atmospheric impacts due to Anthropogenic activities in remote areas: the case of study of Admiralty Bay/King George Island/Antarctic Peninsula", *Water, Air, Soil Pollut*, 188, 67-80.

Leck, C., Larsson, U., Bagander, L. E., Johansson, S., Hajdu, S., 1990, "DMS in the Baltic Sea Annual variability in relation to biological activity", *J. Geophys. Res.*, 95, 3353–3363.

Lee Jr., R. E., 1972, "The Size of Suspended Particulate Matter in Air", *Science*, 178 (4061), 567-575.

Legrand, M., Kirchner, S., 1988, "Polar atmospheric circulation and chemistry of recent (1957-1983) South Polar precipitation", *Geophys. Res. Lett.*, 15, 879-882.

Legrand, M., Feniet-Saigne, C., 1991, "Methanesulfonic acid in south polar snow layers: A record of strong El Niño?", *Geophys. Res. Lett.*, 18, 187-190.

Legrand, M., Feniet-Saigne, C., Saltzman, E., Germain, C., 1992, "Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice core", *J. Atmos. Chem.*, 14, 245-260.

Legrand, M., 1995, "Sulphur-derived species in polar ice: A review, in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*", NATO ASI Ser., Springer-Verlag, New York, 30, 91-119.

Legrand, M., De Angelis, M., 1995, "Origins and variations of Light carboxylic acids in polar precipitation", *J. Geophys. Res.*, 100 (n°D1), 1445-1462.

Legrand, M., Pasteur, E., 1998, "Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow", *J. Geophys. Res.*, 103, 10991-11006.

Legrand, M., Ducroz, F., Wagenbach, D., Mulvaney, R., Hall, J., 1998, "Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions", *J. Geophys. Res.*, 103, 11043-11056.

Legrand, M., Sciare, J., Jourdain, B., Genthon, C., 2001, "Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer", *J. Geophys. Res.*, 106, 14409-14422.

Lelieveld, J., Roelofs, G., Ganzeveld, G., Feichter, L., Roghe, J., 1997, "Terrestrial sources and distribution of atmospheric sulphur", *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, vol. 352 n°1350, 149-158.

Levasseur, M., Michaud, S., Egge, J., Cantin, G., Nejstgaard, J. C., Sanders, R., Fernandez, E., Solberg, P. T., Heimdal, B. And Gosselin, M., 1996, "Production of DMSP and DMS during a mesocosm study of an *Emiliana huxleyi* bloom: influence of bacteria and *Calanus finmarchicus* grazing", *Marine Biol.*, 126, 609-618.

Liss, P., Hatton, A., Malin, G., Nightingale, P., Turner, S., 1997, "Marine Sulphur Emissions", *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, vol. 352 n°1350, 159-169.

Lundgren, D., Burton, R., 1995, "Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions", *Inhalation Toxicology*, 7, 131.

Malin, G., Turner, S., Liss, P., 1992, "Sulfur: the plankton/climate connection", *J. Phycol.*, 28, 590-597.

McInnes, L., Covert, D., Quinn, P., germani, M., 1994, "Measurements of chloride depletion and sulfur enrichment in individual sea-salt particles collected from remote marine boundary layer", *J. Geophys. Res.*, 99, 8257-8268.

McKenna, D., Jones, R., Austin, J., Browell, E., McCormick, M., Krueger, A., Tuck, A., 1989, "Diagnostic studies of the Antarctic vortex during the 1987 airborne Antarctic ozone experiment: ozone miniholes", *J. Geophys. Res.*, 94, 11641-11668.

Mehlmann, A., 1986, "Grobenverteilung des Aerosolnitrate und seine Beziehung zur gasformigen Salpetersaure", PhD Dissertation University Mainz.

Minikin, A., Legrand, M., Hall, J., Wagenbach, D., Kleefeld, C., Wolff, E., Pasteur, E., Ducroz, F., 1998, "*Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation*", *J. Gophys. Res.*, 103, 10975-10990.

Mishra, V.K., Ki-Hyun Kim, Sungmin Hong, Khanghyun Lee, 2004, "Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic Peninsula", *Atmospheric Environment*, 38, 4069–4084.

Moorthy, K.K., Satheesh, S.K., 2000, "Characteristics of aerosols over a remote island, Minicoy in the Arabian Sea, Optical properties and retrieved size characteristics", *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 126, 81–109.

Morganti, A., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., (2007) "An improved flow analysis–ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores", *Analytica Chimica Acta*, 603, 190–198.

Mozurkevich, M., 1995, "Mechanism for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions", *J. Geophys. Res.*, 100, 14199-14207.

Mulvaney, R., Peel, D., 1988, "The ratio of MSA to non-sea-salt sulphate in Antarctic Peninsula ice cores", *Tellus, Series B – Chemical and Physical Meteorology* (ISSN 0280-6509), vol 44B, n°4, 295-303.

Myhre, G., et al., 1998, "*New estimates of radiative forcing due to well mixed greenhouse gases*", *Geophysics Res. Letters* 25 (14), 2715–2718.

Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K., (2002) "Sources of sodium in atmospheric fine particles", *Atmospheric Environment*, 36, 4367–4374.

Ortiz, J., Préndez, M., Solezzi, S., (1986) "Utilización y manejo de un impactador de cascada Andersen en el estudio de los aerosoles atmosféricos", *Medio Ambiente*, 8 (1), 3-8.

Pacheco, M., Sanhueza, E., Romero, J., 2005, "Química atmosférica en la Gran Sabana II: Distribución de tamaño y composición de los aerosoles solubles en agua", *Interciencia: Revista de ciencia y tecnología de América*, 30, 611-617.

Parameswaran K., et al., 1995, "Effect of wind speed on mixing region aerosol concentrations at a tropical station", *J. Of Applied Meteorology*, 34 1392-1397.

Park, J., Sakurai, H., Vollmers, K., McMurry, P. H., 2004, "Aerosol size distributions measured at the South Pole during ISCAT", *Atmos. Environ.*, 38, 5493–5500.

Pasteur, E., Mulvaney, R., Peel, D., Saltzman, E., Whung, P., 1995, "A 340 year record of biogenic sulfur from the nWeddell Sea area, Antarctica", *Ann. Glaciol.*, 21, 169-174.

Peel, D., Mulvaney, R., 1992, "Time-trends in the pattern of ocean-atmosphere exchange in an ice core from the Weddell Sea sector of Antarctica", *Tellus*, 44, 430-442.

Petit, J., Briat, M., Royer, A., 1981, "Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength", *Nature*, 293, 391-394.

Prendez, M., Alvarado, G. and Serey, I., "Some Guidelines to Improve Air Quality Management in Santiago, Chile: from Commune to Basin level" In: "Air aQuality / Book 2", Nicolas Mzseo Editor INTECH Open Access Publisher ISBN 978-953-307-569-3. pages 305-328.

Prospero, J. M., 2002, "Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product", *Reviews of Geophysics* (1): Art. No. 1002.

Pszenny, A., Castelle, A., Galloway, J., 1989, "A study of the sulfur cycle in the Antarctic marine boundary layer", *J. Geophys. Res.*, 94, 9818-9830.

Quinn, P., Bates, T., Johnson, J., Covert, D., Charlson, R., 1990, "Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean", *J. Geophys. Res.*, 95, 16405-16416.

Quinn, P., Bates, T., Coffman, D., Miller, T., Johnson, J., Covert, D., Putaud, J., Neusüß, C., Novakov, T., 2000, "A comparison of aerosol chemical and optical properties from the 1st and 2nd Aerosol Characterization Experiments", *Tellus*, 52B, 239-257.

Rahn, K., 1976, "The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical report", Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, Kingston, Rhode Island 02881.

Read, K., Lewis, A., Bauguitte, S., Rankin, A., Salmon, R., Wolff, E., Saiz-Lopez, A., Bloss, W., Heard, D., Lee, J., Plane, J., 2008, "DMS and MSA measurements in the

Antarctic Boundary Layer: impact of BrO on MSA production”, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2985-2997.

Russia`s Weather server. Weather archive. Antarctica. Base Pkte. Eduardo Frei [en línea]<http://meteo.infospace.ru/wcarch/html/e_day_stn.sht?stn=4931&dd=29&mm=4&yyy=2009&id=&prev> [consulta: 7 Septiembre 2010]

Salma, I., Maenhaut, W., Záray, G., (2002), “Comparative study of elemental mass size distributions in urban atmospheric aerosol”, *Journal of Aerosol Science*, 33, 339-356.

Saltzman, E., Savoie, D., Zika, R., Prospero, J., 1983, “Methane sulfonic acid in the marine atmosphere”, *J. Geophys. Res.*, 88, 10897-10902.

Saltzman, E., Savoie, D., Prospero, J., Zika, R., 1986, “Methane sulfonic acid and non-sea-sulphate in Pacific air: Regional and seasonal variations”, *J. Atmos. Chem.*, 4, 227-240.

Satheesh, S., Moorthy, K., 2005, “Radiative effects of natural aerosols: A review”, *Atmospheric Environment*, 39, 2089-2110.

Savoie, D., Prospero, J., Larsen, R., Huang, F., Izaguerri, M., Huang, T., Snowdon, T., Custals, L., Sanderson, C., 1993, “Nitrogen and Sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer station, and Marsh (King George Island)”, *J. Atmos. Chem.*, 17, 95-122.

Sedwick, P., DiTullio, G., 1997, “Regulation of algal blooms in Antarctic shelf waters by the release of iron from melting sea ice”, *Geophys. Res. Lett.*, 24 (20), 2515-2518.

Seinfeld, J., Carmichael, G., Arimoto, R., Conant, W., Brechtel, F., Bates, T., Cahill, T., Clarke, A., Flatau, P., Huebert, B., Masonis, S., Quinn, P., Russell, L., Russell, P., Shimizu, A., Shinzuka, Y., Song, C., Tang, Y., Uno, I., Weber, R., Woo, J., Zhang, X., 2004, “Regional climatic and atmospheric chemical effects of Asian dust and pollution”, *Bulletin of American Meteorological Society*, 367-380.

Seinfeld, J., Pandis, S., 2006, “Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to Climate Change”, John Wiley Sons, Inc., 2^a Ed., 268p.

Sellegri, K., Gourdeau, J., Putaud, J., Despiou, S., 2001, “Chemical composition of marine aerosol in a Mediterranean coastal zone during the FETCH experiment”, *J. Geophys. Res.*, 106, 12023-12037.

Simo, R., 2001, “Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links”, *Trends Ecol. Evol.*, 16, 287-294.

