

UCH-FC
@ Ambiental
R 456
C.1



**TENDENCIAS DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBONO
ORGÁNICO Y ELEMENTAL DEL MATERIAL PARTICULADO
FINO EN LA REGIÓN METROPOLITANA**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL



Felipe André Reyes Reyes

Director del Seminario de Título: Sr. Roberto Martínez

Profesor Patrocinante: Sr. Hugo Sandoval L.

Octubre, 2008

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO

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

Felipe André Reyes Reyes

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título
como requisito para optar al título de Químico Ambiental

Comisión

Director de tesis

Sr. Roberto Martínez:

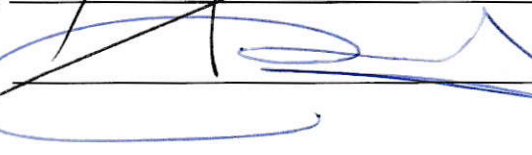
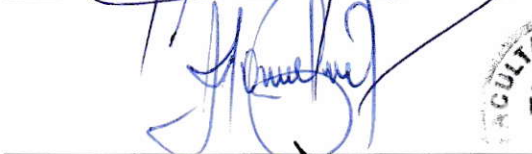
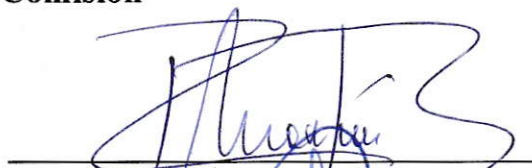
Profesor Patrocinante

Sr. Hugo Sandoval Leiva:

Comisión Evaluadora

Dr. Raúl Morales S:

Dr. Manuel Leiva G:



ANTECEDENTES DEL ALUMNO



FELIPE ANDRÉ REYES REYES

Antecedentes personales

- **Cédula de Identidad:** 15.359.832-0
- **Fecha de Nacimiento:** 21 de Septiembre 1983.
- **Estado Civil:** Soltero
- **Nacionalidad:** Chilena
- **Dirección:** Camino al Bosque de Santiago 374, Huechuraba.
- **Teléfono:** (08) 411 7222 - (02) 625 7915
- **Correo electrónico:** fandrer@gmail.com



Antecedentes Académicos

Enseñanza Básica: completa. (1991-1996)

- Centro Educacional Ministro Diego Portales P.

Enseñanza Media: completa. (1997-2001)

- Liceo Valentín Letelier. Científico Humanista.

Educación Superior: completa (2003 -2007)

- Licenciado en Ciencias Ambientales c/m en Química. Universidad de Chile

Congreso II Iberoamericano y IV Congreso argentino de Química Analítica y Ambiental. Buenos Aires, Argentina (2007).

- Asistencia al seminario sobre los últimos avances tecnológicos sobre metodologías de análisis químico, enfocado hacia la investigación y aplicación ambiental.

Investigación (2007):

- Realización de Unidad de Investigación “Amplificación de señales espectroscópicas por Nanoestructuras metálicas de Plata”. Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

Trabajos (2007-2008)

- **CONAMA RM:** Realización del Seminario de Título “Tendencias de la concentración de Carbono Orgánico y Elemental del Material Particulado Fino en la Región Metropolitana”. Preparado conjuntamente con profesionales de CONAMA RM y de la Universidad de Chile (2007).
- **CIMM tys:** Profesional de apoyo en el manejo de Información Ambiental para Minera los Pelambres (2008).



DEDICATORIA

*Dedicada a mi familia,
y en especial a mi Nana
que me observa
desde arriba.*



Agradecimientos

No puedo dejar pasar esta oportunidad sin mencionar mis agradecimientos a todas aquellas que ayudaron y apoyaron mi formación, en especial quisiera agradecer:

A mi padre Ismael y a mi madre María, las que no solo me dieron la oportunidad de dedicarme por entero a los estudios, sino que también me entregaron su apoyo y paciencia en todo momento.

A mi hermano César, gracias por asesorarme y enseñarme cuando tuve problemas de aspectos informáticos. Además, como siempre estuviste un paso más adelante, aproveché de aprender de tus aciertos y desaciertos.

Al profesor Hugo Sandoval, por su gran disposición y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

A CONAMA RM, en especial a los señores Roberto Martínez, Marcelo Corral y Marcelo Fernández, por darme la oportunidad de desarrollar y aplicar mis conocimientos adquiridos durante tantas jornadas de estudios. Gracias por su recibimiento, orientación y asesoría.

A mis amigos Claudio, Francisco, Joselyn y Sandra. Gracias por regalarme su amistad y consejos; he aprendido mucho de ustedes y espero seguir haciéndolo.

A todos mis compañeros y amigos de la Facultad de Ciencias, los que me ayudaron a estudiar los ramos más complicados, y me acompañaron a vivir este proceso de vida.

Y a Dios, por todo lo que me ha regalado.



INDICE DE CONTENIDO

ANTECEDENTES DEL ALUMNO.....	iii
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 Marco teórico.....	2
I.2 Características Generales de la Cuenca de Santiago.....	9
I.3 Red de Monitoreo de Calidad de Aire de Santiago.....	11
II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS GENERAL DE TRABAJO.....	14
II.1 Hipótesis de Trabajo.....	14
II.2 Objetivo general.....	14
II.3 Objetivos Específicos.....	14
II.4 Actividades de trabajo.....	15
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
III.1 Metodología de medición.....	17
III.2 Validación de datos.....	24
III.3 Completitud de datos.....	24
IV. RESULTADOS.....	26
IV.1 Distribución de Concentración.....	26
IV.2 Promedios Mensuales.....	31
IV.3 Series de tiempo para el período diurno y nocturno.....	36
IV.4 Perfiles promedios diarios.....	40
IV.5 Análisis de Días episodios y días de buena ventilación.....	50
IV.6 Relación CO/CE y su aplicación.....	59
IV.7 Estimación de Aerosol Orgánico Secundario (AOS).....	65



V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	70
V.1 Distribución de la concentración de CO y CE en cada sitio de muestreo.....	70
V.2 Tendencias generales de CO y CE.....	72
V.3 Perfiles Diarios de Concentración.....	75
V.4 Análisis de los días episodios.....	77
V.5 Correlaciones, Relaciones CO/CE e Intercepto	78
V.6 Estimación del Aerosol Orgánico Secundario (AOS).....	81
VI. CONCLUSIONES	86
VII. REFERENCIAS	89
VIII. ANEXOS	95
VIII.1 Anexo 1	95



INDICE DE FIGURAS

	Pag
Figura 1: Localización de las estaciones de la Red MACAM-II (2007). No se muestra la estación de Cerro Navía ya que fue oficializada a fines del año 2007.	13
Figura 2: Esquema de procedimiento de operación del monitor R&P 5400.....	19
Figura 3: Sistema de entrada para material particulado (izquierda) y Colector localizado dentro del horno calefactor (derecha).	21
Figura 4: Gráficos de Caja de concentración de CE y CO para: a) período cálido y b) período frío de las tres estaciones.	27
Figura 5: Promedios mensuales para a) Carbono Orgánico y b) Carbono Elemental.....	32
Figura 6: N° de días por año en donde el PMCA obtuvo un valor de 4 o 5 (CONAMA 2007).....	32
Figura 7: Consumo Bruto de energía primaria. Fuente: Comisión Nacional de Energía (CNE) 2007.	34
Figura 8: Porcentaje de CO y CE en el MP 2,5 en la estación de Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel (en orden de arriba abajo).	35
Figura 9: Series de tiempo mensuales para concentraciones diurnas y nocturnas en a) Las Condes, b) Parque O'Higgins, y c) Pudahuel.	38
Figura 10: Cuociente nocturno/diurno para a) Carbono elemental y b) Carbono Orgánico.	39
Figura 11: Perfiles diarios de CO y CE para Pudahuel durante a) 1999 y b) 2004.....	42
Figura 12: Rosas de vientos para distintos intervalos de horas. Los vectores están agrupados en los meses de enero-febrero (meses cálidos) y junio- julio (meses fríos) 2004. Estación de Pudahuel.	43
Figura 13: Perfiles diarios de CO y CE para Parque O'Higgins durante a) 1999 y b) 2004.....	44
Figura 14: Rosas de vientos para distintos intervalos de horas. Los vectores están agrupados en los meses de enero-febrero (meses cálidos) y junio- julio (meses fríos) 2004. Estación Parque O'Higgins.....	46
Figura 15: Perfiles diarios de CO y CE para Las Condes durante a) 1999 y b) 2004.....	47
Figura 16: Rosas de vientos para distintos intervalos de horas. Los vectores están agrupados en los meses de enero-febrero (meses cálidos) y junio- julio (meses fríos) 2004. Estación de Las Condes.	49



Figura 17: Concentraciones Horarias de CO; CE; MP 2,5; MP 10; y promedio móvil de 24 horas de MP 10; desde el 20 al 26 de mayo de 2002. “A” indica alerta ambiental por MP 10.....	51
Figura 18: Concentraciones Horarias (CO y CE) en todas las estaciones. Desde a) 6 al 9 de Agosto y b) 9 al 14 de Agosto. “A” y “P” indica alerta y preemergencia ambiental por MP 10 respectivamente.	52
Figura 19: Mediciones horarias, entre 13 y 27 Abril 2005, de: a) Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de CO y CE Pudahuel y b) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de humedad.....	56
Figura 20: Mediciones horarias, entre 13 y 27 mayo 2006, de: a) Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de CO y CE Pudahuel y b) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de humedad.....	57
Figura 21: Mediciones horarias, entre 2 y 20 junio 2007, de: a) Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de CO y CE P O’Higgins y b) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de humedad.	58
Figura 22: Relaciones (CO/CE) _p obtenidas por el método de CE trazador.....	61
Figura 23: Concentración de CO primario y secundario para a) el período cálido y b) período frío, utilizando el método CE trazador.	66
Figura 24: % de CO primario (CO _p) y aerosol orgánico secundario (AOS) en el Carbono total para cada mes del año. Se consideraron todos los años de muestreo para el promedio (1999-2007).....	68
Figura 25: Estructura molecular Benzo[a]pireno.....	95



INDICE DE TABLAS

	Pag
Tabla 1: Estaciones de Monitoreo Red MACAM-II. α : CH ₄ e hidrocarburos no metánicos; β : Carbono orgánico y total.....	12
Tabla 2: Número de días por año que poseen al menos 18 datos horarios. Destacados con (*) se encuentran los años con menos del 75% de días válidos.....	25
Tabla 3: Promedios aritméticos, desviación estándar y número de datos durante todo el período de muestreo (1999-2007). El promedio y la Desviación Estándar (Des St) se encuentran en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	29
Tabla 4: Resumen del Test de Anova de una vía (Comparación entre las tres estaciones a la vez para cada período). P es la probabilidad asociada al estadístico calculado F.....	29
Tabla 5: Rango de horas consideradas para la confección de las series de tiempo diurno-nocturno.....	36
Tabla 6: Fecha y tipo de episodio (declarado por la ASRM) que se escogieron en el análisis.....	53
Tabla 7: Pendiente (CO/CE) _p , intercepto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y coeficiente de correlación (r) determinadas por el método de CE trazador.....	64
Tabla 8: Promedios totales para CO primario (CO _p) y Aerosol Orgánico Secundario (AOS) en cada estación. Los valores se encuentran en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	69

LISTA DE ABREVIATURAS

- $(CO/CE)_p$: Pendiente de la regresión de CO con CE, características para emisiones primarias.
- AOS: Aerosol Orgánico Secundario
- ASRM: Autoridad Sanitaria de la Región Metropolitana.
- BC: Carbón Negro
- CE: Carbono Elemental
- CO: Carbono Orgánico
- COV: Compuestos Orgánicos Volátiles.
- CT: Carbono Total
- HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- LBMA: Ley de Bases del Medio Ambiente 19300
- M: Simbología de la estación Las Condes.
- MP 10: Material Particulado con diámetro aerodinámico menor a 10 μm .
- MP 2,5: Material Particulado con diámetro aerodinámico menor a 2,5 μm .
- N: Simbología de la estación Parque O'Higgins.
- NO_x: Óxidos de nitrógeno referido a NO₂ y NO.
- O: Simbología de la estación Pudahuel.
- PMCA: Potencial Meteorológico de Contaminación Atmosférica.
- PPDA: Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica
- RMC: regresión lineal por mínimos cuadrados.

RESUMEN

En el presente documento se encuentran los primeros resultados y análisis de las mediciones de carbono orgánico (CO) y carbono elemental (CE) en la fracción fina del material particulado (MP 2,5). La base de datos corresponde a un monitoreo realizado en tres estaciones de la Red MACAM-II, en la ciudad de Santiago: Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel, con mediciones comprendidas entre los años 1999 y 2007. Para determinar el contenido de CO y CE se utilizó un monitor térmico-óptico que operó en forma continua en las tres estaciones.

El análisis temporal muestra una tendencia de concentración de CE hacia la baja durante todo el período de muestreo, mientras que el CO mostró altas concentraciones en los últimos cinco años. Los resultados presentaron clara influencia de la variación de las condiciones de ventilación que exhibe la ciudad durante el año, en especial variaciones de altura de capa de mezcla y dinámica de vientos. El análisis espacial obtenido presenta fenómenos conocidos de transporte de contaminantes desde un lado de la ciudad a otro, influenciados por la dirección del viento.