Small, H., Stevens, T., Bauman, W., 1975, “Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection”, *Anal. Chem.* 47, 1801.

Speir, T., Cowling, J., 1984, "Ornithogenic soils of the Cape Bird Adelie Penguin Rookeries, Antarctica, 1, Chemical Properties", *Polar Biol.*, 2, 207-211.

Spiro, P., Jacob, D., Logan, J., 1992, "Global inventory of sulfur emissions with 1' x 1' resolution", *J. Geophys. Res.*, 97, 6023-6036.

Stickel, R., Zhao, Z., Wine, P., 1993, "Branching ratios for hydrogen transfer in the reaction of OD radicals with CH₃SCH₃ and CH₃SC₂H₅", *Chem. Phys. Lett.*, 212, 312-318.

Stuhlman Jr., O., 1932, "Thermodynamics of effervescence", *Journal of Applied Physics*, 2 (6), 457-466.

Sutton, M., Asman, W., Schjorring, J., 1994, "Dry deposition of reduced nitrogen", *Tellus*, 46, 255-273.

Teinilä, K., Hillamo, R., Kerminen, V., Beine, H., 2003 "Aerosol chemistry during the NICE dark and light campaigns", *Atmospheric Environment*, 37, 563-575.

Tegen, I., Werner, M., Harrison, S.P., Kohfeld, K.E., 2004, "Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission", *Geophysics Research Letters*, 31, L05105.

Udisti, R., Becagli, S., Traversi, R., Vermigli, S., Piccardi, G., 1998a, "Preliminary evidence of a biomass-burning event from a 60 year-old firn core from Antarctica by ion chromatographic determination of carboxylic acids", *Annals of Glaciology*, 27, 391-397.

Udisti, R., Traversi, R., Becagli, S., Piccardi, G., 1998b, "Spatial distribution and seasonal pattern of biogenic sulphur compounds in snow from northern Victoria Land, Antarctica", *Ann. Glaciol.*, 27, 535-542.

Ugolini, F., 1972, "Ornithogenic soils of Antarctica, in Antarctic Terrestrial Biology", *Antarct. Res. Ser.*, 20, 181-193.

Vairavamurthy, A., Andreae, M., Iverson, R., 1985, "Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations", *Limnol. Oceanogr.*, 30, 59-70.

Vega, C., 2008, "Análisis e interpretación de las concentraciones de aniones en testigos de hielo de la isla James Ross, península antártica", Tesis para optar al título de Químico, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Vinit K. Mishra, Ki-Hyun Kim, Sungmin Hong, Khangyun Lee, (2004) "Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic Peninsula", *Atmospheric Environment*, 38, 4069-4084.

- Vinoj, V., Satheesh, S.K., 2003, "Measurements of aerosol optical depth over Arabian Sea during summer monsoon season", *Geophysics Research Letters*, 30 (5) Art. No. 1263.
- Vogt, R., Crutzen, P., Sander, R., 1996, "A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in remote marine boundary layer", *Nature*, 383, 327-329.
- Wagenbach, D., Görlach, U., Moser, K., Münnich, K., 1988, "Coastal Antarctic aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content", *Tellus*, 40B, 426-436.
- Wagenbach, D., Ducroz, F., Mulvaney, R., Keck, L., Minikin, A., Legrand, M., Hall, J., Wolff, E., 1998a, "Sea-salt aerosol in coastal Antarctic region", *J. Geophys. Res.*, 103, 10961-10974.
- Wagenbach, D., Legrand, M., Fisher, H., Pichlmayer, F., Wolff, E., 1998b, "Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites", *J. Geophys. Res.*, 103, 11007-11020.
- Warneck, P., 1988, "Chemistry of the Natural Atmosphere", Academic Press.
- Welch, K., Mayewski, P., Whitlow, S., 1993, "Methanesulphonic acid in coastal Antarctic snow related to sea-ice extent", *Geophys. Res. Lett.*, 20, 443-446.
- Whitby, K., Husar, R., Liu, B., 1972, *J. Colloid Interface Sci.*, 39, 17.
- Whitby, K., 1978, "The physical characteristics of sulfure aerosols", *Atmospheric Environment*, 12, 135.
- Winkel, P., 1975, "Chemical analysis of Aitken particles ($< 0.2 \mu\text{m}$ radius) over the Atlantic Ocean", *Geophys. Res. Lett.*, 2, 45-48.
- Winter, B., Chylek, P., 1997, "Contribution of sea salt aerosol to the planetary clear-sky albedo", *Tellus-B*, 49 (1), 72-79.
- Wolf et al., Hall, J., Mulvaney, R., Pasteur, C., Wagenbach, D., Legrand, M., 1998, "Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica", 103, 11057-11070.
- Xie, Y., Hopke, P., Paatero, P., Barrie, L., Li, S., 1999, "Identification of source nature and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine", *Atmospheric Environment*, 33, 2549-2562.
- Zao, Y., Gao, Y., 2008, "Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast", *Science of the Total Environment*, 407, 541-547.

8. ANEXOS

Anexo 1	Análisis de Componentes Principales	71
Anexo 2	Condiciones Meteorológicas y MP3	77
Anexo 3.	Distribución diferencial de masa versus logaritmo de tamaño de partícula	81
Anexo 4.	Factor de Enriquecimiento	88
Anexo 5.	Incertidumbre: “Curva de calibración”.	92

Anexo 1. Análisis de Componentes Principales

a) ACP agrupados por dirección de viento predominante ESE (este-sureste), distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2007.

I)	Componente	
	1	2
Na ⁺	,944	,208
NH ₄ ⁺	,905	-,382
ss-K ⁺	,820	,444
ss-Ca ⁺²	,829	-,065
ss-Mg ⁺²	,951	,010
F ⁻	-,184	,944
Cl ⁻	,952	,076
ss-SO ₄ ⁺²	-,070	,983
% Var.	61,5	28,2
% Acum	61,5	89,7

II)	Componente		
	1	2	3
Na ⁺	,780	-,170	,494
NH ₄ ⁺	,666	,394	-,405
ss-K ⁺	,798	-,518	-,191
nss-Ca ⁺²	,808	-,166	-,174
NO ₂ ⁻	,641	,494	-,467
ss-SO ₄ ⁺²	,469	-,671	,083
nss-SO ₄ ⁺²	,355	,431	,812
MSA ⁻	,868	,304	,173
% Var.	48,1	18,2	17,4
% Acum	48,1	66,3	83,7

b) ACP agrupados por dirección de viento predominante WNW (oeste-noroeste), distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2007.

I)	Componente	
	1	2
Na ⁺	,664	,462
ss-K ⁺	,980	,109
ss-Mg ⁺²	,907	,340
Cl ⁻	,933	,267
NO ₃ ⁻	-,598	,795
ss-SO ₄ ⁺²	-,681	,728
% Var.	65,3	26,2
% Acum	65,3	91,5

II)	Componente		
	1	2	3
Na ⁺	,976	,168	-,106
ss-K ⁺	,609	,652	,418
nss-K ⁺	-,465	,847	-,239
ss-Mg ⁺²	-,759	,601	-,046
Cl ⁻	,066	,891	,448
NO ₃ ⁻	-,303	-,692	,606
ss-SO ₄ ⁺²	,927	,024	-,154
% Var.	43,9	40,1	12,0
% Acum	43,9	84,0	86,0

c) ACP agrupados por trayectorias inversas que describen orígenes comunes de las masas de aire, en este caso, la provenientes del mar de Weddell, distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2007.

I) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	,983	,114	,026	,052
NH ₄ ⁺	,957	-,215	,111	-,042
ss-K ⁺	,971	,143	,088	,121
nss-K ⁺	-,483	-,098	,866	,056
ss-Mg ⁺²	,987	,021	,067	-,013
ss-Ca ⁺²	,913	-,033	,147	,274
F ⁻	-,213	,955	,121	,165
Cl ⁻	,996	,069	-,033	-,026
NO ₃ ⁻	-,338	-,637	-,129	,677
ss-SO ₄ ⁺²	-,175	,940	-,105	,274
% Var.	60,5	23,0	8,4	6,6
% Acum	60,5	83,5	91,9	98,5

II) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	-,256	,910	-,235	,155
NH ₄ ⁺	,594	,672	,439	,060
ss-K ⁺	-,393	,903	-,048	,110
nss-Ca ⁺²	,060	-,291	,794	,350
Cl ⁻	-,354	,872	-,313	-,030
NO ₃ ⁻	-,684	-,364	,022	,626
NO ₂ ⁻	,771	,322	,440	-,299
ss-SO ₄ ⁺²	,159	,661	,450	,285
nss-SO ₄ ⁺²	,777	-,040	-,527	,316
MSA ⁻	,895	,004	-,281	,334
HCOO ⁻	,950	-,064	-,247	,090
% Var.	37,2	32,9	16,3	8,6
% Acum	37,2	70,1	86,4	95,0

d) ACP agrupados por trayectorias inversas que describen orígenes comunes de las masas de aire, en este caso, la provenientes del océano Pacífico, distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2007.

I) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	,956	,081	,014	-,275
NH ₄ ⁺	,648	-,451	,218	,515
ss-Mg ⁺²	,979	,204	-,004	-,010
ss-Ca ⁺²	,574	,673	-,019	,358
nss-Ca ⁺²	,010	,640	-,747	,107
Cl ⁻	,946	,121	,068	-,289
NO ₃ ⁻	-,281	,877	,230	-,032
ss-SO ₄ ⁺²	-,292	,841	,451	,012
% Var.	46,0	32,6	10,8	7,1
% Acum	46,0	78,6	89,4	96,5

II) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	,908	,088	,288	-,285
NH ₄ ⁺	-,004	,474	,457	,734
ss-K ⁺	,983	-,174	,013	-,044
ss-Mg ⁺²	,548	-,106	,780	,211
Cl ⁻	,539	,038	,622	-,549
ss-SO ₄ ⁺²	,902	-,340	-,047	,217
nss-SO ₄ ⁺²	,578	,650	-,343	,340
MSA ⁻	,369	,927	-,063	-,011
HCOO ⁻	,393	,600	-,575	-,392
% Var.	45,0	26,0	17,3	10,4
% Acum	45,0	71,0	88,3	98,7

e) ACP correspondiente a la suma de las concentraciones de: I) las tres primeras etapas ($D_p > 1,4 \mu\text{m}$), y II) las tres últimas etapas ($D_p < 1,4 \mu\text{m}$) para el año 2007.

D) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	.800	-.400	.380	.080
NH ₄ ⁺	.645	.259	-.557	.299
ss-K ⁺	.948	-.025	.094	.170
nss-K ⁺	-.234	-.091	-.095	.216
ss-Mg ⁺²	.800	-.399	.381	.080
nss-Mg ⁺²	.068	-.830	.458	-.110
ss-Ca ⁺²	.974	-.080	.151	.089
nss-Ca ⁺²	-.202	.529	.089	.767
F ⁻	-.010	.706	.408	-.286
Cl ⁻	.919	.265	-.162	.062
NO ₃ ⁻	-.242	.111	.435	.779
NO ₂ ⁻	.592	.303	-.614	-.180
ss-SO ₄ ⁺²	.419	.219	.579	-.225
nss-SO ₄ ⁺²	-.152	.686	.643	-.203
MSA ⁻	.157	.807	.365	-.064
HCOO ⁻	.344	.621	-.296	-.138
% Var.	32,8	22,5	16,2	10,2
% Acum	32,8	55,3	71,5	81,7

II) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	-.670	.226	.118	.454
NH ₄ ⁺	.569	.464	.066	.291
ss-K ⁺	.121	.073	.666	.203
nss-K ⁺	.312	.812	.124	.140
ss-Mg ⁺²	.437	-.513	.435	-.269
nss-Mg ⁺²	-.314	-.289	-.424	.682
ss-Ca ⁺²	.252	.123	.718	.208
nss-Ca ⁺²	.464	.138	.352	.451
F ⁻	.387	-.368	-.531	.054
Cl ⁻	.012	.853	-.044	-.157
NO ₃ ⁻	-.228	-.259	.651	.081
NO ₂ ⁻	.459	.513	-.617	-.057
ss-SO ₄ ⁺²	-.651	-.059	-.144	.663
nss-SO ₄ ⁺²	.660	-.470	.018	.147
MSA ⁻	.640	.132	-.068	.398
HCOO ⁻	.752	-.415	-.226	.327
% Var.	23,1	18,2	16,6	11,9
% Acum	23,1	41,3	57,9	69,8

f) ACP agrupados por dirección de viento predominante ENE (este-noreste), distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2008.

I)	Componente	
	1	2
Na ⁺	,996	,071
NH ₄ ⁺	,941	,113
ss-K ⁺	,836	,355
ss-Mg ⁺²	,238	,931
nss-Ca ⁺²	-,381	,888
Cl ⁻	,916	,213
NO ₂ ⁻	,885	-,108
ss-SO ₄ ⁺²	-,393	,904
HCOO ⁻	,959	-,104
% Var.	60,8	29,8
% Acum	60,8	90,6

II)	Componente	
	1	2
Na ⁺	,885	-,461
NH ₄ ⁺	,783	,437
Cl ⁻	,848	-,523
NO ₂ ⁻	,964	,065
HCOO ⁻	,585	,764
% Var.	67,8	25,3
% Acum	67,8	93,1

g) ACP agrupados por dirección de viento predominante WNW (oeste-noroeste), distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2008.

I)	Componente		
	1	2	3
Na ⁺	,978	,194	-,060
NH ₄ ⁺	,866	-,280	,384
ss-K ⁺	,865	,294	,193
ss-Mg ⁺²	-,005	,915	,372
nss-Ca ⁺²	,837	-,478	,266
Cl ⁻	,988	,039	,052
NO ₂ ⁻	,967	,016	-,251
ss-SO ₄ ⁺²	,689	,218	-,683
% Var.	69,3	16,5	11,6
% Acum	69,3	84,8	96,4

II)	Componente	
	1	2
Na ⁺	,987	,151
NH ₄ ⁺	,712	-,591
ss-Mg ⁺²	,365	,897
Cl ⁻	,970	-,175
NO ₃ ⁻	,978	-,183
ss-SO ₄ ⁺²	,987	,072
MSA ⁻	,963	,230
% Var.	77,3	18,6
% Acum	77,3	95,9

h) ACP agrupados por trayectorias inversas que describen orígenes comunes de las masas de aire, en este caso, la provenientes del mar de Weddell, distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2008.

I) Ión	Componente	
	1	2
Na ⁺	,933	,168
NH ₄ ⁺	-,500	,746
ss-K ⁺	,999	,029
ss-Mg ⁺²	,983	,094
nss-Ca ⁺²	,878	,306
Cl ⁻	,937	,104
NO ₂ ⁻	-,302	,896
% Var.	68,9	21,5
% Acum	68,9	90,4

II) Ión	Componente		
	1	2	3
Na ⁺	,779	,437	,442
NH ₄ ⁺	,969	,040	-,182
ss-K ⁺	,849	-,412	,164
nss-Mg ⁺²	,155	,986	,049
nss-Ca ⁺²	-,405	-,580	,704
Cl ⁻	,982	-,182	,023
NO ₂ ⁻	,355	,885	,292
ss-SO ₄ ⁺²	,973	-,180	-,098
MSA ⁻	,873	-,466	,056
HCOO ⁻	,976	,031	-,112
% Var.	62,1	27,4	8,6
% Acum	62,1	89,5	98,1

i) ACP agrupados por trayectorias inversas que describen orígenes comunes de las masas de aire, en este caso, la provenientes del océano Pacífico, distinguiendo por tamaño de partícula (I) $D_p > 2 \mu\text{m}$, y II) $D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2008.

I) Ión	Componente	
	1	2
Na ⁺	,984	,172
NH ₄ ⁺	,861	-,396
ss-K ⁺	,915	-,086
ss-Mg ⁺²	,809	-,313
nss-Ca ⁺²	,861	-,391
Cl ⁻	,983	,039
NO ₂ ⁻	,942	,334
ss-SO ₄ ⁺²	,627	,776
% Var.	64,1	22,1
% Acum	64,1	86,2

II) Ión	Componente	
	1	4
Na ⁺	,936	,351
NH ₄ ⁺	,778	-,489
ss-K ⁺	,912	-,249
nss-K ⁺	-,157	,974
ss-Mg ⁺²	,075	,993
nss-Ca ⁺²	,897	-,301
Cl ⁻	,990	,001
ss-SO ₄ ⁺²	,997	-,017
MSA ⁻	,954	,287
HCOO ⁻	,898	,409
% Var.	68,7	19,5
% Acum	68,7	88,2

j) ACP correspondiente a la suma de las concentraciones de: I) las dos primeras etapas ($D_p > 2 \mu\text{m}$), y II) las cuatro últimas etapas ($D_p < 2 \mu\text{m}$) para el año 2008.

D) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	.911	.246	.063	-.199
NH ₄ ⁺	.558	.535	-.494	-.111
ss-K ⁺	.918	.156	.074	-.022
nss-K ⁺	.315	-.234	.083	.908
ss-Mg ⁺²	.681	-.117	.099	.711
nss-Ca ⁺²	.182	.228	.889	-.016
F ⁻	-.487	.811	.004	.237
Cl ⁻	.924	.285	.001	-.205
NO ₃ ⁻	-.441	.797	.326	.143
NO ₂ ⁻	-.404	.869	.100	.154
ss-SO ₄ ⁺²	.706	.166	-.116	-.039
nss-SO ₄ ⁺²	.270	.109	.912	-.220
HCOO ⁻	.175	.759	-.481	.080
% Var.	35,6	24,9	17,3	12,2
% Acum	35,6	60,5	77,8	90,0

II) Ión	Componente			
	1	2	3	4
Na ⁺	.844	.011	.010	.301
NH ₄ ⁺	.684	.021	-.123	.557
ss-K ⁺	.903	.060	-.181	.107
nss-K ⁺	.014	.889	-.241	-.354
ss-Mg ⁺²	.054	.890	-.241	-.348
nss-Ca ⁺²	.209	.707	.376	.334
F ⁻	.343	.799	-.298	.197
Cl ⁻	.952	-.157	.163	-.154
NO ₃ ⁻	.719	.120	.176	-.569
NO ₂ ⁻	.672	-.048	-.425	.273
ss-SO ₄ ⁺²	.842	-.266	.304	-.321
nss-SO ₄ ⁺²	.022	.541	.734	.267
MSA ⁻	.872	-.051	.333	-.144
HCOO ⁻	.768	-.271	-.364	-.108
% Var.	43,5	22,9	10,8	10,3
% Acum	43,5	66,4	77,2	87,5

Anexo 2. Condiciones Meteorológicas y MP3

I.- Temperatura

El cuadro 1 muestra los valores de temperatura promedio por muestra para cada año analizado.

Cuadro 1.- Valores de temperatura promedio para los años analizados.

	Año 1995	Año 1998	Año 1999	Año 2007	Año 2008
	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)
Muestra 1	3,55	3,55	1,30	1,35	1,99
Muestra 2	1,95	2,15	0,37	1,92	1,44
Muestra 3	2,45	1,90	1,98	1,15	2,00
Muestra 4	2,95	1,45	2,14	1,97	0,72
Muestra 5	1,95	2,15	1,31	1,88	- 1,95
Muestra 6	1,95	2,15	1,44	1,03	0,57
Muestra 7	2,05	2,80	1,29	- 1,89	- 2,65
Muestra 8	1,90	1,45	- 0,51	-0,62	- 1,45
Muestra 9	- 0,80	0,10	0,79	- 2,87	- 5,50
Muestra 10	0,15	- 0,40	0,74	0,07	- 1,86
Muestra 11	- 1,65	1,30	--	- 0,76	- 3,42
Muestra 12	- 1,15	1,05	--	- 2,23	- 5,24
Muestra 13	--	1,40	--	- 3,45	-4,49
Muestra 14	--	--	--	- 2,78	--
Muestra 15	--	--	--	- 6,45	--
Muestra 16	--	--	--	- 5,07	--
Promedio	1,28	1,62	1,09	-1,05	-1,53
σ	1,70	1,04	0,78	2,61	2,69

II.- Velocidad de los vientos

El cuadro 2 muestra los valores de velocidad de viento promedio por muestra para cada año analizado.

Cuadro 2.- Valores de velocidad de viento promedio para los años analizados.