También, se reportó una estimación de la contribución que tienen los Aerosoles Orgánicos Secundarios (AOS), realizada por el método CE trazador, el cual demostró tener significativos aportes de componentes secundarios sobre el carbono total. La estación Las Condes exhibe mayor formación de AOS que las estaciones de Parque y Pudahuel, resultado acorde con el comportamiento de otros contaminantes fotoquímicos. Además, se estima que en toda la ciudad las emisiones de procesos que no provienen de combustión adquieren importancia significativa.

ABSTRACT

The present document contains the first result and analysis of the organic (CO) and elemental (CE) carbon record in the fine fraction of particulate matter (MP 2,5). The database is a monitoring conducted in the three MACAM-II Red's station, in Santiago city: Las Condes, Parque O'Higgins and Pudahuel; with measurements including among 1999 – 2007 years. For determination of CO and CE content was used a monitor optical-thermal that operate on a continuous basic in the three station.

The temporary analysis reported a trend concentration of EC towards downward throughout the sampling period, while CO showed high concentrations in the past five years. The result showed a clear dependence with the changing condition of ventilation that the city experienced during the year, in particular variation in the height of mixed layer and wind dynamics. The spatial analysis showed important transport phenomena of pollution from one side of town to another, influenced by wind direction.

It was also reported an estimate of the contribution of secondary organic aerosol (AOS), it was done by CE tracer method, which have demonstrated significant contribution of secondary component on the total carbon. The station Las Condes experienced grater forming carbon, finding consistent with other photochemical pollutions. Moreover, it is estimated that throughout the city emission no-combustion processes are becoming more important.

I. INTRODUCCIÓN

La ciudad de Santiago es reconocida mundialmente como uno de los centros urbanos con problemas de contaminación atmosférica. A nivel nacional la preocupación sobre este tema empezó en la década de los setenta, impulsados principalmente gracias al interés científico y técnico, continuado en los ochenta con una serie de estudios realizados en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile para organismos del Estado. Sin embargo, con la promulgación de la Ley de Bases del Medio Ambiente en 1994 (LBMA), se comenzó a fortalecer realmente una conciencia ambiental como tal, y por vez primera la protección hacia el entorno fue tomada con seriedad en los programas de gestión. Hasta la fecha son múltiples los esfuerzos que ha implementado la Comisión Nacional del Medio Ambiente de la Región Metropolitana (CONAMA RM) como principal ente coordinador de las gestiones ambientales en la urbe, y a pesar de que se han reportado mejorías al respecto, aún no se ha conseguido alcanzar los niveles establecidos en algunas Normas de Calidad, en especial de Ozono, Material Particulado respirable y Monóxido de Carbono. En este sentido, el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de Santiago (PPDA) viene a constituir el instrumento de Gestión Ambiental de mayor envergadura que se ha realizado en Santiago, en el cual descansan las principales estrategias, medidas y metas enfocadas a la reducción de emisiones de los contaminantes antes mencionado. Aprobado en 1998 bajo el DS N° 16, en primera instancia consideraba 139 medidas, con énfasis en el control de las emisiones provenientes del transporte, industria, comercio, construcción, agricultura y polvo resuspendido. Actualmente, se encuentra en vigencia una primera

actualización de este documento, promulgada en 2004; no obstante desde el año 2007 CONAMA RM está en proceso de una segunda actualización. Las medidas más importantes siguen estando enfocadas al expendio de combustibles más limpios y renovación del transporte público principalmente.

1.1 Marco teórico

El Material Particulado (MP) en Santiago, hoy en día, sigue capturando el interés de la ciencia, política y ciudadanía común. En rigor, el MP es el nombre que se da a los aerosoles sólidos o líquidos, partículas con diferente diámetro y composición de origen antropogénico y/o natural. Su presencia en el aire es importante ya que altera el balance radiativo terrestre, dificultan la visibilidad, además de actuar como núcleos de condensación.

Desde el punto de vista de la salud de la población, el MP respirable es importante, ya que según su tamaño puede penetrar en el organismo de los individuos. Se define al MP 10 como la fracción de partículas sólidas con un diámetro menor o igual a 10 μm (y parcialmente respirable), y al MP 2,5 como aquellas con diámetro menor o igual a 2,5 (totalmente respirables) (*Morales y Leiva, 2003*). Son conocidos con bastante certeza los problemas respiratorios que ocasiona la exposición e inhalación de estos contaminantes (*Dick y col, 2000*), además de la acción cancerígena que ejercen algunos de sus componentes. En este punto radica la importancia de su control; y al respecto sólo el MP 10 es el que se encuentra normado en Chile, sin embargo, las autoridades

respectivas están en proceso de formulación de una norma de calidad ambiental para el MP 2,5.

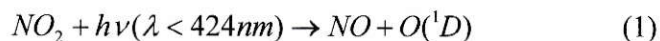
La caracterización química del MP es otro tópico de estudio importante abordado en las grandes urbes, ya que permite determinar su origen y entonces focalizar de una manera eficiente y eficaz las medidas de control y reducción. En múltiples investigaciones de índole internacional, se ha informado que el carbono se encuentra en altas proporciones en el material particulado. Por ejemplo, los resultados de un estudio de monitoreo de 9 años en el sur de California, indicaron que el contenido de carbono en MP 2,5 estuvo entre 20 a 80 % (*Salmon y col, 2004*). En relación a la composición del particulado fino (MP 2,5) en Santiago, se ha encontrado que puede tener porcentajes cercanos al 50% de contenido de carbono (*Gramsch y col, 2004*), cuyos principales focos responsables están en el transporte público y privado, hornos industriales, y calefacción residencial a kerosene y leña. En este sentido, la última actualización del inventario de emisiones en Santiago (2005), realizada por la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Pontificia Universidad Católica de Chile (DICTUC), entrega información sobre la responsabilidad antropogénica en las emisiones de MP 2,5, con el transporte (28,1 %), el sector industrial (27,9 %), y la combustión de leña residencial (18,9 %) como los tipos de fuentes más significativas. En suma, en lugares urbanos como Santiago, los aerosoles de carbono, junto con otras partículas secundarias (en especial los derivados de nitratos, sulfatos y amonio), son los principales componentes del MP 2,5. Además, se le ha encontrado compuestos de reconocida actividad cancerígena, dentro los que destacan el benceno e Hidrocarburos

Aromáticos Policíclicos (HAP) entre otros. Un mecanismo general de activación y mutación en el organismo, se encuentra detallado en el Anexo 1.

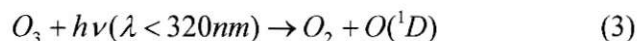
El aerosol de carbono usualmente se clasifica en Carbono Orgánico (**CO**) y Carbono Elemental (**CE**), este último conocido también como carbón negro (Black Carbon, **BC**). Ambos compuestos son emitidos en forma primaria por la combustión incompleta de combustibles fósiles y biomasa o leña; sin embargo las reacciones químicas en la atmósfera del CE son casi nulas, de modo que se reconoce que solo puede entrar a ella por emisiones primarias, y es por esto que comúnmente se utiliza como trazador de procesos de combustión. Se entiende como CE a compuestos de carbono con estructura similar al grafito impuro, es decir, capas de anillos bencénicos unidas por interacciones de tipo Van der Waals, sin embargo éstas no se encuentran tan ordenadas como ocurre en el grafito puro. Su formación procede en una primera etapa mediante pirólisis de los gases precursores formando partículas esféricas pequeñas de estructura similar a los fulerenos, las que en una etapa posterior sufren procesos de nucleación y aglomeración debido a alta concentración de ellas durante la combustión. En un posterior proceso de oxidación el contenido de hidrógeno disminuye, por lo que su masa decrece, formando estructuras altamente estables. Esto se debe principalmente a la baja temperatura, deficiente mezcla combustible-aire en la cámara y también a la utilización de un tiempo de combustión menor al necesario. Gracias a la resonancia de sus electrones π (al igual que en el grafito puro), el CE es capaz de absorber luz visible, además de poseer conductividad eléctrica. Las propiedades químicas asociada a las

partículas de CE ya formadas solo queda determinada a actuar como centros de nucleación y acumulación, además de presentar otros fenómenos químicos de superficie, esto es adsorción, condensación o coagulación. En general, este tipo de partículas se describen como un núcleo sólido de CE rodeado de materiales volátiles capturados. (*Andreae y Gelencsér, 2006*)

Por su parte, el CO lo conforman cientos de moléculas orgánicas, entre las que destacan los compuestos orgánicos volátiles (COV), los que agrupan a las especies de hidrocarburos gaseosos con reconocida participación en la formación del smog fotoquímico. El CO se origina por las mismas fuentes de combustión que el CE, sin embargo también puede hacerlo por vía fotoquímica, o dicho de otra manera, en forma de Aerosol Orgánico Secundario (AOS). Su química es relativamente reciente, sin embargo se han logrado desarrollar con relativa rapidez modelos y mecanismos de reacción que permiten explicar parte de su comportamiento en la atmósfera (*Griffin y col, 2002; Olcese y col, 2007*). El esquema general comúnmente usado para construir tales mecanismos se explica brevemente en los siguientes pasos. Los gases de hidrocarburos precursores (HC) generados antropogénica o biogénicamente, reaccionan en la atmósfera en fase gas con un agente oxidante OX_i , específicamente con los radicales OH, NO_3 y también por el O_3 troposférico. El ozono puede ser generado en el comienzo de la formación de smog fotoquímico,



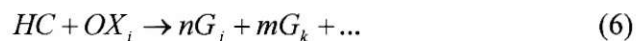
Ahora bien, a partir de la fotólisis del ozono se puede formar el radical OH, en donde un átomo de oxígeno excitado reacciona con agua.



El radical OH es el principal oxidante diurno, no obstante también se pueden encontrar oxidantes nocturnos (NO_3), a saber,



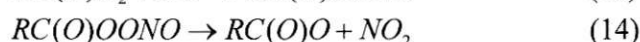
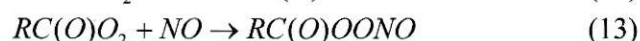
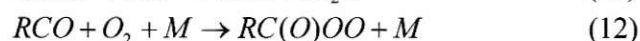
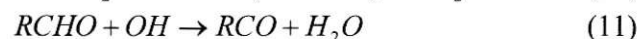
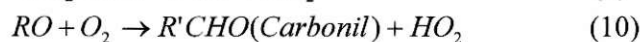
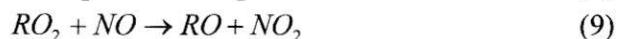
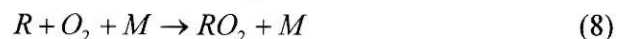
Todas estas especies oxidantes (OH, NO_3 y O_3) poseen alta reactividad frente a los HC, y en especial los radicales. Se afirma que los HC gaseosos precursores que son oxidados, deben ser aquellas especies orgánicas volátiles (alcanos, alquenos, aldehídos, cetonas, ésteres, además de otras especies cíclicas) con al menos seis átomos de carbono en su cadena¹. Esta etapa es ejemplificada como sigue.



n y m son los coeficientes estequiométricos de G_j y G_k (los productos de oxidación formados), cuyas estructuras actualmente son desconocidas y pueden llegar a ser bastantes complejas. Lo que sí se conoce con certeza es que éstos deben tener una menor presión de vapor. Por otra parte, los productos de oxidación pueden seguir siendo oxidados sucesivamente, hasta generar especies orgánicas con baja volatilidad. Cabe mencionar que este esquema de oxidación se lleva a cabo en medio gaseoso, sin embargo no se descarta la oxidación en fase líquida (en las gotas de lluvia o neblina), ya que las especies orgánicas generalmente adquieren más polaridad durante la oxidación.

¹ Extraído de “Aerosol-Forming Potential of Atmospheric Organic Compounds”, investigación publicada en California Institute of Technology. Visitar www.narsto.org/files/files/AssessAerosol.pdf.

Una secuencia de reacciones generales que pueden ejemplificar las oxidaciones respectivas se entrega como sigue (Morales y Leiva, 2003):



Como resultado, a partir de un hidrocarburo RH, en la atmósfera se pueden acumular una gran cantidad de especies altamente oxidadas, las que generalmente adquieren mayor grado de polaridad y una menor presión de vapor que el gas original (Jacobson y col, 2000).

La segunda etapa de este esquema consiste en el reparto de masa que sufren los gases oxidados hacia el MP. Este paso es descrito por mecanismos diversos, basados en procesos de condensación, absorción y/o adsorción. Una breve descripción de estos mecanismos se da como sigue (IIASA)²:

Condensación: Ocurre cuando la presión de vapor del HC oxidado en la atmósfera excede a su presión de saturación, y entonces parte del gas se reparte entre la fase gas y el particulado presente; estos últimos actúan como núcleos de condensación. A este proceso alternativo se le denomina nucleación homomolecular, ya que se supone que el gas oxidado no interacciona con otras especies condensables que pudieran estar

² International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA). Luxemburgo, Austria. Extraído de "Secondary Organic Aerosol – Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe". IR-00-066.

presentes. Ahora bien, cuando son más de dos gases los que pueden condensar se habla de nucleación heteromolecular; en este caso, la presión de saturación del gas sobre la solución ideal es menor que la presión de vapor del mismo gas en estado puro (requerimiento en la nucleación homomolecular), y en consecuencia los gases comienzan a condensar a una presión menor que la requerida en la condensación homomolecular. El mecanismo de condensación, ya sea por vía homomolecular o heteromolecular, es el que más simplicidad implica, ya que solo necesita el conocimiento de las propiedades de condensación de los gases, y no de las características fisicoquímicas del aerosol.