	Año 1995	Año 1998	Año 1999	Año 2007	Año 2008
	(m/s)	(m/s)	(m/s)	(m/s)	(m/s)
Muestra 1	--	7,03	8,44	5,43	8,74
Muestra 2	--	6,39	10,03	5,33	9,17
Muestra 3	--	6,39	8,75	9,43	6,85
Muestra 4	--	6,58	8,58	7,14	9,27
Muestra 5	--	5,47	11,08	6,57	8,64
Muestra 6	--	9,17	10,39	6,11	8,58
Muestra 7	--	8,06	10,56	6,86	9,76
Muestra 8	--	6,17	8,97	7,57	11,33
Muestra 9	--	8,08	8,97	6,14	7,09
Muestra 10	--	8,75	11,08	8,33	9,30
Muestra 11	--	8,75	--	7,57	9,49
Muestra 12	--	7,72	--	8,43	9,55
Muestra 13	--	7,72	--	12,10	11,69
Muestra 14	--	--	--	8,00	--
Muestra 15	--	--	--	8,11	--
Muestra 16	--	--	--	6,57	--
Promedio	--	7,41	9,69	7,48	9,19
σ	--	1,15	1,05	1,68	1,36

III.- Dirección de los vientos

El cuadro 3 muestra la dirección de viento predominante registrada por muestra para cada año analizado.

Cuadro 3.- Dirección de viento predominante para los años analizados.

	Año 1995	Año 1998	Año 1999	Año 2007	Año 2008
Muestra 1	WNW	NNE	--	WNW	WNW
Muestra 2	NWN	ESE	--	NWN	WNW-ESE
Muestra 3	NWN	NNE-ESE	--	ESE	NWN-ENE
Muestra 4	WNW	WNW-ESE	--	NEN	WSW
Muestra 5	ESE	W-ESE	--	WNW	NEN
Muestra 6	WSW	WSW	--	WNW	NEN
Muestra 7	WNW	WSW	--	ESE	ESE
Muestra 8	WNW	NW	--	SWS	NEN
Muestra 9	ESE	ESE	--	ESE	ESE
Muestra 10	WNW	ESE	--	WNW	NWN
Muestra 11	WSW	NW	--	NEN	WSW
Muestra 12	NEN	NW	--	ESE	NEN
Muestra 13	--	NW	--	ESE	WNW
Muestra 14	--	--	--	ESE	--
Muestra 15	--	--	--	ESE	--
Muestra 16	--	--	--	ESE	--
Dirección Predominante	WNW	ESE	--	ESE	NEN

IV.- MP3

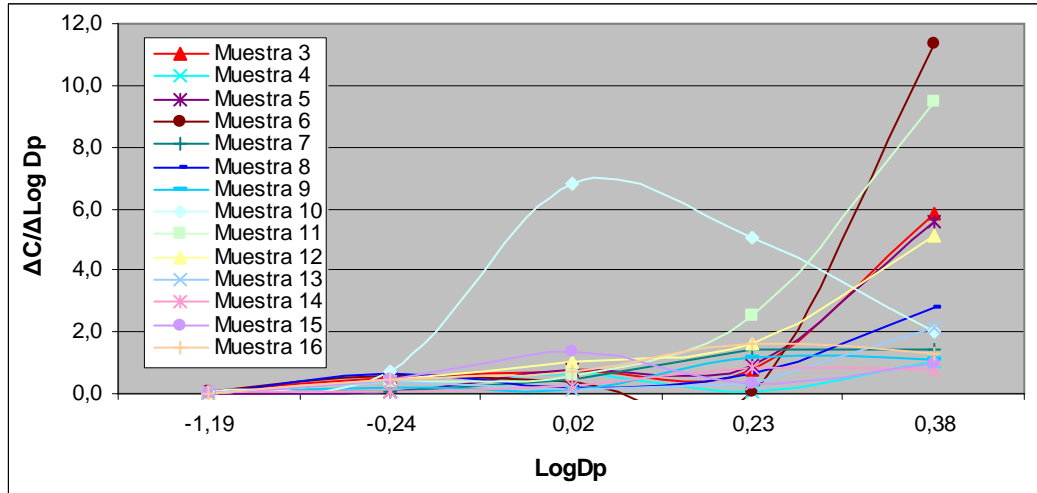
El cuadro 4 muestra el material particulado < 3µm para cada año analizado.

Cuadro 4.- MP3 para los años analizados.

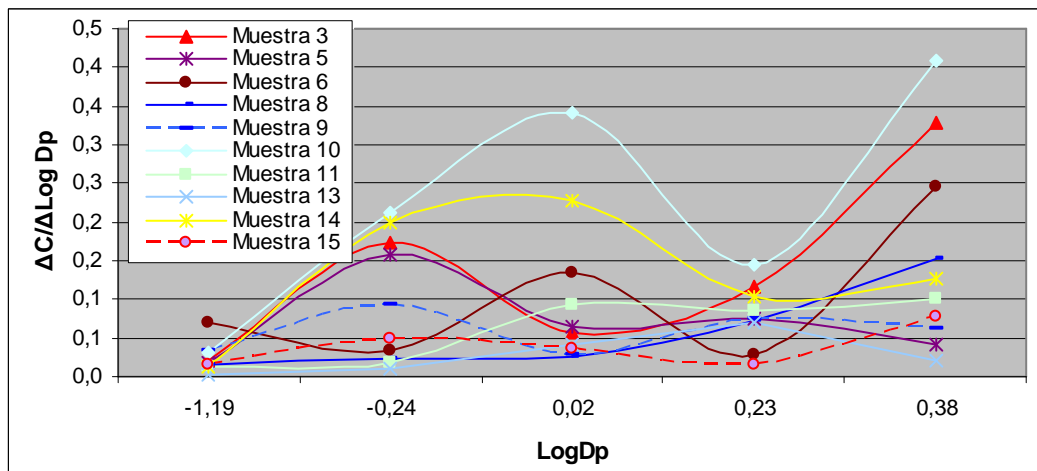
	Año 1995	Año 1998	Año 1999	Año 2007	Año 2008
	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
Muestra 1	26,32	8,14	-	6,76	10,31
Muestra 2	18,82	3,57	-	4,71	11,94
Muestra 3	25,65	2,98	-	10,90	9,30
Muestra 4	21,93	7,08	22,1	4,96	16,23
Muestra 5	15,85	7,22	15,4	5,40	7,72
Muestra 6	17,12	12,07	-	7,34	11,38
Muestra 7	29,27	10,28	23,7	7,97	3,86
Muestra 8	23,03	6,82	23,1	5,25	8,75
Muestra 9	20,03	4,44	-	5,04	5,38
Muestra 10	23,68	6,29	22,9	12,40	8,88
Muestra 11	24,05	16,44	-	12,20	11,52
Muestra 12	20,85	23,35	-	6,08	7,65
Muestra 13	-	19,92	-	5,68	9,33
Muestra 14	-	-	-	7,34	-
Muestra 15	-	-	-	4,58	-
Muestra 16	-	-	-	3,81	-
Promedio	22,22	9,66	21,44	8,39	9,40
σ	3,91	5,79	3,41	2,82	3,11

Anexo 3. Distribución diferencial de masa versus logaritmo de tamaño de partícula

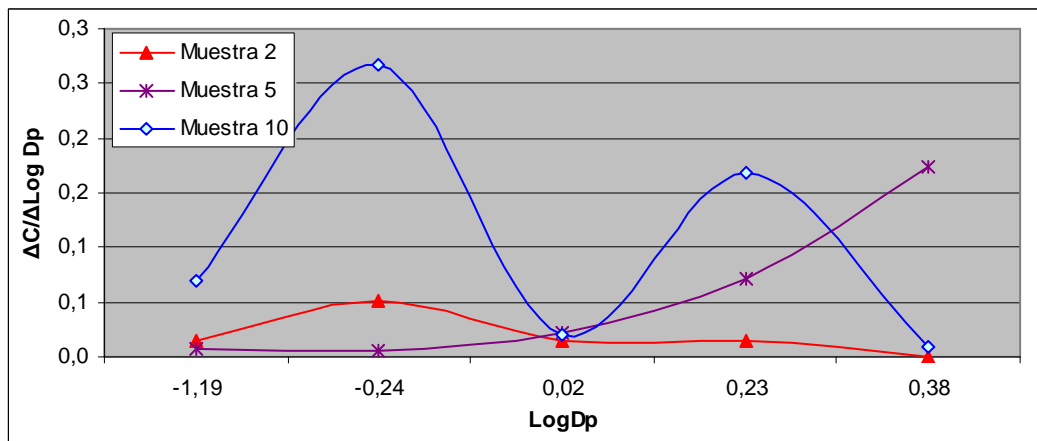
a) Distribución diferencial de masa versus log dp para Na⁺, año 2007.



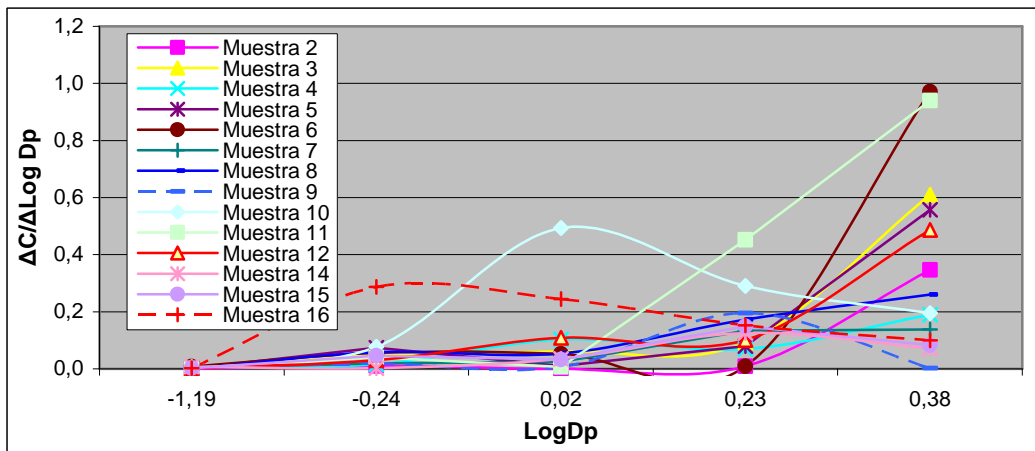
b) Distribución diferencial de masa versus log dp para NH₄⁺, año 2007.



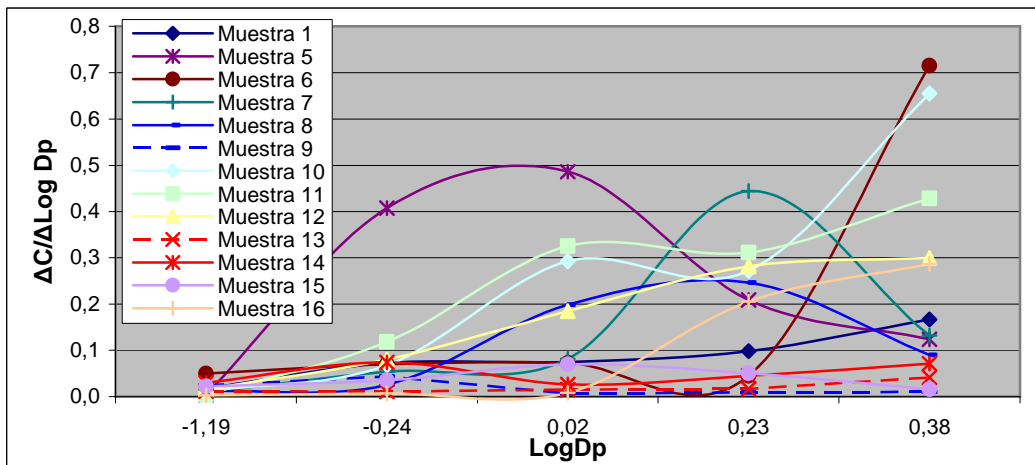
c) Distribución diferencial de masa versus log dp para K⁺, año 2007.



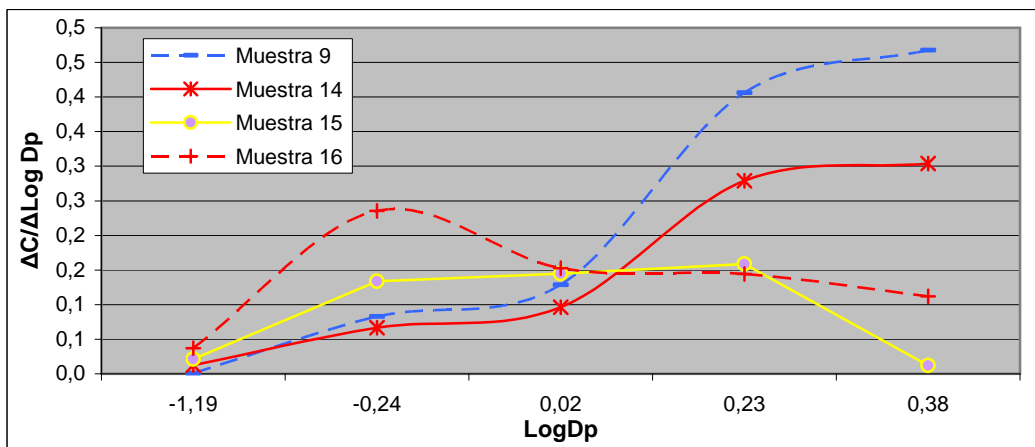
d) Distribución diferencial de masa versus log dp para Mg^{+2} , año 2007.



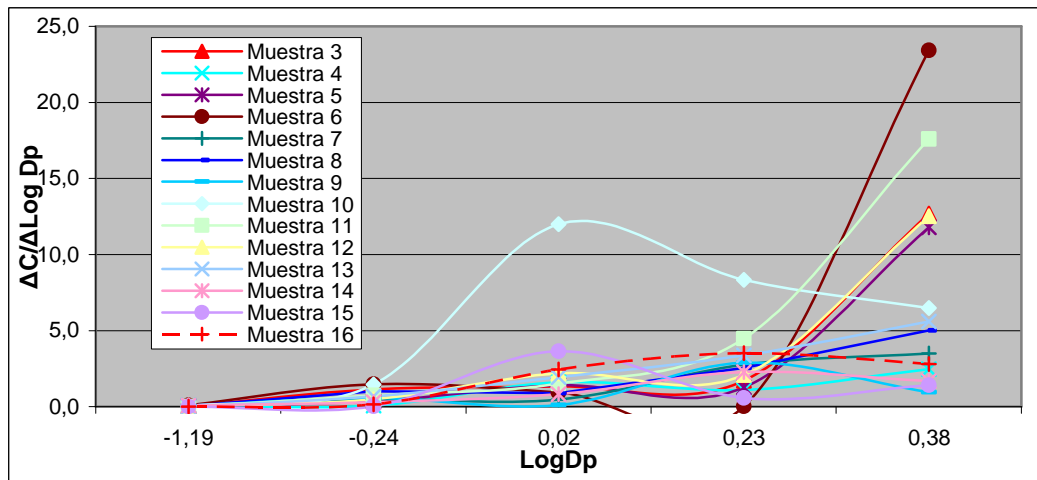
e) Distribución diferencial de masa versus log dp para Ca^{+2} , año 2007.



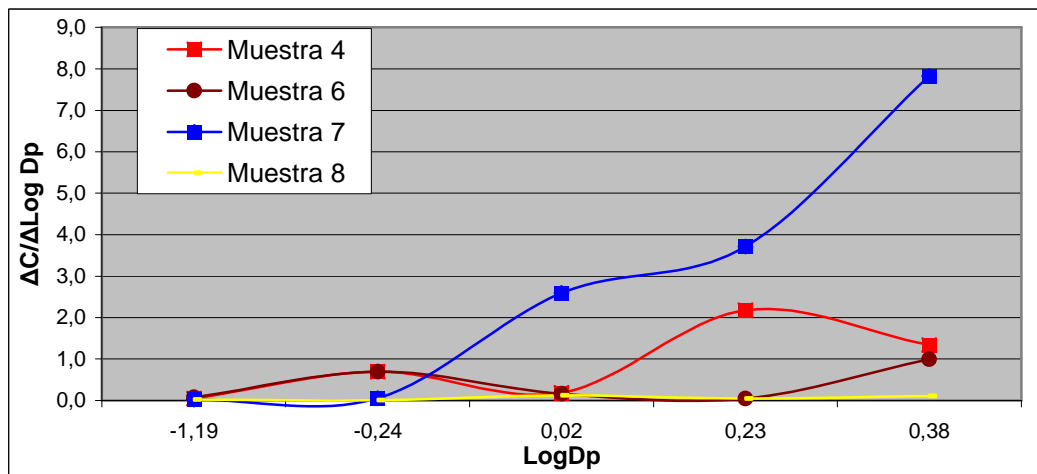
f) Distribución diferencial de masa versus log dp para F, año 2007.



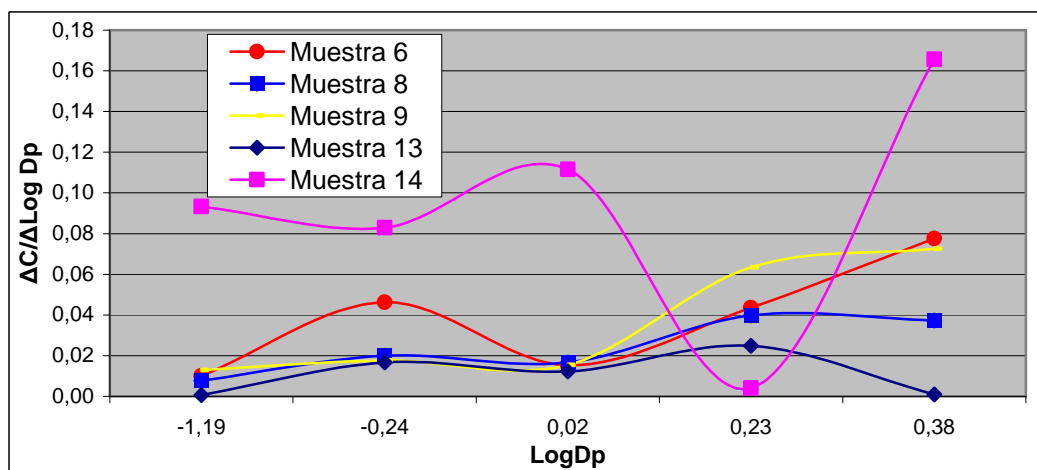
g) Distribución diferencial de masa versus log dp para Cl⁻, año 2007.



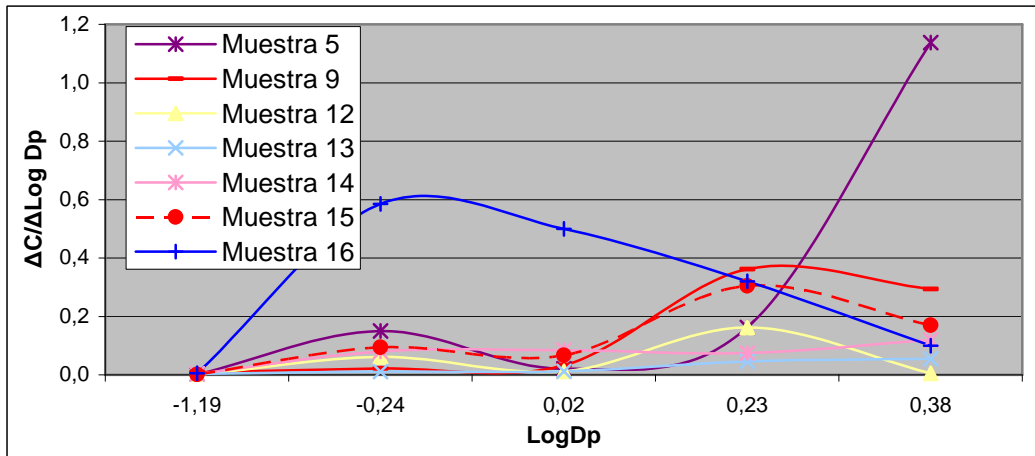
h) Distribución diferencial de masa versus log dp para NO₃⁻, año 2007.



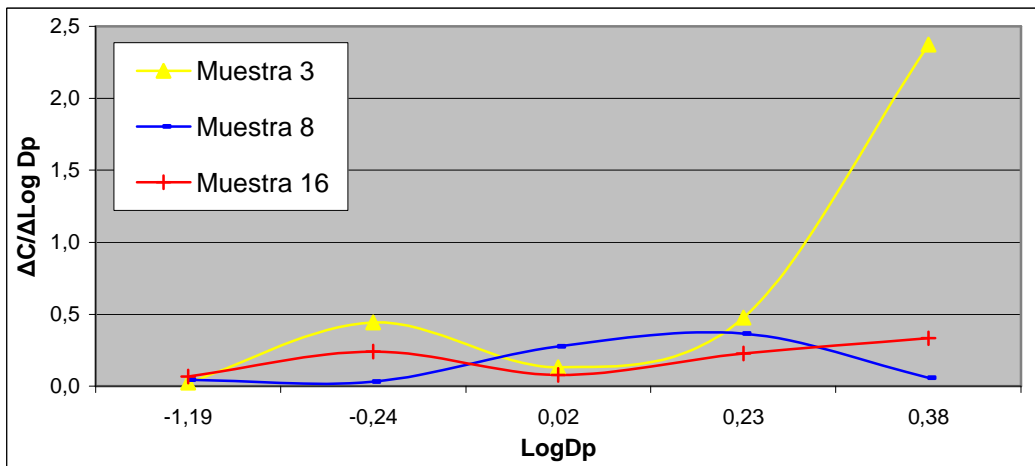
i) Distribución diferencial de masa versus log dp para NO₂⁻, año 2007.