Adsorción: Consiste en el reparto del gas hacia la superficie de la partícula. Para esto las partículas presentes en el aire deben tener centros activos o poros que permitan que este proceso se lleve a cabo, el cual se encuentra gobernado por fuerzas de tipo Van der Waals principalmente. Este hecho hace que el reparto de moléculas gaseosas hacia el aerosol se presente aún cuando no se experimente una sobresaturación en la atmósfera, por lo que ocurre a presiones aún más bajas que las utilizadas en la condensación. En resumen, el reparto gas-partícula depende en gran medida de las interacciones que pueden existir entre los grupos funcionales del gas y la superficie de adsorción.

Absorción: Se da cuando las especies orgánicas generadas durante la oxidación, se disuelven en material orgánico preexistente en el aerosol, como por ejemplo, partículas orgánicas generadas primariamente. La presión de vapor del gas y la cantidad de material orgánico preexistente necesaria para que el reparto se manifieste depende de las propiedades químicas tanto del aerosol como del gas.

En particular, el estudio del AOS es un trabajo arduo, ya que requiere métodos indirectos de estimación o uso de trazadores y otras especies indicadoras de actividad fotoquímica. Además, se debe conocer previamente el comportamiento de las especies gaseosas precursoras, las que pueden ser de origen antropogénico y/o biogénico. El estudio de estos mecanismos sólo logra resultados buenos en los experimentos de cámaras con smog fotoquímico.

1.2 Características Generales de la Cuenca de Santiago

La ciudad de Santiago es el principal centro urbano de Chile y densamente poblado (35,9 % de la población total del país según el censo 2002). El alto crecimiento económico experimentado gracias al desarrollo del rubro industrial ha ido en desmedro de la calidad de vida de los habitantes, principalmente por problemas de contaminación atmosférica. Santiago concentra cerca del 48,2 % del parque vehicular chileno y hasta el año 2006 aproximadamente un 90 % correspondía a transporte Privado, principalmente de tipo automóviles y Station Wagon (INE, 2006). El sector industrial, también adquiere relativa importancia dentro de la cuenca, considerando que produce cerca de un 16,1 % del Producto Interno Bruto regional.

Geográficamente, Santiago se encuentra en una depresión intermedia cercada por cordones montañosos de magnitud: el cordón de Chacabuco por el norte y la Angostura de Paine por el sur, La Cordillera de los Andes en el oriente y la Cordillera de la Costa por el poniente; cuyas alturas fluctúan entre los 500 y los 3500 metros sobre el nivel medio del valle. Esta situación geográfica hace que el flujo de vientos dentro de la

cuenca se dé principalmente por gradientes de temperatura en la superficie. Producto del calentamiento de la superficie terrestre, el comportamiento de la dirección del viento muestra que durante el día la brisa adquiere dirección valle-montaña, mientras que en la noche la dirección es montaña-valle (*Ulriksen y Sandoval, 1993*). De esta forma, la dispersión de contaminantes emitidos en la ciudad varía en gran magnitud con esta dinámica diaria. Durante la mañana, la nube de contaminación generada en los sectores poniente y centro de la ciudad es trasladada hacia el nororiente, mientras que a medida que el día avanza, el cambio en la dirección del flujo de vientos hace que los contaminantes se concentren nuevamente en el sector centro y poniente de Santiago.

Los problemas de contaminación por material particulado en Santiago, se concentran en el período otoño-inverno, ya que el descenso de la capa de inversión térmica de subsidencia hace que el espacio en que se dispersen los contaminantes se vea reducido bruscamente, con alturas de capa de mezcla que oscilan entre 300 a 500 metros (*Ulriksen y Sandoval, 1993*). A esto, se le suman bajas velocidades de viento con un alto porcentaje de calmas, disminuyendo aún más la capacidad de ventilación dentro de la cuenca. Se ha establecido dos configuraciones meteorológicas diferentes, asociadas con los días de mayores niveles de contaminación o días episódicos, denominados como tipo A (comúnmente asociada con una disminución de humedad y aumento de la temperatura) y BPF (comúnmente asociada con un aumento de humedad y disminución de temperatura) (CONAMA, 2004). A pesar que estas configuraciones son de escala sinóptica, y por ende debieran afectar a toda la cuenca, solo en determinadas comunas se elevan peligrosamente los niveles de concentración de particulado. Mientras que la

configuración tipo A genera con mayor frecuencia impactos en el sector poniente de la ciudad (Pudahuel), la configuración tipo BPF impacta mayormente a la zona sur y centro de la Ciudad (Cerrillos, Quinta Normal y el Bosque). Junto con estas configuraciones también se ha implementado otra medida meteorológica, denominada Potencial Meteorológico de Contaminación Atmosférica (PMCA), el cual pretende reflejar las condiciones de ventilación y por ende la dispersión de contaminantes. Consiste en el producto entre el espesor de la Capa de Mezcla y el viento medio dentro de la Capa; y cuyos valores están inversamente categorizados según las condiciones de ventilación. Éstos van de Bajo (1), Regular/Bajo (2), Regular (3), Regular/Alto (4) y Alto (5). Las caracterizaciones de PMCA de 4 y 5, se encuentran asociadas a la ocurrencia de días episódicos, con condiciones de ventilación mala y crítica respectivamente.

1.3 Red de Monitoreo de Calidad de Aire de Santiago

Con el motivo de conocer la situación y evolución de la calidad del aire en el Gran Santiago, existe desde 1987 una Red de Monitoreo Automática de Contaminantes Atmosféricos, hoy en día bajo el nombre de Red MACAM-II. A cargo de la Autoridad Sanitaria de la Región Metropolitana (ASRM) y con más de 20 años de operación, actualmente cuenta con ocho estaciones (Tabla 1). Una vista general del nombre y la localización de las estaciones de monitoreo se entrega en la Figura 1, sin embargo, recién a finales del año 2007 se incorporó oficialmente una nueva estación ubicada en la comuna de Cerro Navia (no se muestra en el Mapa). También se encuentran en marcha blanca las otras dos estaciones en Quilicura y Puente Alto, y posteriormente lo hará una última en Talagante, por lo que se espera que la Red MACAM se extienda a 11

estaciones de monitoreo. En relación a los parámetros meteorológicos todas las estaciones miden al menos dirección y velocidad del viento, temperatura y humedad relativa.

Tabla 1: Estaciones de Monitoreo Red MACAM- II. α : CH₄ e hidrocarburos no metánicos; β : Carbono orgánico y total

Nombre	Iniciación	Parámetros Medidos
La Paz	1988	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10
La Florida	1997	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10; MP 2,5
Las Condes	1988	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10; MP 2,5; NOx/NO ₂ ; α ; β
P O'Higgins	1988	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10; MP 2,5; α ; β ; Nitrato y Sulfato
Pudahuel	1997	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10; MP 2,5; NOx/NO ₂ ; α ; β
Cerrillos	1997	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10; NOx/NO ₂ ; α
EL Bosque	1997	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10
Cerro Navia	2007	Monóxido de carbono; SO ₂ ; O ₃ ; MP 10

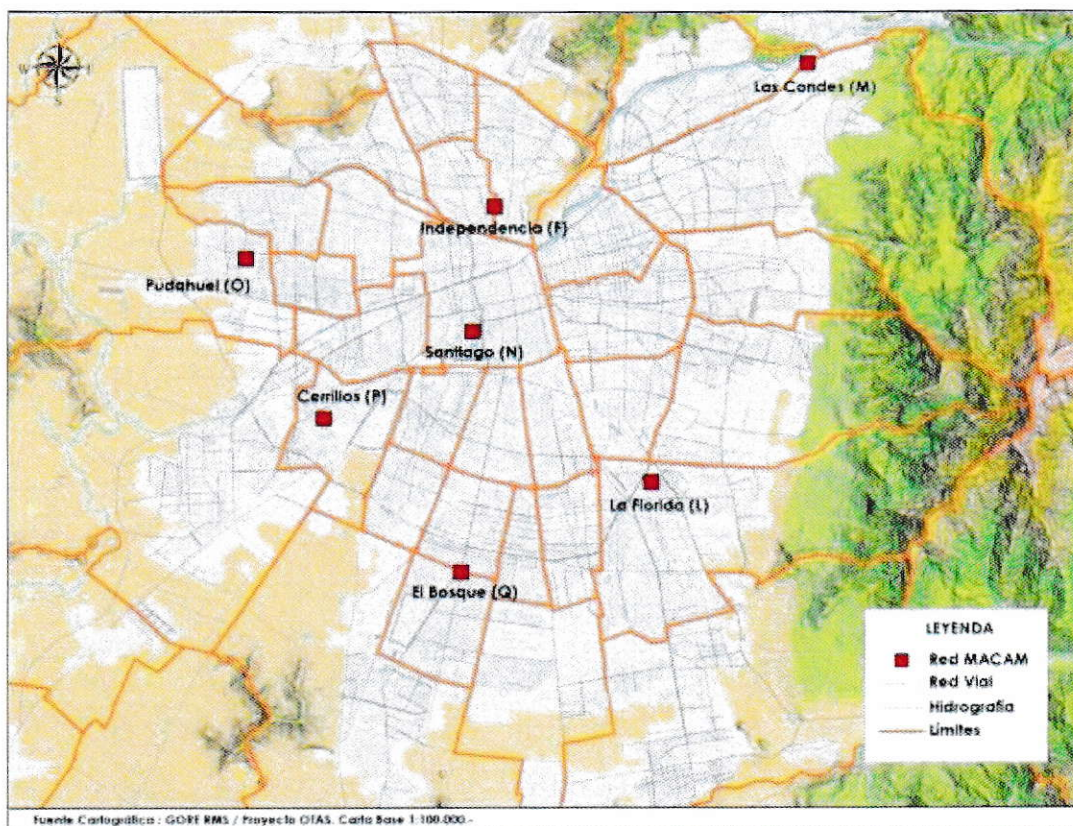


Figura 1: Localización de las estaciones de la Red MACAM-II (2007). No se muestra la estación de Cerro Navia ya que fue oficializada a fines del año 2007.

La información (mediciones continuas) de cada estación de la Red MACAM-II, es extraída desde Internet por las autoridades respectivas, por medio del software de origen sueco AIRVIRO.

II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS GENERAL DE TRABAJO

II.1 Hipótesis de Trabajo

Algunas de las medidas implementadas en el control y la mitigación del MP 2,5 son las responsables parcial o totalmente de las variaciones que exhiben las concentraciones de Carbono Orgánico y Elemental en la atmósfera de Santiago.

II.2 Objetivo general

Caracterizar la contaminación por MP 2,5 y desarrollar un análisis retrospectivo de Carbono Elemental y Orgánico medido en tres estaciones de la Red MACAM II, Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel (1999-2007).

II.3 Objetivos Específicos

- Conocer y analizar las ventajas y desventajas de la metodología de medición empleada en los monitoreos de Carbono Orgánico y Elemental.
- Evaluar la distribución espacial de Carbono Orgánico y Elemental en Santiago.
- Evaluar la evolución temporal de las concentraciones de Carbono Orgánico y Elemental a lo largo de todo el período de muestreo (1999-2007).
- Analizar las variaciones diurnas y nocturnas que presentan las concentraciones de Carbono Orgánico y Elemental.
- Evaluar el aporte de los aerosoles de carbono hacia el material particulado fino (MP 2,5).
- Estudiar el comportamiento que experimentan estos contaminantes durante distintos episodios críticos de contaminación.

- Analizar y estimar la formación de Aerosoles Orgánicos Secundarios en Santiago.
- Analizar las medidas de gestión aplicadas en Santiago que puedan repercutir en la evolución de los niveles de Carbono Orgánico y Elemental.

II.4 Actividades de trabajo

Para el desarrollo de cada objetivo específico se han propuesto una serie de actividades de trabajo, las que se resumen en los siguientes puntos:

- Investigar sobre las diferentes metodologías de medición que han sido empleadas en la determinación de Carbono Orgánico y Elemental.
- Analizar los artefactos en las mediciones que existen entre las distintas mediciones de Carbono Orgánico y Elemental.
- Confeccionar gráficos de distribución de concentración de CO y CE para las tres estaciones. Aplicar la prueba de ANOVA³ de una vía para poder comprobar estadísticamente las diferencias entre tales sitios de monitoreos.
- Caracterizar series de tiempo con concentración mensuales para poder observar las tendencias a largo plazo (1999-2007).
- Generar series de tiempo mensuales considerando horas que abarquen períodos nocturnos y diurnos.
- Generar perfiles promedios horarios para cada mes con la finalidad de observar el comportamiento de cada contaminante en función del transcurso del día.

³ El test de ANOVA es una prueba estadística que permite saber, mediante una comparación simultánea, si los valores de un conjunto de datos (muestra) son estadísticamente diferentes a los valores de otros conjuntos.

Comparar estos perfiles con la dinámica diaria de la velocidad y dirección de vientos que se presenta en la atmósfera de Santiago.

- Determinar el porcentaje del CO y el CE dentro del MP 2,5, y describir su evolución mensual durante el año.
- Observar el comportamiento de la concentración horaria para aquellos episodios de contaminación por MP 10. Analizarlos según el tipo de episodio y también según la variación horaria de temperatura y humedad.
- Aplicar la metodología del CE trazador (*Turpin y Huntzicker, 1991*) para poder estimar la contribución de Aerosoles Orgánicos Secundarios en Santiago. El procedimiento de estimación se encuentra explicado más adelante en el apartado de resultados, junto con las consideraciones que se deben tomar para la interpretación de cada uno de sus parámetros.
- Examinar aquellas medidas de gestión implementadas en Santiago que puedan tener relación con el comportamiento del Carbono Elemental y Orgánico, con especial atención en el consumo de combustibles impartidos, calidad de ellos.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Metodología de medición

A pesar que hoy en día es posible encontrar muchos trabajos sobre monitoreos de CO y CE en el material particulado, aún no se dispone de una definición estandarizada, debido principalmente a que existen múltiples metodologías de medida. En general, se agrupan dos clasificaciones por métodos de medida. Aprovechando que el CE tiene la capacidad de absorber luz, y a que el CO, por su parte, tiende más a dispersarla, es que se han desarrollado los métodos que hoy se conocen como **métodos ópticos**. En estas metodologías al CE se le suele llamar Carbón Negro, y por lo tanto están sujetas a múltiples factores (forma y tamaño de las partículas, edad, así como también de la longitud de onda del haz incidente). Una segunda clasificación de metodologías de medidas es la que utiliza a la temperatura como propiedad base para diferenciar entre una especie y otra; éstos son los **métodos térmicos**. Comúnmente proceden por la oxidación a baja temperatura de los componentes más volátiles del carbono total, a los que se les define como CO. Una oxidación subsiguiente a una temperatura mayor define la fracción de CE. Actualmente, se acepta como válidas estas metodologías; sin embargo, aún son fuente de debate constante. Se ha encontrado que ciertos componentes de CO cuando son calentados en una atmósfera libre de oxígeno pueden ser pirolizados a otras formas no volátiles (*Watson, 2005*), y que, en consecuencia, terminan siendo detectados como CE en lugar de CO. Como resultado es que las concentraciones de CO son subestimadas, mientras que las de CE son sobrestimadas.

La diversidad entre los métodos de medida hace que los resultados no puedan ser totalmente comparables. En consecuencia, éstos deben quedar claramente establecidos y explicados antes de interpretar los datos, en vista que se ha encontrado que parte de la variabilidad de los resultados depende, en cierta medida, del tipo de medición utilizado (*Jones y Harrison, 2005*). Es por esto que en términos prácticos, se habla de una definición operacional de CO y CE en lugar de una definición fisicoquímica.

Las mediciones carbono en el MP 2,5 en Santiago fueron hechas mediante un analizador automático de material particulado Series 5400 Ambient Carbon Particulate Monitor, R&P 5400 (método de detección y cuantificación térmico). Su principal ventaja frente a otras metodologías térmicas radica en que este instrumento entrega datos continuos de concentración horaria de CO y CE (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$); y además la pirólisis de algunos componentes orgánicos no es relevante, ya que el calentamiento de la muestra siempre se realiza en presencia de oxígeno. Su procedimiento de operación se basa en una automatización de métodos analíticos de laboratorio, en donde una temperatura de 340 °C es usada como punto de diferenciación entre CO y CE. De esta manera, el CO queda definido metodológicamente como la cantidad de carbono oxidado a CO_2 a tal temperatura. El material que no alcanzó a quemarse, es nuevamente oxidado a 750 °C, definiendo esta nueva fracción como CE. Se reconoce que con la utilización de esta temperatura (340 °C) se puede diferenciar bien el CO del CE, sin embargo aún persisten algunas desventajas, debido a que puede ser que en la muestra existan algunos compuestos de CO de baja volatilidad que no alcancen a evaporarse a tal temperatura

(generalmente esto se ha encontrado en mediciones con el humo proveniente de la combustión a leña). Las mediciones del monitor, se entregan como CO y carbono total (CT=CO+CE) de modo que la diferencia entre ellas da el CE. En ambas oxidaciones se utiliza como detector un analizador infrarrojo de CO₂. Actualmente, en el mercado es posible encontrar los mismos monitores con medidas de carbono en MP 10 y MP 1, sin embargo en el presente trabajo sólo se contó con medidas en el MP 2,5. Cabe mencionar que dadas las características de operación de este instrumento, la determinación de carbonatos no se lleva a cabo, componente que usualmente es considerado en otros estudios; no obstante, al igual que otros contaminantes de origen natural, los carbonatos se concentran en mayor proporción dentro del particulado grueso (Sillampää y col, 2005). Un esquema simplificado del funcionamiento del monitor se ilustra en la Figura 2:

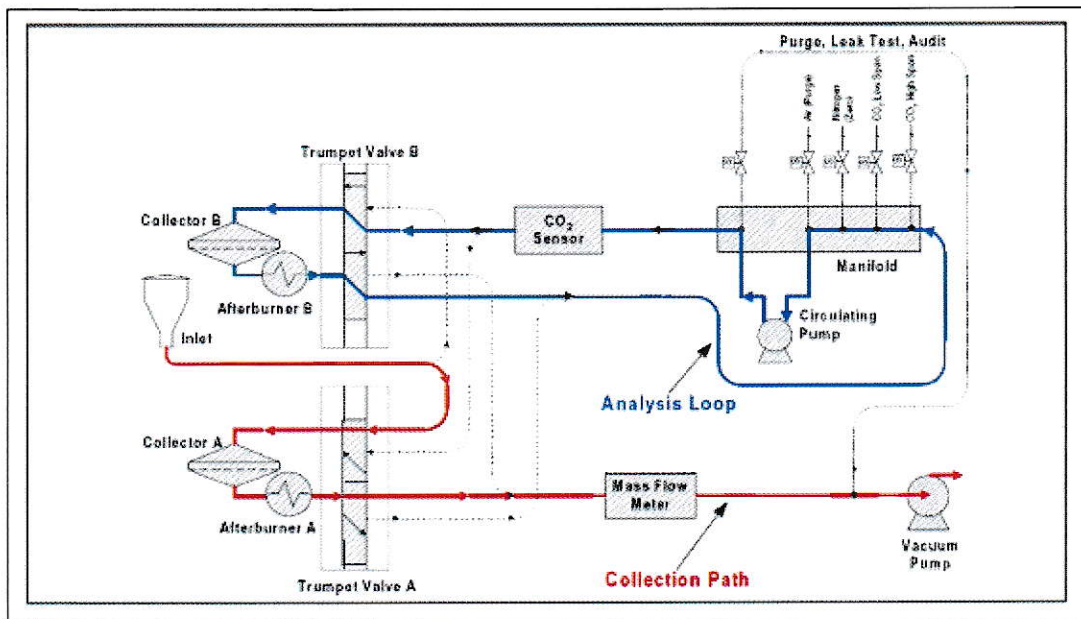


Figura 2: Esquema de procedimiento de operación del monitor R&P 5400.

Para asegurar un monitoreo continuo, el instrumento posee un trabajo dual simultáneo de dos fases, mientras en una parte del monitor se encuentra capturando el material particulado (Collection Path), la segunda parte del monitor realiza el análisis térmico (Analysis Loop). Una vez que se ha cumplido una hora de funcionamiento, ambas partes del instrumento cambian a su opuesta, consiguiendo así medidas continuas. En la fase de colección, el flujo de aire pasa por el cabezal de MP 2,5 (Inlet) para luego pasar a una válvula selectora (Trumpet Valve A). Ésta hace que el flujo entre por la parte del instrumento que esté en operación de colección. Luego el flujo de aire pasa a un cartucho de colección (Collector A) y a un dispositivo post combustión (Afterburner A) el que opera a una temperatura baja y constante durante la colección. El flujo de aire, controlado por una bomba de vacío, se mantiene en 16,7 l/min durante la fase colectora. Una vez transcurrida una hora de colección, la válvula selectora cambia a una posición de cerrado al flujo de entrada (trumpet Valve B), y comienza entonces la fase del análisis térmico. Esta fase opera a un flujo reducido (Circulating Pump), en donde el material capturado es calentado en el colector (collector B) a 340 °C, para entonces volatilizar el carbono orgánico, y posteriormente oxidarlo a CO₂ en el dispositivo post combustión (Afterburner B).

Finalmente, los gases de CO₂ generados son detectados y cuantificados por infrarrojo no dispersivo. Una vez que se ha volatilizado y detectado todo el CO en el colector, se eleva la temperatura a 750 °C para oxidar todo el carbono restante y entonces seguir con el procedimiento anterior y obtener el CE. Fotografías del sistema de entrada de MP 2,5 y el colector se muestran en la Figura 3. Para el sistema de entrada

a) es el cabezal de diámetro de corte de MP 2,5; b) captador de humedad. En el horno calefactor se encuentran los siguientes componentes: c) calefactor que ayuda a mantener la temperatura, d) es el cartridge en donde se colecta el MP y f) es el dispositivo de combustión que controla los cambios de temperatura.

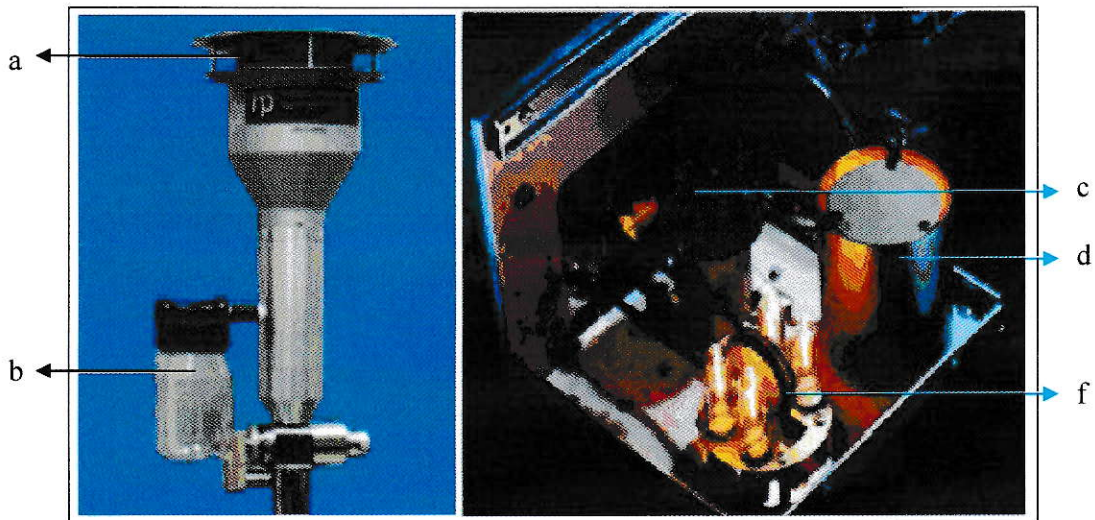


Figura 3: Sistema de entrada para material particulado (izquierda) y Colector localizado dentro del horno calefactor (derecha).

La calibración y mantención del instrumento se realizó según los requerimientos del fabricante (*Rupprecht y Patashnick, 1995*), esto es, una calibración manual cada seis meses utilizando CO_2 , y con personal calificado. Al mismo tiempo, el sistema posee un sistema de calibración automática. Sin embargo, en algunos períodos de alta concentración el monitor se saturó con material particulado, de modo que durante el período de muestreo existen bastantes ventanas sin datos. La información entregada por el monitor es transferida automáticamente a un servidor central, desde donde es manejada y extraída desde Internet por medio del sistema AIRVIRO. Cabe mencionar

que este monitor es el único instrumento que ha sido designado por EPA Alemania, como un método equivalente para medidas automatizadas de carbono elemental en el material particulado, siendo Alemania uno de los países con mayor industrialización y en el cual el carbono elemental es un problema común de contaminación atmosférica. Además, el Programa de Verificación Tecnológica Medio Ambiental (ETV), entidad creada por la USEPA valida a este instrumento como metodología equivalente. La certificación está disponible on line, para acceso público (<http://www.epa.gov/>) a partir de noviembre del 2006.

El monitor de carbono R&P 5400 solamente opera en tres estaciones de monitoreo: Las Condes (M), Santiago (N) y Pudahuel (O). Los primeros registros datan de 1997, pero en vista que su implementación fue en forma paulatina, solo se cuenta con datos simultáneos a partir de 1999. Las características de cada sitio de monitoreo están descritas como sigue:

- **Estación de Las Condes:** se encuentra en el sector nororiente de la ciudad (avenida Las Condes 11756); es una zona residencial de clase acomodada, en donde comúnmente predominan los contaminantes de origen secundario o fotoquímicos. Sin embargo, cabe mencionar la estación está alrededor de 150 metros de una avenida de tráfico vehicular considerable, esto es Avenida Las Condes (este efecto sólo es significativo cuando la dirección del viento es favorable). Asimismo, es posible encontrar algunos árboles frondosos al este de la toma de muestra, pudiendo influir en sus mediciones.