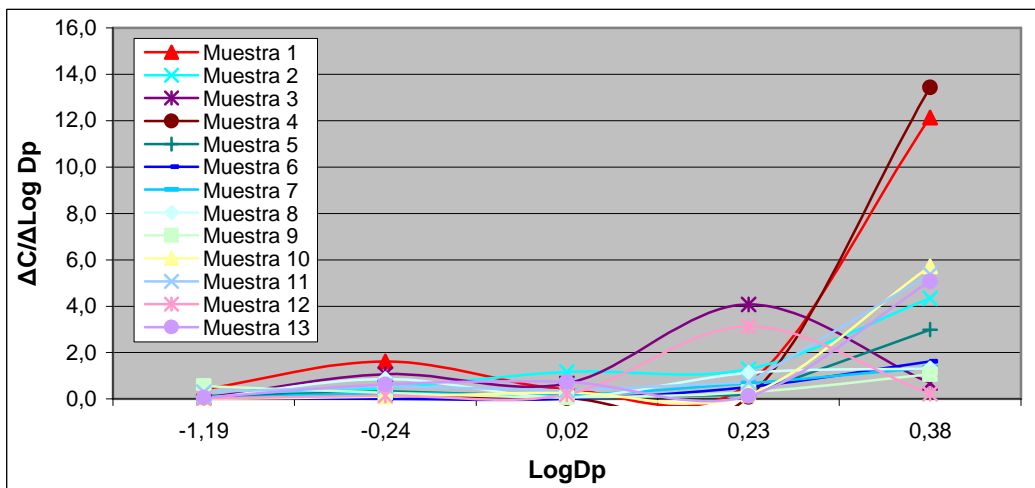
j) Distribución diferencial de masa versus log dp para SO_4^{-2} , año 2007.



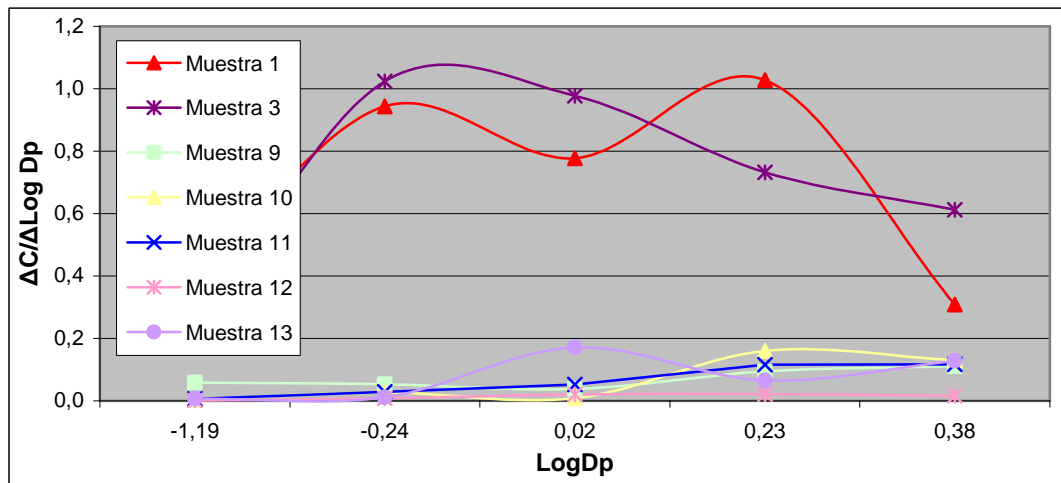
k) Distribución diferencial de masa versus log dp para HCOO^- , año 2007.



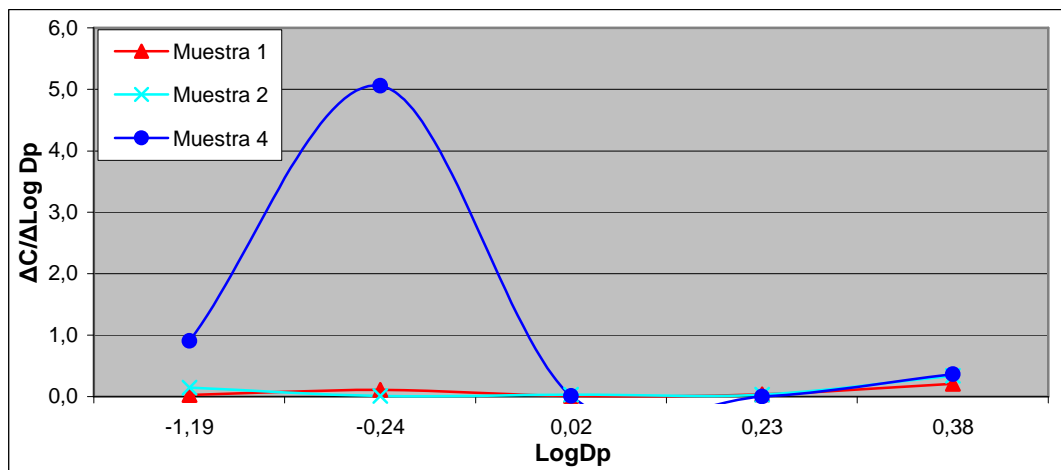
l) Distribución diferencial de masa versus log dp para Na^+ , año 2008.



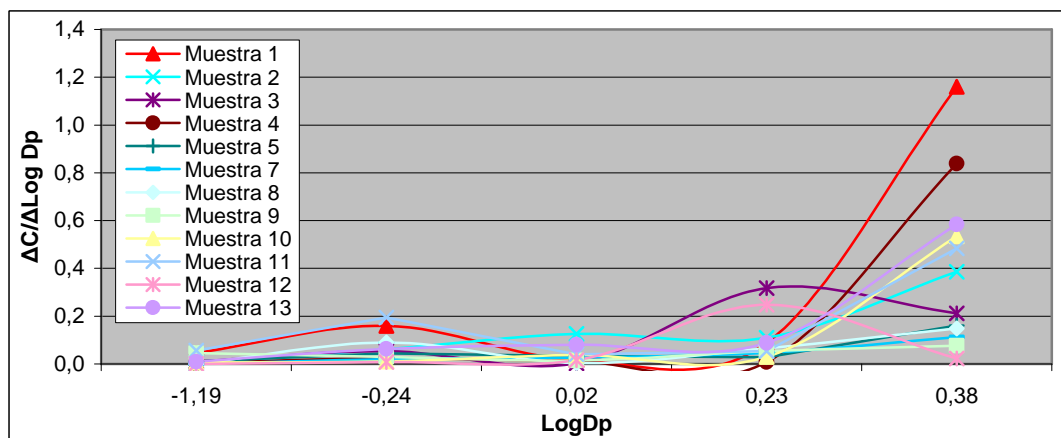
m) Distribución diferencial de masa versus log dp para NH_4^+ , año 2008.



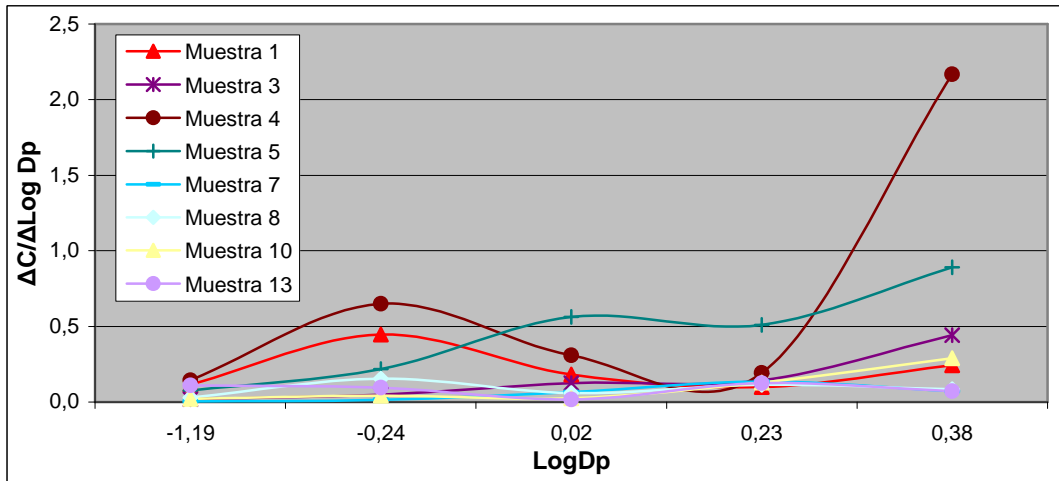
n) Distribución diferencial de masa versus log dp para K^+ , año 2008.



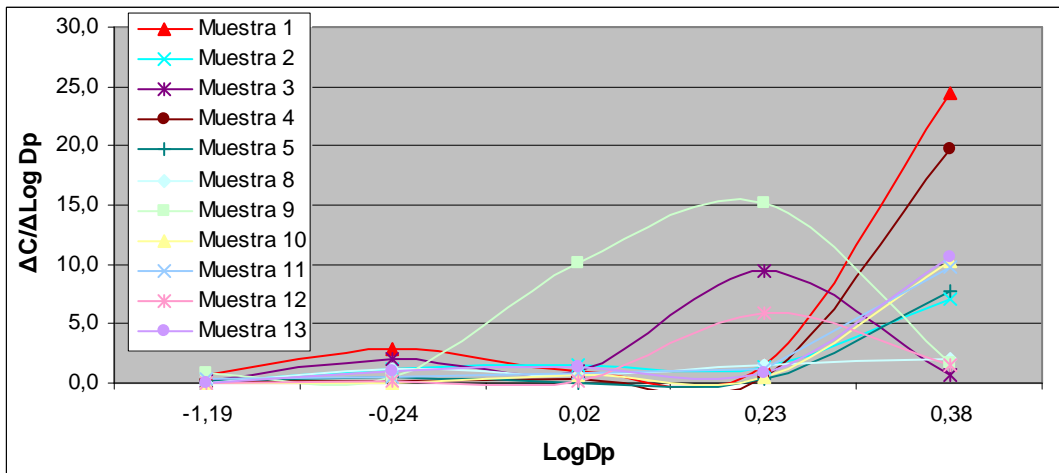
o) Distribución diferencial de masa versus log dp para Mg^{+2} , año 2008.