- **Estación de Santiago:** está situada en el interior del Parque O'Higgins, comuna de Santiago, en el sector denominada elipse. A pesar de que existen áreas residenciales, también es un lugar destinado a la diversión, además de la existencia de talleres mecánicos y comerciales de tamaño menor. Dada su localización, esta estación es impactada en algunos períodos de Primavera Verano por actividades públicas organizadas principalmente por organismos estatales. Desde su instalación también han surgido modificaciones importantes, en especial el mayor desarrollo de los árboles cercanos a ella. Es importante hacer notar la cercanía de esta estación con una de las principales autopistas de Santiago, la Autopista Central eje Norte-Sur (a 1 km de distancia aproximadamente).
- **Estación de Pudahuel:** está situada en el poniente de Santiago (Lazo 8667), al interior del consultorio La Estrella, y su entorno también ha sufrido algunos cambios relacionado con la construcción de nuevas áreas verdes y otras instalaciones sanitarias. Si bien, la estación se encuentra a más de 50 metros de la avenida principal más cercana, la ampliación de estacionamientos y actividades de construcción cercanas a ella pueden influenciar sus mediciones. La comuna representa un área residencial densamente poblada (Pudahuel Norte y Sur), en donde frecuentemente se registran altas concentraciones de material particulado en período otoño-invierno. También existen algunos sectores industriales bastante alejados del área residencial (Parque Industrial "Puerto Santiago"), con empresas de distintos rubros, entre los que destacan producción de alimentos, plástico, metalurgia, entre otros.

III.2 Validación de datos

La base de datos contemplada en este estudio (1999-2007) fue validada según los siguientes criterios:

- Eliminación de datos negativos.
- Las mediciones con valores cero se reemplazaron por celdas en blanco.
- Se eliminaron los registros cuando se encontró que; $CT < CO$
- Inspección visual de las series de tiempo. Los datos que escapaban de la suavidad de las curvas respectivas (series de tiempo horarias) se eliminaron.

También se disponen de datos meteorológicos (temperatura, humedad, velocidad y dirección del viento) para las mismas estaciones durante el mismo período de tiempo.

III.3 Completitud de datos

En la Tabla 2 se entrega un resumen sobre la completitud de datos de carbono orgánico y carbono elemental. Como se puede observar, solamente Las Condes (1999), Parque O'Higgins (2002, 2003 y 2007) y Pudahuel (2005) cuentan con una información mayor al 75% de días válidos tanto para CO como CE. Se tomó este porcentaje para poder compararlos con las exigencias que hay en las normas de calidad para gases y Material Particulado en Chile.

Tabla 2: Número de días por año que poseen al menos 18 datos horarios. Destacados con

(*) se encuentran los años con menos del 75% de días válidos.

Año	Carbono Orgánico			Carbono Elemental		
	Las Condes	P O'Higgins	Pudahuel	Las Condes	P O'Higgins	Pudahuel
1999	334	236 (*)	271 (*)	291	236 (*)	271 (*)
2000	247 (*)	281	299	184 (*)	244 (*)	257 (*)
2001	345	248 (*)	265 (*)	345	248 (*)	263 (*)
2002	258 (*)	288	211 (*)	258 (*)	288	206 (*)
2003	269 (*)	310	283	265 (*)	310	273 (*)
2004	227 (*)	235 (*)	246 (*)	227 (*)	235 (*)	246 (*)
2005	266 (*)	223 (*)	317	266 (*)	223 (*)	317
2006	241 (*)	245 (*)	227 (*)	241 (*)	245 (*)	227 (*)
2007	271 (*)	289	257 (*)	271 (*)	289 (*)	257 (*)

Debido a períodos de mal funcionamiento, saturación y mantención del instrumento, no se cuenta con un muestreo balanceado entre estaciones, con amplias ventanas de tiempo sin datos. Si bien, la disponibilidad de los datos no es homogénea, y durante gran parte del período de muestreo no se alcanza un 75% de días válidos para cada año, se considera que la cantidad de datos es suficiente como para generar un documento que entregue los primeros resultados, e indique como han evolucionado los niveles de CO y CE en la cuenca de Santiago, durante el largo plazo.

IV. RESULTADOS

IV.1 Distribución de Concentración.

En relación a la variación anual de la contaminación por material particulado en Santiago, usualmente se encuentran dos escenarios bastante diferenciados, esto es meses fríos (con menores condiciones de ventilación) y meses cálidos (con mejores condiciones de ventilación), cuyas variaciones están determinadas principalmente por factores de tipo meteorológico. Por esta razón, se decidió dividir, en primera instancia, cada año en dos períodos: período frío (abril-agosto) y cálido (octubre-febrero). Los meses de marzo y septiembre no se consideraron en este análisis para contar con igual número de meses, en ambos períodos. La distribución de datos se asemejó a una distribución lognormal. Los gráficos de caja para cada estación y período, se entregan en la Figura 4. Éstos ayudan a visualizar mejor la distribución de los datos en cada espacio muestral.

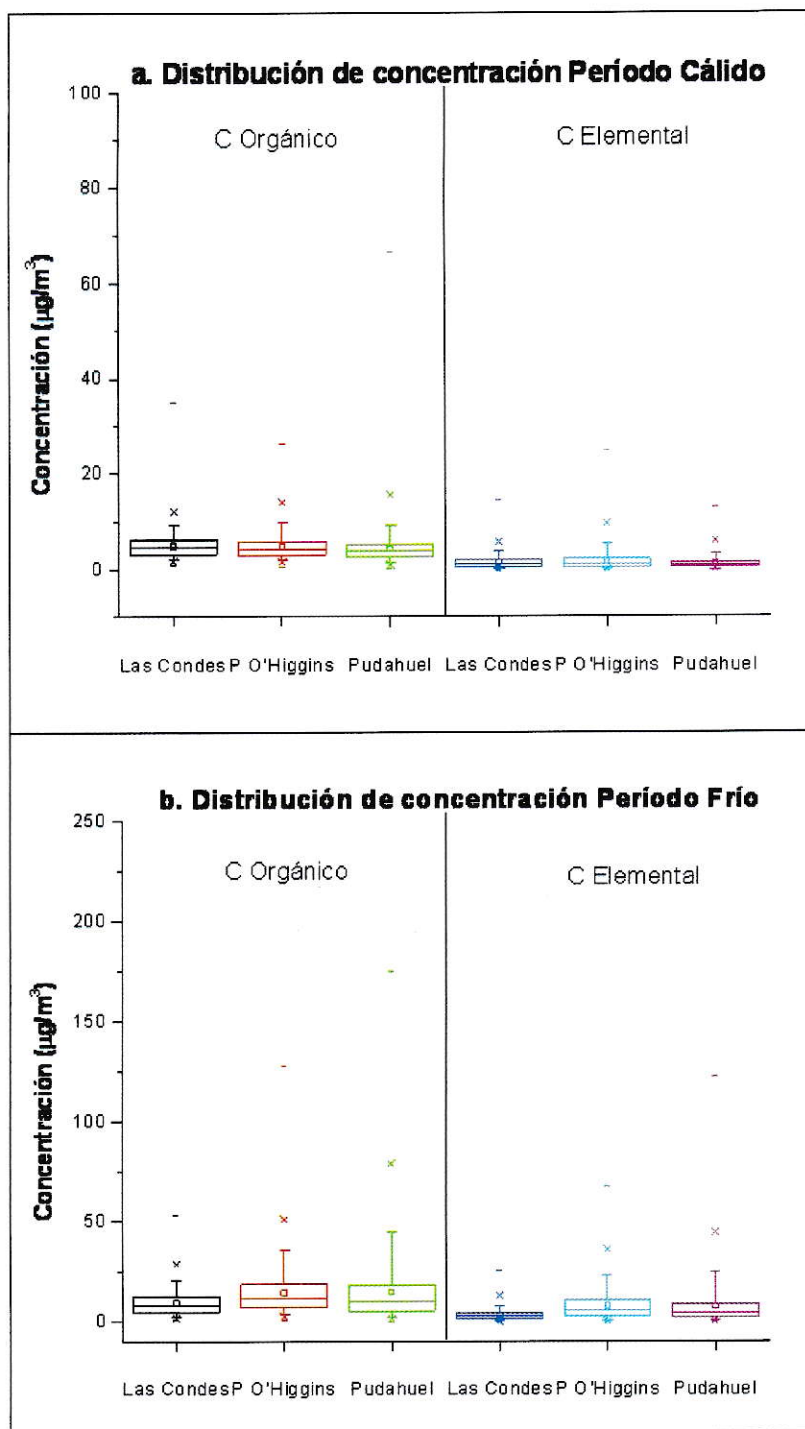


Figura 4: Gráficos de Caja de concentración de CE y CO para: a) período cálido y b) período frío de las tres estaciones.

Durante el período cálido el rango de concentraciones de CO en la estación Las Condes es notoriamente menor a Parque O'Higgins y Pudahuel. Sin embargo, la distribución del 50% de los datos es muy similar entre las tres estaciones (los tamaños de las cajas son relativamente similares). El mismo comportamiento se observa para el CE durante el mismo período, con una distribución y promedio claramente menor en todos los sitios comparada con CO. Ahora bien, para el período frío el comportamiento cambia notoriamente (notar que la escala de concentración en período frío llega a los $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que para el período cálido solo es hasta $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El 50 % de los datos en Parque y Pudahuel se distribuyen en un rango claramente mayor al de Las Condes, tanto en CE como en CO. Pudahuel es la estación con una mayor variabilidad de concentraciones seguida de Parque y por último Las Condes.

Los promedios y desviación estándar se encuentran en la Tabla 3. En ambos períodos el CO experimentó mayores valores que CE en todos los sitios de muestreo. Además, durante el período cálido los promedios para cada contaminante tuvieron valores relativamente similares entre estaciones, en tanto que en el período frío Pudahuel y Parque O'Higgins mostraron promedios claramente más altos que Las Condes. En relación al cociente frío/cálido (última columna), para cada estación se encontró siempre un patrón de orden, con Pudahuel como la estación que presenta mayores cambios de concentraciones entre un período y otro, seguido de Parque y por último Las Condes.

Tabla 3: Promedios aritméticos, desviación estándar y número de datos durante todo el período de muestreo (1999-2007). El promedio y la Desviación Estándar (Des St) se encuentran en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

		Cálido			Frío			Cuociente
		Promedio	Des St	Nº datos	Promedio	Des St	Nº datos	Frío/cálido
CO	Las Condes	4,96	2,38	22439	9,30	6,04	26681	1,88
	P O'Higgins	4,92	2,56	21935	14,68	10,42	25906	2,98
	Pudahuel	4,49	3,16	22428	15,10	15,69	26255	3,36
CE	Las Condes	1,53	1,23	20381	3,31	2,70	26650	2,17
	P O'Higgins	1,85	1,97	20983	8,07	7,64	26168	4,36
	Pudahuel	1,24	1,15	21045	7,54	9,05	26252	6,11

En estudios realizados anteriormente para material particulado fino y grueso (*Koutrakis y col.*) también se ha posicionado a Las Condes como la estación con menores concentraciones dentro la Cuenca. El CO presenta siempre menores cuocientes frío/cálido que el CE, en especial para Pudahuel, en donde el promedio frío fue seis veces el promedio cálido. La causa de esto debiera estar relacionada con la actividad fotoquímica del CO en verano, y también a sus emisiones biogénicas. Para comprobar estadísticamente la diferencia de las concentraciones promedio entre cada estación se empleó el test de ANOVA de una vía (Tabla 4).

Tabla 4: Resumen del Test de Anova de una vía (Comparación entre las tres estaciones a la vez para cada período). P es la probabilidad asociada al estadístico calculado F.

	Cálido		Frío	
	F	P	F	P
CO	202	<<0,01	2130	<<0,01
CE	891	<<0,01	3674	<<0,01

F representa el valor del estadístico de prueba calculado, cuando se comparan los promedios de las tres estaciones durante un mismo período, mientras que P es la probabilidad de que los promedios de Pudahuel, Parque y Las Condes sean iguales. En conclusión, se afirma con más de un 95% de confianza que los promedios en las tres estaciones son estadísticamente diferentes.

Si bien, la baja capacidad de mezcla vertical (o descenso de la inversión térmica de radiación), casi nulas velocidades de vientos (que en invierno fluctúan entre 1 a 2 m/s) y aumento de las emisiones por calefacción domiciliaria en época invernal, afectan a todo Santiago, existen otros aspectos a considerar que permiten explicar en parte estas diferencias en los niveles de contaminación dentro de la cuenca, siendo el más relevante el ciclo diario y estacional que exhibe la dirección y velocidad del viento.

Otro aspecto a considerar lo constituyen las fuentes emisoras de calefacción residencial. Éstas aumentan en invierno y además, según la actualización del inventario de emisiones de Santiago 2005, las emisiones provenientes de la combustión residencial aportan con un 19,68 % al MP 2,5, considerando tanto las fuentes móviles como estacionarias.

IV.2 Promedios Mensuales

Para observar el comportamiento dentro del año, se construyó una serie de tiempo mensual, promediando las medias diarias en cada estación. Para obtener valores diarios representativos los días con menos de 18 horas de medida no se consideraron dentro del cálculo.