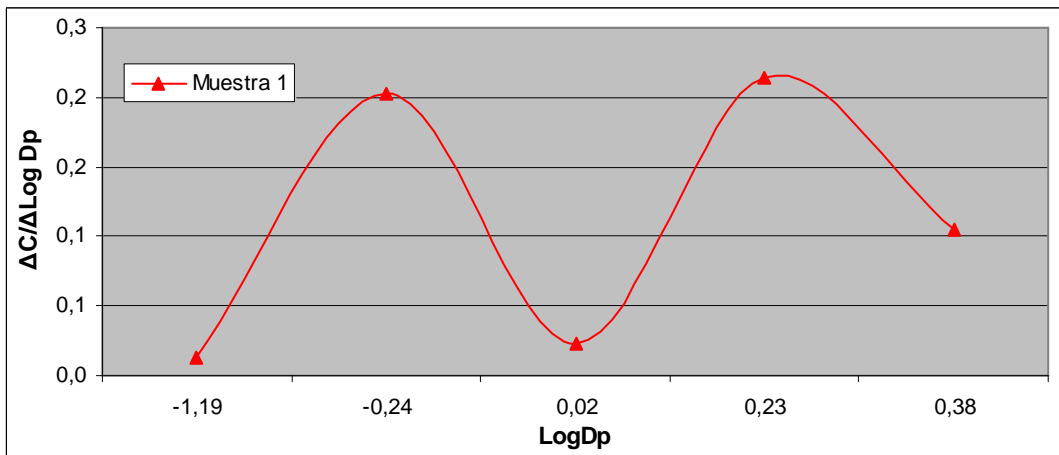
p) Distribución diferencial de masa versus log dp para Ca^{+2} , año 2008.



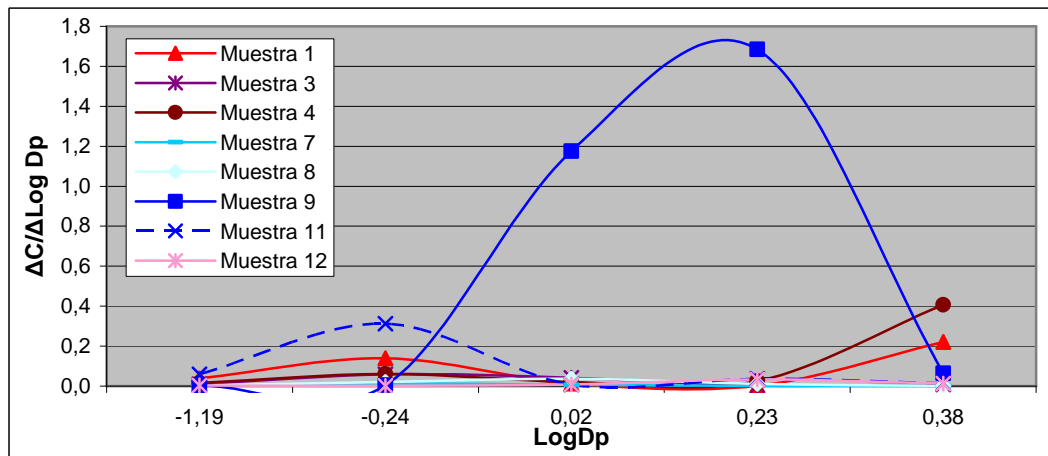
q) Distribución diferencial de masa versus log dp para Cl^- , año 2008.



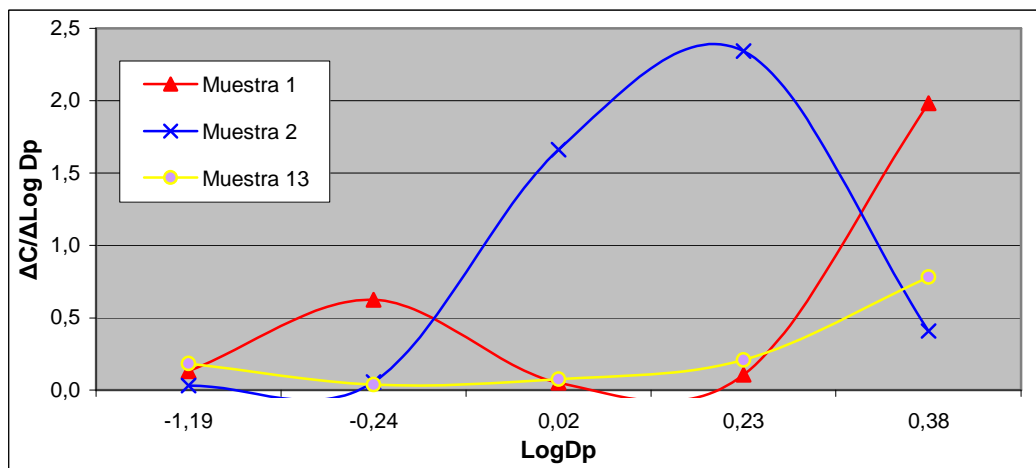
r) Distribución diferencial de masa versus log dp para NO_3^- , año 2008.



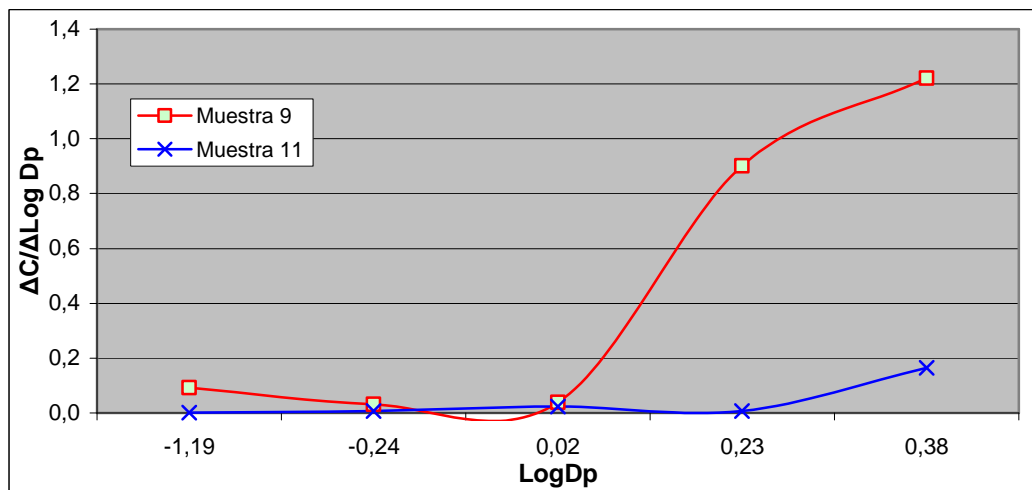
s) Distribución diferencial de masa versus log dp para NO_2^- , año 2008.



t) Distribución diferencial de masa versus log dp para SO_4^{-2} , año 2008.



u) Distribución diferencial de masa versus log dp para HCOO^- , año 2008.



Anexo 4. Factor de Enriquecimiento

a) Factores de enriquecimiento de los iones con respecto a Mg de agua de mar para el 2007.

Dp (µm)	Muestra	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
2,84	M01_07	0,00	**	**	**	**	**
2,04		15,63	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01
1,40		11,30	0,05	0,01	0,03	0,01	0,00
0,80		0,00	**	**	**	**	**
0,41		**	**	**	**	**	**
< 0,41		120,07	0,02	0,00	0,08	0,00	0,15
2,84	M02_07	0,00	**	**	**	**	**
2,04		15,46	0,17	0,01	0,14	0,01	0,03
1,40		13,48	0,10	0,01	0,10	0,01	0,02
0,80		9,34	0,15	0,02	0,16	0,01	0,04
0,41		14,34	0,54	0,02	0,38	0,01	0,13
< 0,41		**	0,16	0,03	0,66	0,00	0,00
2,84	M03_07	0,91	0,11	0,09	0,32	0,14	0,01
2,04		1,24	0,13	0,08	0,62	0,10	0,12
1,40		1,04	0,25	0,09	0,72	0,12	0,13
0,80		0,35	2,05	0,11	2,32	0,35	0,50
0,41		4,67	1,00	0,09	3,79	0,03	1,05
< 0,41		7,74	3,42	0,06	5,60	0,02	2,28
2,84	M04_07	1,10	0,30	0,12	1,03	0,11	0,11
2,04		1,59	0,27	0,08	0,97	0,08	0,09
1,40		1,24	0,25	0,10	1,07	0,10	0,16
0,80		3,70	54,02	0,05	1,76	0,03	0,42
0,41		2,44	13,69	0,15	14,13	0,05	0,89
< 0,41		1,35	3,11	0,13	3,68	0,09	2,02
2,84	M05_07	0,97	0,11	0,09	0,30	0,13	0,12
2,04		1,01	0,17	0,10	1,42	0,12	0,50
1,40		1,05	0,21	0,09	1,12	0,12	0,29
0,80		1,35	0,37	0,20	5,30	0,09	0,43
0,41		2,61	0,38	0,06	3,01	0,05	0,81
< 0,41		3,74	0,59	0,07	2,76	0,03	0,75
2,84	M06_07	0,16	1,53	0,68	1,93	0,77	0,02
2,04		0,99	0,14	0,08	0,63	0,13	0,12
1,40		1,11	0,22	0,08	0,72	0,11	0,07
0,80		0,93	0,22	0,10	0,69	0,13	0,22
0,41		1,88	0,71	0,12	2,77	0,07	0,65
< 0,41		1,42	4,88	0,14	2,72	0,09	0,90
2,84	M07_07	3,67	0,59	0,09	4,76	0,03	0,48
2,04		1,01	0,72	0,09	1,66	0,12	0,04
1,40		1,16	0,50	0,10	4,22	0,11	0,34
0,80		1,50	0,56	0,07	1,89	0,08	0,14
0,41		4,04	0,43	0,04	1,72	0,03	0,10
< 0,41		1,42	4,88	0,14	2,72	0,09	0,90

** Concentración del elemento a determinar bajo el límite de cuantificación.

Continuación Anexo 2, letra a.