Los resultados para CO y CE se ilustran en la Figura 5. Se observa que durante todo el período de muestreo hay una tendencia en el largo plazo hacia el aumento en las concentraciones de CO (sobre todo a contar del año 2002), a diferencia en las de CE que es hacia el descenso. Al igual que en el material particulado existe una marcada estacionalidad con mayores concentraciones en los meses fríos. Centrando el análisis en el CO, se percibe que desde enero-1999 hasta enero-2002 los niveles máximos mensuales de las tres estaciones fueron relativamente similares, con excepción del año 2000 en Parque (mes de junio), en donde la concentración mensual máxima registró un valor muy alto por sobre las otras dos estaciones (cerca de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Las Condes en 2002, evidenció las concentraciones promedios mensuales más bajas de todo el período; y a contar del mismo año, las estaciones de Parque y Pudahuel muestran aumentos de dos a tres veces más que los experimentados en años anteriores. También es importante mencionar que las concentraciones invernales en los años 2002 y 2003 en Parque y Pudahuel fueron las más altas de todo el período de muestreo, hecho que coincide con los años con mayor número de días de mala ventilación (Figura 6), dado que el número de días con PMCA de 4 y 5 pasó de 53 en 2001 a 92 en 2002 y a 90 en año 2003.

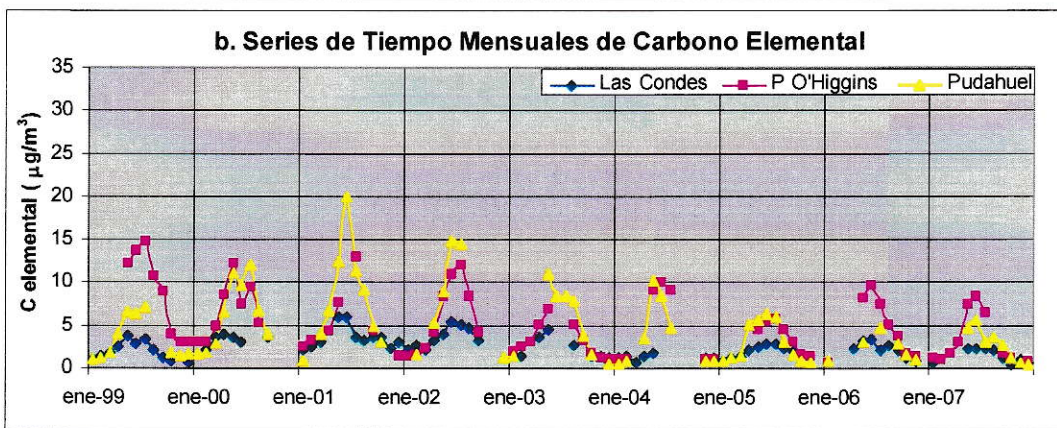
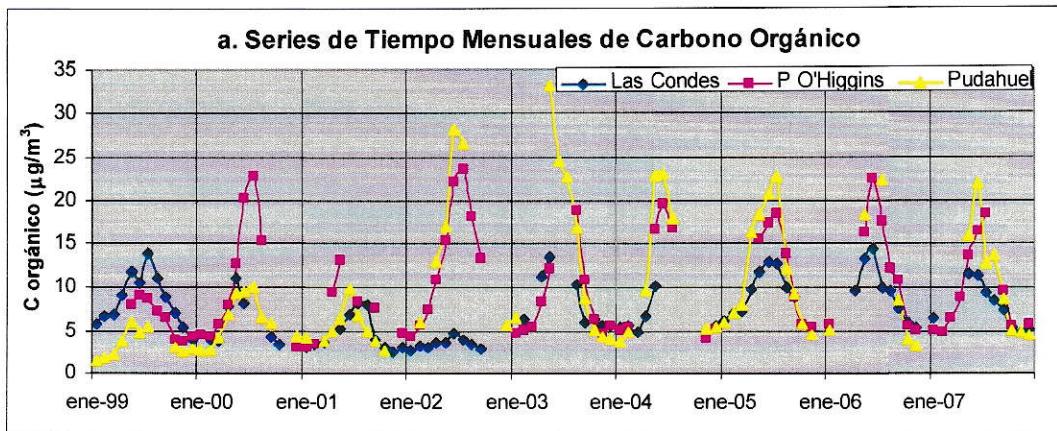


Figura 5: Promedios mensuales para a) Carbono Orgánico y b) Carbono Elemental.

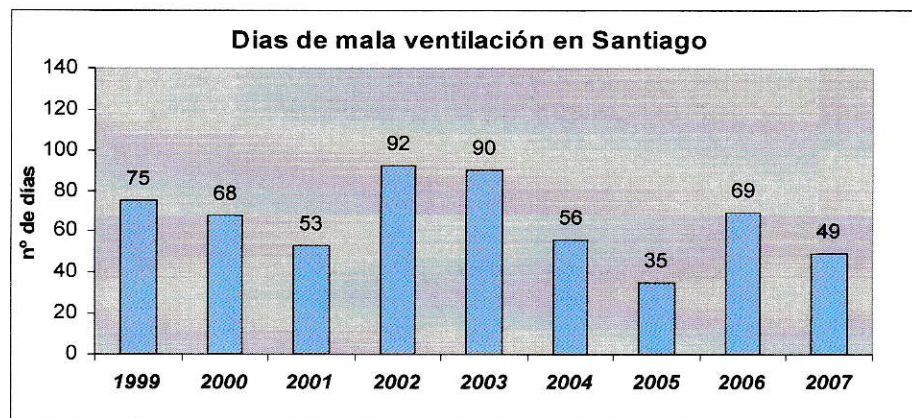


Figura 6: N° de días por año en donde el PMCA obtuvo un valor de 4 o 5 (CONAMA 2007).

Ahora bien, en relación al comportamiento mensual promedio del CE (Figura 5 b), se puede apreciar con mayor claridad la tendencia hacia la disminución en el largo plazo. En vista de que el CE proviene netamente de fuentes de combustión utilizadas en mayor grado por las fuentes emisoras de Santiago, el descenso en él debiera estar relacionado con mejores tecnologías de combustión, una mejor calidad de los combustibles y/o a cambios hacia la utilización de otros combustibles con menores tasas de emisión. Las mejores tecnologías en combustión se sustentan en el hecho de que con el avance de los años generalmente se consiguen mecanismos que permiten obtener una mezcla aire-combustible más cercana a la estequiométrica requerida. Esto puede ser consecuencia de restricciones a las emisiones de las fuentes involucradas, en especial el sector industrial y transporte (PPDA RM). A modo de ejemplo, en los automóviles más modernos esta mezcla se realiza en un compartimiento aparte y previamente antes de entrar en el pistón dentro del motor, consiguiendo una mayor eficiencia de combustión. Un cambio en el tipo de combustibles, se encuentra asociado a la utilización de combustibles más livianos (como el gas natural, Figura 7) en lugar de otros más pesados, debido principalmente a que los combustibles livianos se mezclan más rápida y fácilmente con el oxígeno. Es más, se estima que un rendimiento eficiente de combustión se logra, en combustibles gaseosos, utilizando un 25 % de exceso de aire (considerando la estequiometría), mientras que con los sólidos se necesita un 100 % de exceso. Por último, una mejor calidad de los combustibles se funda principalmente en los requerimientos de mayor exigencia que deben tener los combustibles (gas licuado, Petróleo diesel, petróleo combustible N°5 y 6, gasolina y Kerosene) expendidos en la Región Metropolitana y que quedan expresados claramente en el PPDA actualizado.

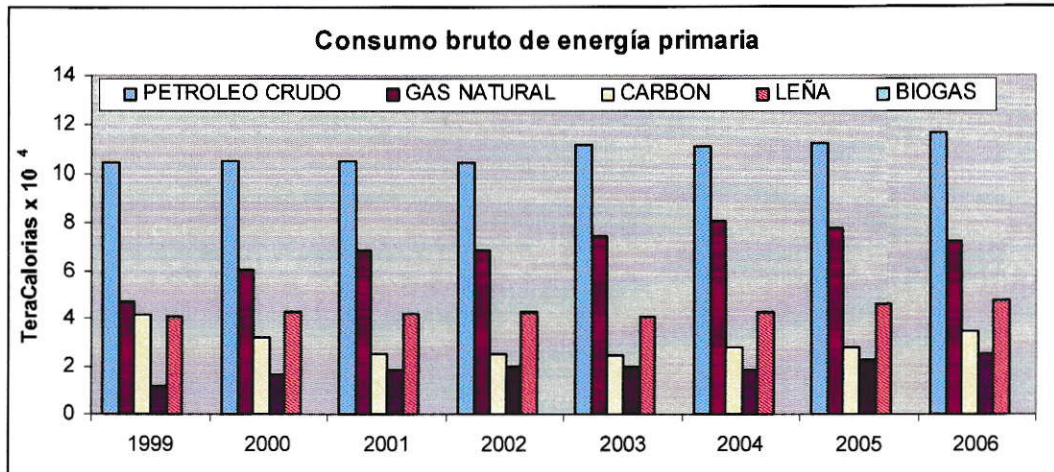


Figura 7: Consumo Bruto de energía primaria. Fuente: Comisión Nacional de Energía (CNE) 2007.

Dado que ambos contaminantes son medidos dentro del material particulado fino, conviene realizar un análisis sobre la participación que tienen éstos durante todo el período de muestreo. Para ello, se determinó el porcentaje de CO y CE dentro del MP 2,5, cuyos resultados se encuentran en la Figura 8 para Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel.

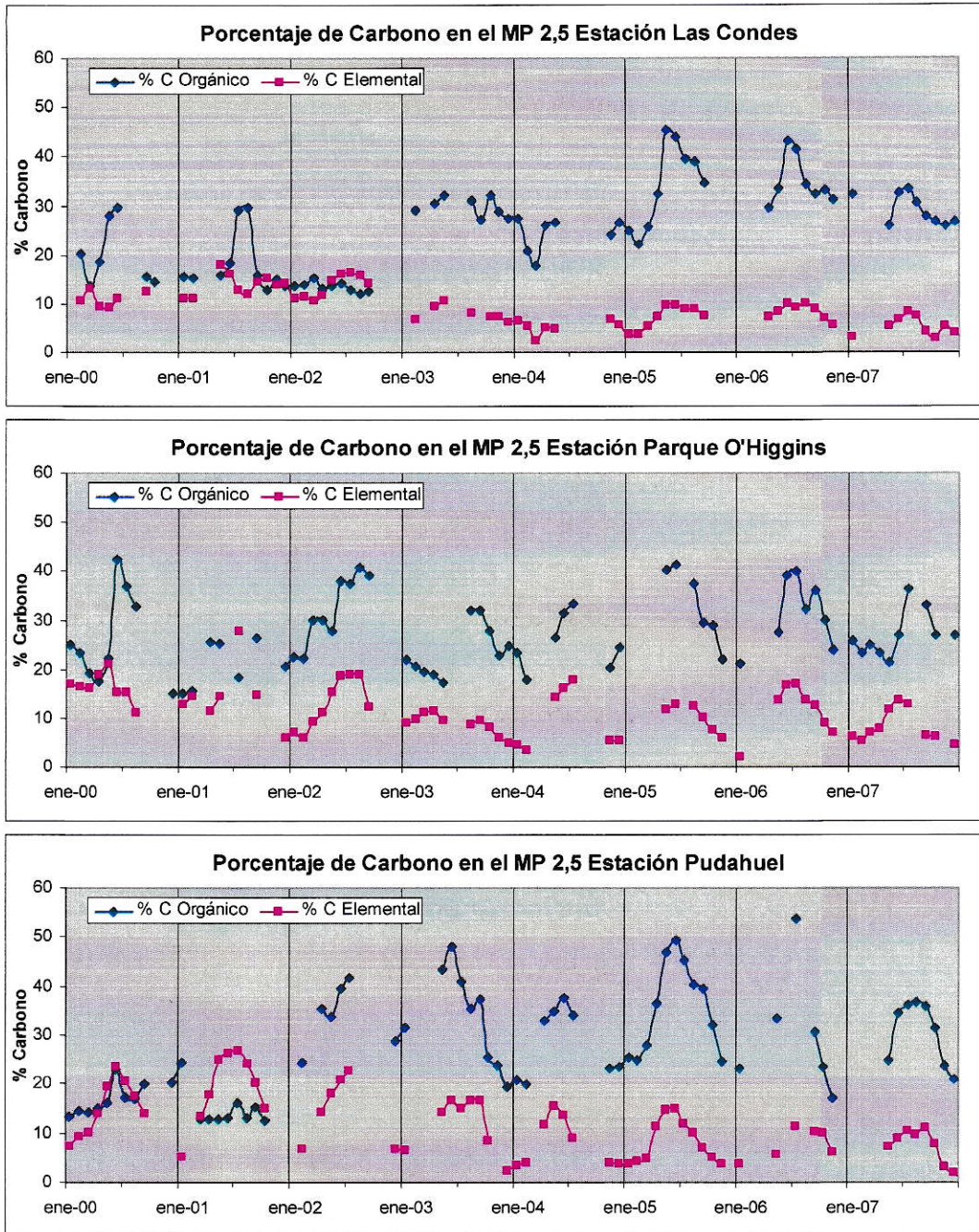


Figura 8: Porcentaje de CO y CE en el MP 2,5 en la estación de Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel (en orden de arriba abajo).

Se distingue claramente, en Parque y Pudahuel un aumento en el contenido de CO y CE en el MP 2,5 en los meses de invierno. Este patrón se encuentra más definido en la estación de Pudahuel, no así en Las Condes. A partir del año 2002 en Parque y Pudahuel, y del año 2003 en Las Condes, la brecha entre el porcentaje de CO y CE comienza a aumentar considerablemente con el paso de los años. Las fuentes emisoras que aumentan en invierno son principalmente las de calefacción; sin embargo, cabe mencionar que los mecanismos de formación de las especies fotoquímicas durante este mismo período debieran mermar. Estos factores parecen ser los principales responsables del patrón mencionado anteriormente.

IV.3 Series de tiempo para el período diurno y nocturno

Para ver el comportamiento de los promedios mensuales considerando concentraciones diurnas y nocturnas se construyeron series de tiempo diferenciadas, utilizando diferentes rangos de horas, expresadas en la Tabla 5.

Tabla 5: Rango de horas consideradas para la confección de las series de tiempo diurno-nocturno.

	<i>Período</i>	
	<i>Cálido</i>	<i>Frío</i>
<i>Diurno</i>	8 - 22 hrs	10 - 18 hrs
<i>Nocturno</i>	23 - 7 hrs	19 - 9 hrs

Los resultados de estos promedios se informan en la Figura 9. Aquellos meses con menos de un 75 % de datos fueron eliminados de los gráficos. Las Condes es la

estación que menos diferencia presenta entre las series diurnas y nocturnas, evidenciando, en general, el mismo grado de variación mensual. En cambio, Parque y Pudahuel, durante los meses fríos las concentraciones nocturnas sobrepasan notoriamente a las diurnas, tanto en CO como en CE, mientras que durante los meses cálidos las concentraciones son más bien similares. Esta diferencia se debe en mayor medida al traslado de la contaminación hacia la zona central y poniente, producto del ciclo diario de la dirección del viento; además de la mayor estabilidad del aire en las horas nocturnas invernales. La serie nocturna de CE en Parque O'Higgins durante el año 1999 reporta concentraciones mensuales mayores que las de CO, situación que se invierte a contar del siguiente año y que se mantiene durante el resto del período de muestreo. En Pudahuel, por su parte, en los años 1999, 2000 y 2001, se encuentra que el CE nocturno supera notoriamente al CO, con una tendencia de CE hacia el aumento. La situación a partir del año 2002 cambia notoriamente; las concentraciones de CO aumentan considerablemente (tanto diurnas como nocturnas), especialmente durante los años 2002 y 2003 (en torno a 35 y 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el CO nocturno), mientras que en los cuatro últimos años las concentraciones mensuales máximas nocturnas de CO tienden a estabilizarse y mantenerse bajo los 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La tendencia de CE a partir del 2002 es hacia la baja.

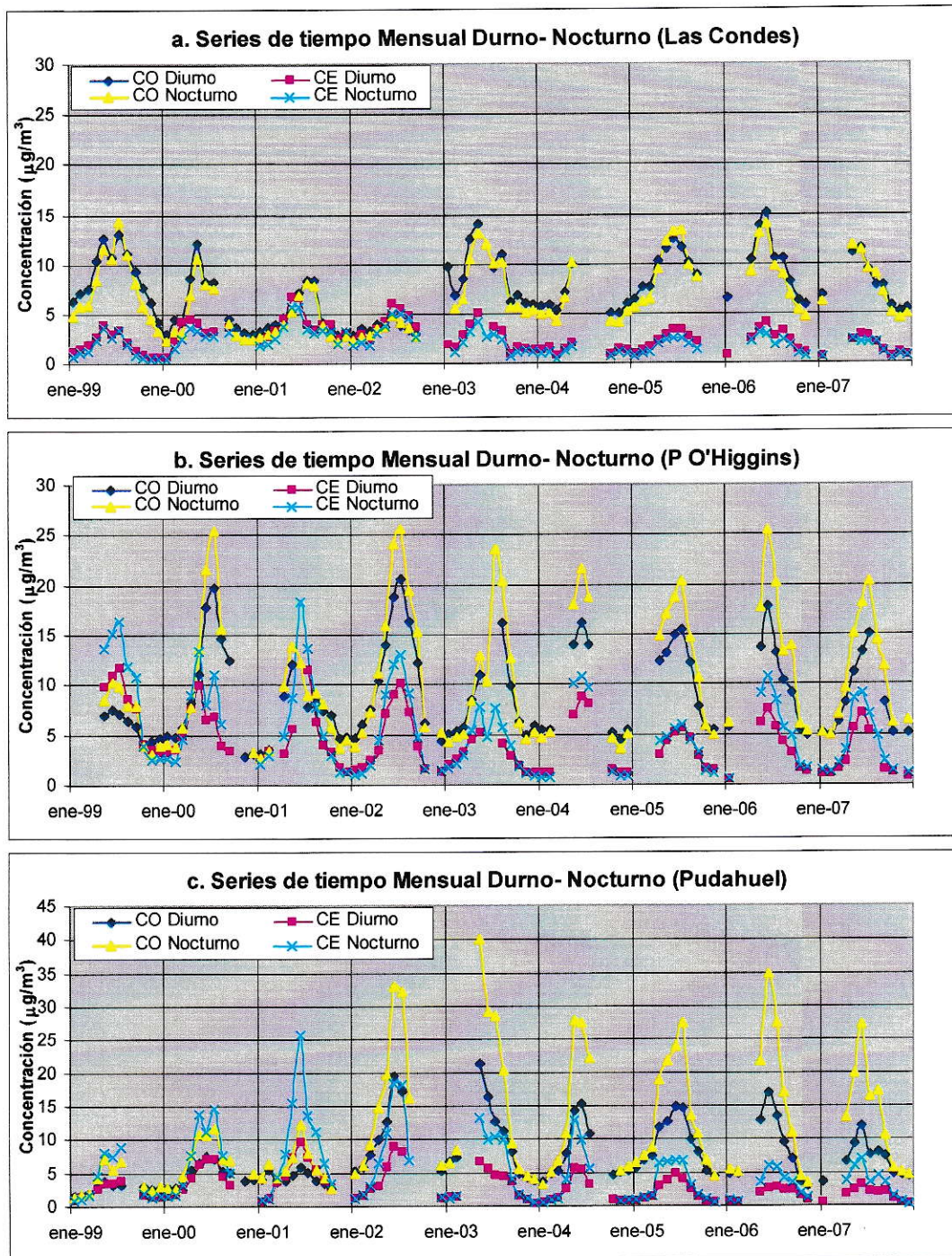


Figura 9: Series de tiempo mensuales para concentraciones diurnas y nocturnas en a) Las Condes, b) Parque O'Higgins, y c) Pudahuel.

Para observar mejor la diferencias del ciclo diario entre las tres estaciones, se calculó el cuociente nocturno/diurno en las series de CO y CE para cada estación, y se graficaron como nuevas series de tiempo (Figura 10). Como se observa, siempre se encontró un mismo orden creciente, esto es Las Condes, seguido de Parque y por último Pudahuel, reforzando la idea del traslado de los contaminantes durante la noche hacia estas dos últimas estaciones. Las variaciones de los cuocientes tienden a ser cíclicas, sin embargo no presentan una tendencia clara, a diferencia de los promedios de concentración mensuales de CO y CE.

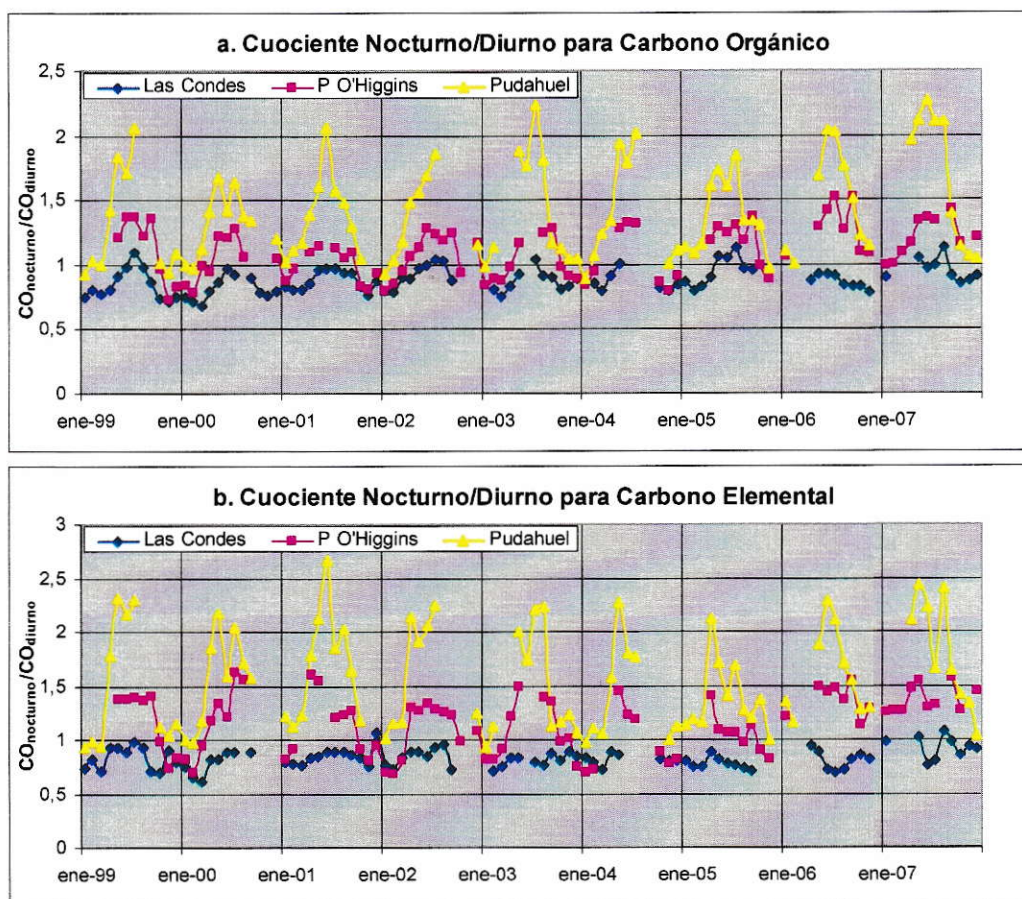


Figura 10: Cuociente nocturno/diurno para a) C elemental y b) C Orgánico.

IV.4 Perfiles promedios diarios

Se construyeron perfiles promedios para cada mes del período de muestreo, sin embargo, en esta sección del documento se muestran solamente algunos años para poder acotar las explicaciones y tendencias. Los resultados aquí mostrados se observan en la Figura 11 (Pudahuel 1999 y 2004), Figura 13 (Parque O'Higgins 1999 y 2004) y Figura 15 (Las Condes 1999 y 2002). La razón por la cual se escogieron estos años se encuentra expresada más adelante por estación, en esta misma sección. Asimismo, se entregan rosas de vientos para las mismas estaciones en distintos rangos horarios (Pudahuel Figura 12; Parque O'Higgins Figura 14; Las Condes Figura 16). El comportamiento de estas variables meteorológicas se repite en todos los años, de modo que solo se muestran gráficos para el año 2004 como patrón.

En todas las estaciones las concentraciones nocturnas durante los meses fríos (marzo a agosto) aumentan considerablemente en relación a los otros meses (septiembre a febrero), evidenciando el aumento de la estabilidad nocturna producto de la inversión térmica de radiación y de subsidencia, conjuntamente con un aumento en emisiones de calefacción. En Parque y Pudahuel, además se le suma el efecto de la dirección de la brisa nocturna, ya que a pesar que su velocidad es leve (entre 1 y 1,6 m/s), es capaz de trasladar la nube de contaminantes desde el sector oriente hacia el centro y poniente de la ciudad. Durante el día, se observa el predominio de las emisiones directas del Parque Vehicular, con un máximo centrado en la mañana entre las 6 y las 10 horas producto del traslado de la fuerza laboral hacia sus lugares de trabajo. El efecto de la brisa diurna

valle-montaña, hace que los perfiles durante el día en Las Condes, muestren claras diferencias con los exhibidos en Parque y Pudahuel. Una descripción por estación se informa a continuación.

Estación Pudahuel (Figura 11): Se encontraron bajas concentraciones durante el año 1999 tanto en CO como en CE. Para aquellos meses con buena ventilación (octubre a febrero) los perfiles diarios de CO superan levemente a los de CE, en tanto que durante los otros meses (marzo a septiembre) la situación se invierte. Este comportamiento se mantiene hasta el año 2002, a partir del cual el CO siempre es mayor que el CE (como se muestra en Pudahuel 2004, en esta misma figura).