Dp (µm)	Muestra	Na⁺	K⁺	Mg⁺²	Ca⁺²	Cl⁻	SO₄⁻²
2,84	M08_07	1,01	0,11	0,09	0,33	0,12	0,10
2,04		1,07	0,21	0,09	1,07	0,12	0,11
1,40		1,11	0,75	0,10	0,68	0,11	0,09
0,80		1,16	0,13	0,10	0,38	0,11	0,11
0,41		1,17	0,15	0,10	0,67	0,11	0,26
< 0,41		2,69	1,55	0,12	1,54	0,05	1,07
2,84		M09_07	1,04	0,15	0,11	0,18	0,12
2,04	0,91		0,14	0,13	0,24	0,14	0,05
1,40	1,02		0,33	0,09	0,77	0,12	0,14
0,80	1,03		0,23	0,09	0,74	0,12	0,18
0,41	2,88		0,79	0,09	2,49	0,04	1,06
< 0,41	1,21		0,28	0,13	1,59	0,10	1,17
2,84	M10_07		0,03	4,85	0,20	0,84	4,79
2,04		1,02	0,18	0,09	0,19	0,12	0,03
1,40		1,06	0,15	0,07	0,19	0,12	0,04
0,80		1,04	0,14	0,10	0,45	0,12	0,10
0,41		1,82	0,48	0,07	1,57	0,07	0,15
< 0,41		1,83	8,10	0,12	2,98	0,07	0,49
2,84		M11_07	1,06	0,17	0,14	0,32	0,12
2,04	0,95		0,14	0,13	0,46	0,13	0,10
1,40	0,91		0,20	0,06	0,51	0,14	0,03
0,80	1,10		2,25	0,10	2,20	0,11	0,20
0,41	1,47		0,36	0,11	4,40	0,09	0,35
< 0,41	1,98		0,46	0,09	1,93	0,06	0,43
2,84	M12_07		0,75	0,14	0,11	0,41	0,17
2,04		0,92	0,47	0,12	0,54	0,14	0,13
1,40		1,19	0,16	0,09	0,07	0,11	0,08
0,80		1,87	0,36	0,07	1,20	0,07	0,33
0,41		2,21	1,01	0,10	2,79	0,06	0,77
< 0,41		1,79	0,42	0,12	2,19	0,07	0,47
2,84		M13_07	0,93	0,05	0,04	0,11	0,13
2,04	1,23		0,41	0,07	0,69	0,10	0,19
1,40	0,40		0,11	0,19	0,51	0,31	0,10
0,80	0,76		0,16	0,09	0,69	0,17	0,40
0,41	1,24		0,30	0,12	2,27	0,10	0,35
< 0,41	1,50		0,61	0,15	3,11	0,08	0,66
2,84	M14_07		0,84	0,09	0,12	0,32	0,15
2,04		0,82	0,16	0,13	0,51	0,15	0,06
1,40		0,88	0,16	0,12	0,76	0,14	0,13
0,80		1,04	0,20	0,11	1,22	0,12	0,14
0,41		1,38	0,18	0,13	0,91	0,09	0,11
< 0,41		2,36	0,42	0,11	4,38	0,05	0,72

** Concentración del elemento a determinar bajo el límite de cuantificación.

Continuación Anexo 2, letra a

2,84	M15_07	0,98	0,33	0,08	0,57	0,13	0,13
2,04		1,06	0,16	0,08	0,44	0,12	1,48
1,40		0,49	0,13	0,09	0,95	0,26	0,62
0,80		19,45	0,19	0,08	0,94	0,01	3,85
0,41		4,59	0,97	0,03	2,34	0,03	0,16
< 0,41		3,01	0,32	0,09	4,59	0,04	0,86
2,84	M16_07	1,04	0,20	0,08	0,76	0,12	0,12
2,04		2,11	0,16	0,06	1,00	0,06	0,25
1,40		1,10	0,19	0,08	0,64	0,11	0,18
0,80		5,42	0,48	0,06	1,19	0,02	1,21
0,41		12,47	0,33	0,09	2,85	0,01	0,39
< 0,41		2,86	0,47	0,08	3,40	0,04	0,65

b) Factores de enriquecimiento de los iones con respecto a Mg de agua de mar para el 2008.

Dp (µm)	Muestra	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
2,84	M01_08	0,96	0,13	0,09	0,22	0,13	0,10
2,04		1,19	0,26	0,09	0,71	0,11	0,15
1,40		1,10	0,19	0,10	0,49	0,11	0,14
0,80		1,21	0,30	0,11	0,98	0,10	0,15
0,41		1,18	0,26	0,10	1,10	0,11	0,21
< 0,41		1,26	0,28	0,09	0,57	0,10	0,16
2,84	M02_08	1,12	0,17	0,09	0,31	0,11	0,03
2,04		1,56	0,18	0,08	0,40	0,08	0,12
1,40		1,48	0,16	0,09	0,42	0,08	0,36
0,80		1,59	0,16	0,06	0,54	0,08	0,12
0,41		3,53	0,34	0,04	1,32	0,04	0,15
< 0,41		2,02	3,86	0,08	2,90	0,06	0,92
2,84	M03_08	0,99	0,17	0,06	0,39	0,13	0,03
2,04		0,97	0,19	0,06	0,39	0,13	0,03
1,40		1,32	0,33	0,08	1,39	0,10	0,41
0,80		1,25	0,62	0,06	1,05	0,10	0,23
0,41		2,37	0,91	0,09	3,58	0,05	0,77
< 0,41		1,25	0,39	0,13	1,14	0,10	0,19
2,84	M04_08	1,18	0,10	0,06	0,70	0,11	0,17
2,04		0,81	0,23	0,08	2,38	0,16	0,04
1,40		3,42	0,47	0,07	2,35	0,04	0,07
0,80		1,17	0,17	0,09	1,46	0,11	0,20
0,41		1,53	17,65	0,08	3,43	0,08	0,30
< 0,41		2,43	0,57	0,13	1,95	0,05	0,50
2,84	M05_08	0,80	0,31	0,08	0,44	0,16	0,02
2,04		1,04	0,60	0,12	2,76	0,12	0,44
1,40		0,96	0,21	0,10	1,65	0,13	0,16
0,80		1,16	0,61	0,12	2,57	0,11	0,42
0,41		1,11	4,06	0,12	3,08	0,11	0,69
< 0,41		2,97	0,53	0,11	2,86	0,04	0,53

Continuación Anexo 2, letra b

Dp (μm)	Muestra	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
2,84	M06_08	0,98	0,10	0,07	1,11	0,13	0,19
2,04		0,93	1,21	0,08	1,28	0,14	*
1,40		1,03	0,17	0,11	1,72	0,12	0,41
0,80		**	**	**	**	**	**
0,41		***	0,64	0,11	4,65	*	0,50
< 0,41		2,33	0,39	0,11	3,88	0,05	1,08
2,84		M07_08	1,01	1,16	0,15	3,04	0,12
2,04	1,11		0,39	0,10	0,82	0,11	0,09
1,40	1,06		0,51	0,11	1,68	0,12	0,12
0,80	1,12		0,38	0,11	1,83	0,11	0,15
0,41	1,93		1,96	0,19	7,47	0,07	0,31
< 0,41	2,51		0,50	0,17	18,16	0,05	4,01
2,84	M08_08		1,11	0,42	0,09	0,36	0,11
2,04		1,10	0,18	0,08	0,41	0,11	0,02
1,40		1,14	0,54	0,09	0,79	0,11	0,09
0,80		1,34	0,38	0,10	0,69	0,09	0,09
0,41		1,39	0,78	0,08	4,04	0,09	0,10
< 0,41		1,94	0,45	0,14	4,47	0,06	1,16
2,84		M09_08	1,16	1,03	0,09	1,26	0,11
2,04	1,13		2,51	0,11	4,41	0,11	0,16
1,40	1,15		4,72	0,12	2,42	0,11	0,10
0,80	1,22		0,71	0,12	1,33	0,10	0,11
0,41	1,36		0,96	0,13	2,41	0,09	0,15
< 0,41	1,06		0,12	0,08	1,14	0,12	0,23
2,84	M10_08		1,03	0,12	0,10	0,28	0,12
2,04		1,16	0,80	0,11	0,99	0,11	0,08
1,40		1,20	0,26	0,11	0,87	0,10	0,11
0,80		1,33	0,43	0,11	1,22	0,09	0,10
0,41		1,24	0,60	0,15	1,30	0,10	0,11
< 0,41		0,64	0,30	0,07	2,95	0,20	0,58
2,84		M11_08	1,05	0,13	0,10	0,24	0,12
2,04	1,23		0,42	0,11	0,71	0,10	0,10
1,40	1,21		0,50	0,10	0,55	0,10	0,09
0,80	1,21		0,26	0,10	0,67	0,10	0,09
0,41	1,38		5,30	0,14	1,52	0,09	0,10
< 0,41	3,06		0,22	0,08	1,02	0,04	0,16
2,84	M12_08		1,23	0,15	0,08	0,24	0,10
2,04		1,15	0,20	0,08	0,32	0,11	0,05
1,40		1,59	0,74	0,09	1,71	0,08	0,10
0,80		1,88	0,92	0,09	2,31	0,07	0,11
0,41		2,21	1,12	0,14	4,23	0,06	0,19
< 0,41		2,45	0,60	0,15	2,87	0,05	0,51
2,84		M13_08	1,01	0,14	0,10	0,17	0,12
2,04	1,38		1,30	0,07	0,52	0,09	0,06
1,40	1,20		0,11	0,11	0,39	0,10	0,10
0,80	0,80		2,82	0,09	2,49	0,16	0,38
0,41	7,19		2,82	0,09	2,49	0,02	0,06
< 0,41	1,66		0,62	0,16	4,78	0,08	1,07

Anexo 5. Incertidumbre: “Curva de calibración”.

a) Cationes

Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
Na⁺	mg/L	1000	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	5	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
NH₄⁺	mg/L	1000	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
K⁺	mg/L	1000	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	5	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
Mg⁺²	mg/L	999	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	6,99	9,99
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
Ca⁺²	mg/L	1000	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04

b) Aniones

Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
F⁻	mg/L	1001	0,20	0,50	1,00	3,00	5,01	7,01	10,01
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
Cl⁻	mg/L	1000	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
NO₂⁻	mg/L	999	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	6,99	9,99
	±	5	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
SO₄⁻²	mg/L	998	0,20	0,50	1,00	2,99	4,99	6,99	9,98
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
NO₃⁻	mg/L	1003	0,20	0,50	1,00	3,01	5,02	7,02	10,03
	±	5	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
CH₃SO₃⁻	mg/L	*	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
Ión	Concentración	Estándar	Curva Calibración						
HCOO⁻	mg/L	**	0,20	0,50	1,00	3,00	5,00	7,00	10,00
	±	**	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,06	0,07

* La curva de calibración se realizó a partir de una solución estándar de MSA 1M.

** La curva de calibración se realizó a partir de un reactivo p.a. NaHCOO de 99% de pureza.