Durante los meses fríos las concentraciones nocturnas comienzan a elevarse bruscamente a contar de las 18 horas, y permanecen altas. En vista que durante la noche la velocidad del viento es baja y adquiere distintas direcciones (Figura 12; entre las 0 y 4 hrs, rosa de Junio-Julio), esto debe tener alguna relación con el transporte de contaminantes principalmente desde el oriente de la ciudad, ya que la capacidad de dispersión en Pudahuel se torna extremadamente baja. Al mismo tiempo, la aparición de emisiones locales y a la baja de la inversión térmica de radiación también deben contribuir a este aumento de concentración. En los meses cálidos el aumento en las concentraciones nocturnas desaparece debido a una mayor inestabilidad del aire o mayor altura de capa de mezcla. En torno a las 7 horas, se observa la influencia de las emisiones directas del tráfico vehicular, tanto en CE como en CO.

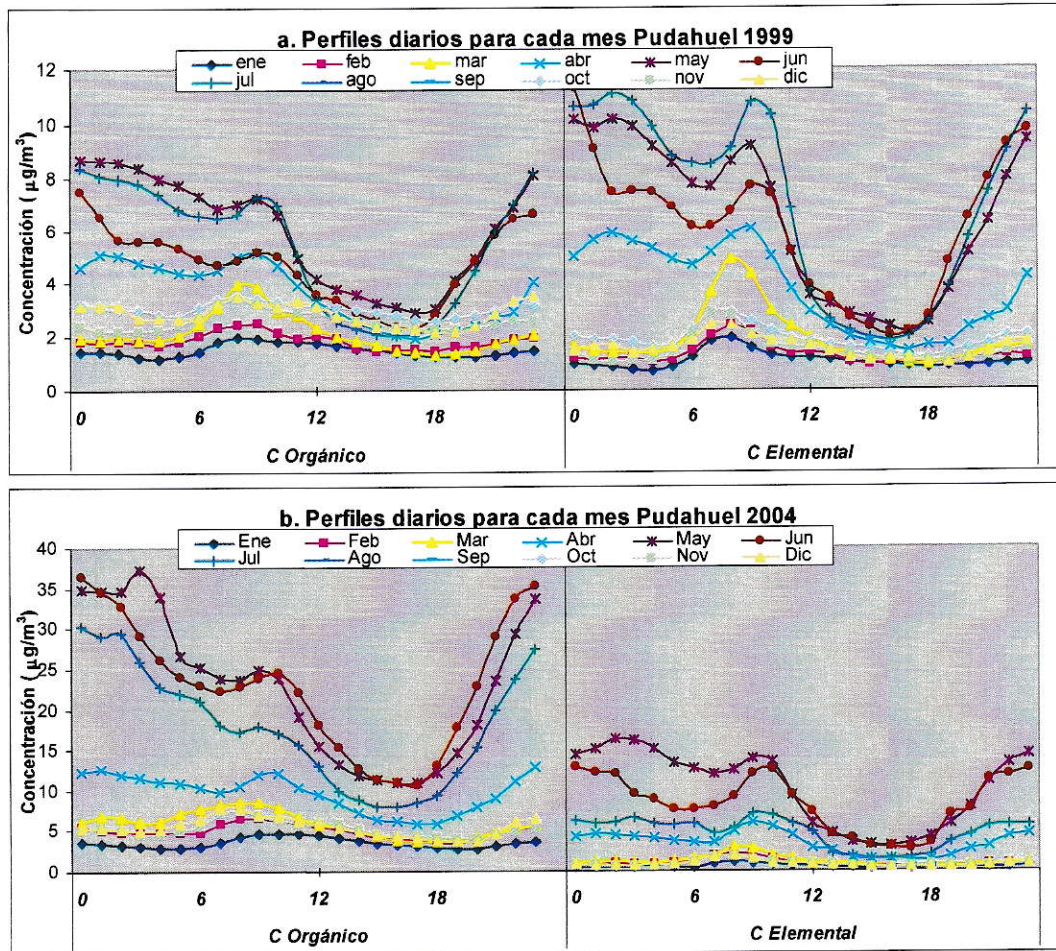


Figura 11: Perfiles diarios de CO y CE para Pudahuel durante a) 1999 y b) 2004.

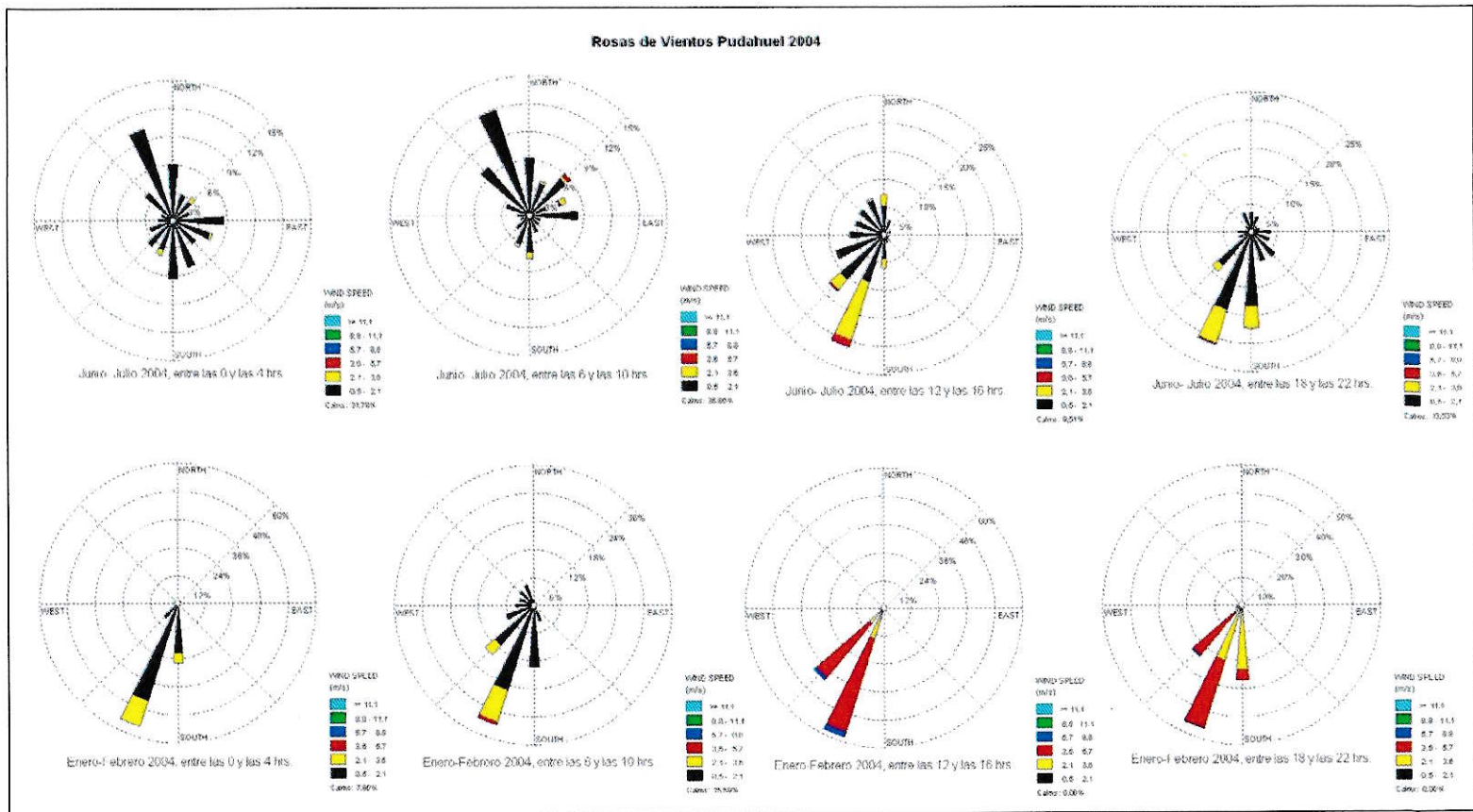


Figura 12: Rosas de vientos para distintos intervalos de horas. Los vectores están agrupados en los meses de enero-febrero (meses cálidos) y junio-julio (meses fríos) 2004. Estación de Pudahuel.

Estación Parque O'Higgins (Figura 13): Al igual que en Pudahuel, durante los tres primeros años de muestreo, se encuentra que el $CO > CE$ para los meses cálidos y $CO < CE$ para los meses fríos. No obstante, a contar del año 2002, siempre el CO supera al CE durante todo el año, y su diferencia aumenta continuamente durante el resto del muestreo.

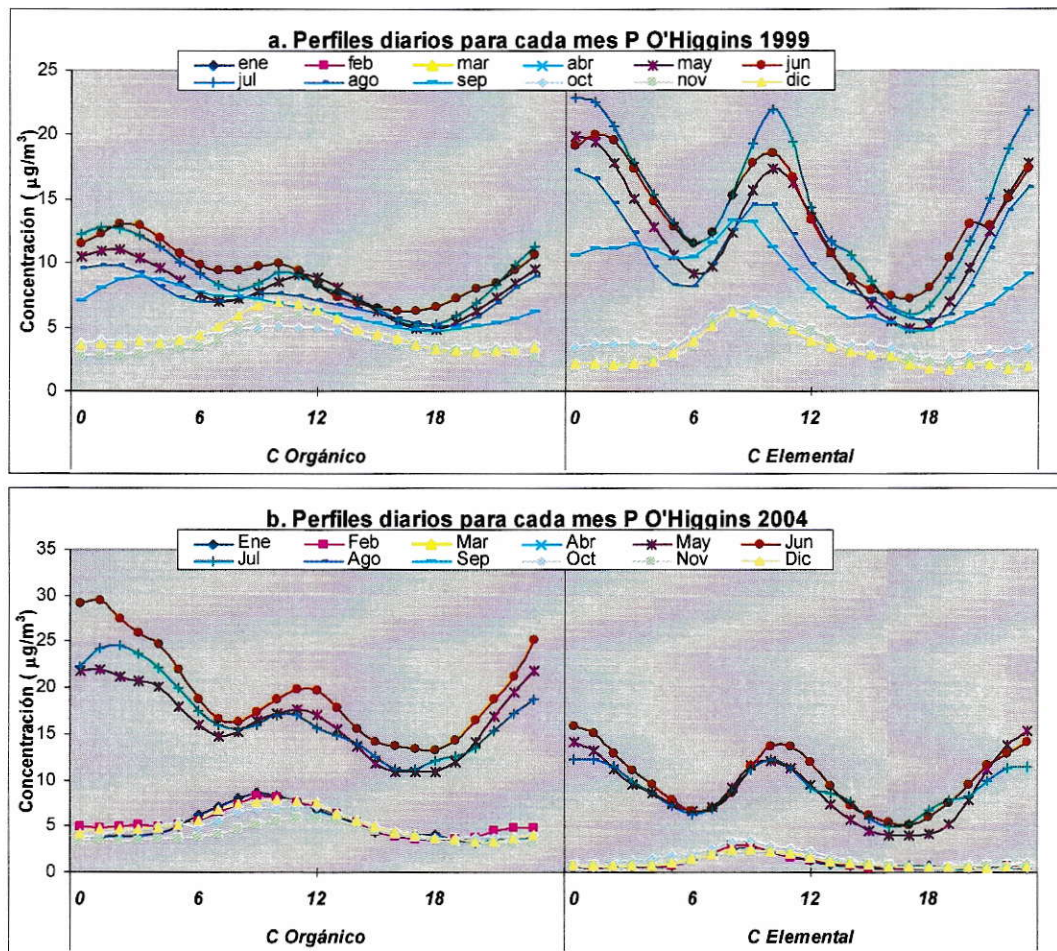


Figura 13: Perfiles diarios de CO y CE para Parque O'Higgins durante a) 1999 y b) 2004.

La inversión semestral CO/CE (1999, 2001, y 2002) se debería a una combinación de los siguientes factores: i) en invierno las fuentes emisoras de CE

aumentarían en una intensidad mayor en relación a las de CO (por la combustión de materiales con altas emisiones de CE); ii) la generación de aerosol orgánico secundario en verano impide que la concentración de CO decaiga en el mismo grado que el CE; iii) aparición en verano de otras fuentes emisoras con altas tasas de CO (por ejemplo quema de biomasa). La razón por la cual la inversión desaparece a contar del año 2003 puede tener relación con que las emisiones primarias de CO comienzan a predominar por sobre las de CE gracias a cambios en la calidad y tipo de combustibles utilizados. También puede haber influencia del crecimiento del parque automotriz, con mayores emisiones de CO primario y COV's, sin embargo estas afirmaciones deben ser respaldadas con futuros estudios.

Por otra parte, en esta estación se aprecia con más claridad la diferencia entre los meses fríos y cálidos y sus perfiles obedecen, en general, a las mismas explicaciones que la estación de Pudahuel. No obstante, sus máximos respectivos parecen mostrar desfases en las horas, debido a que el traslado de la nube de contaminación en la noche llega primero a Parque y después a Pudahuel. Además, la velocidad del viento durante la noche se torna extremadamente baja, con promedios que suelen estar entre 0,5 y 2,1 m/s, y que provienen principalmente desde el este, dificultando aún más la capacidad de dispersión de contaminantes (Figura 14; entre las 0 y las 4 hrs, rosa de Junio-Julio). El máximo de la mañana en Parque, también tiene relación con el transporte de contaminantes acumulados durante la noche en Pudahuel hacia el noreste de la ciudad, además del aumento en las emisiones del parque vehicular.

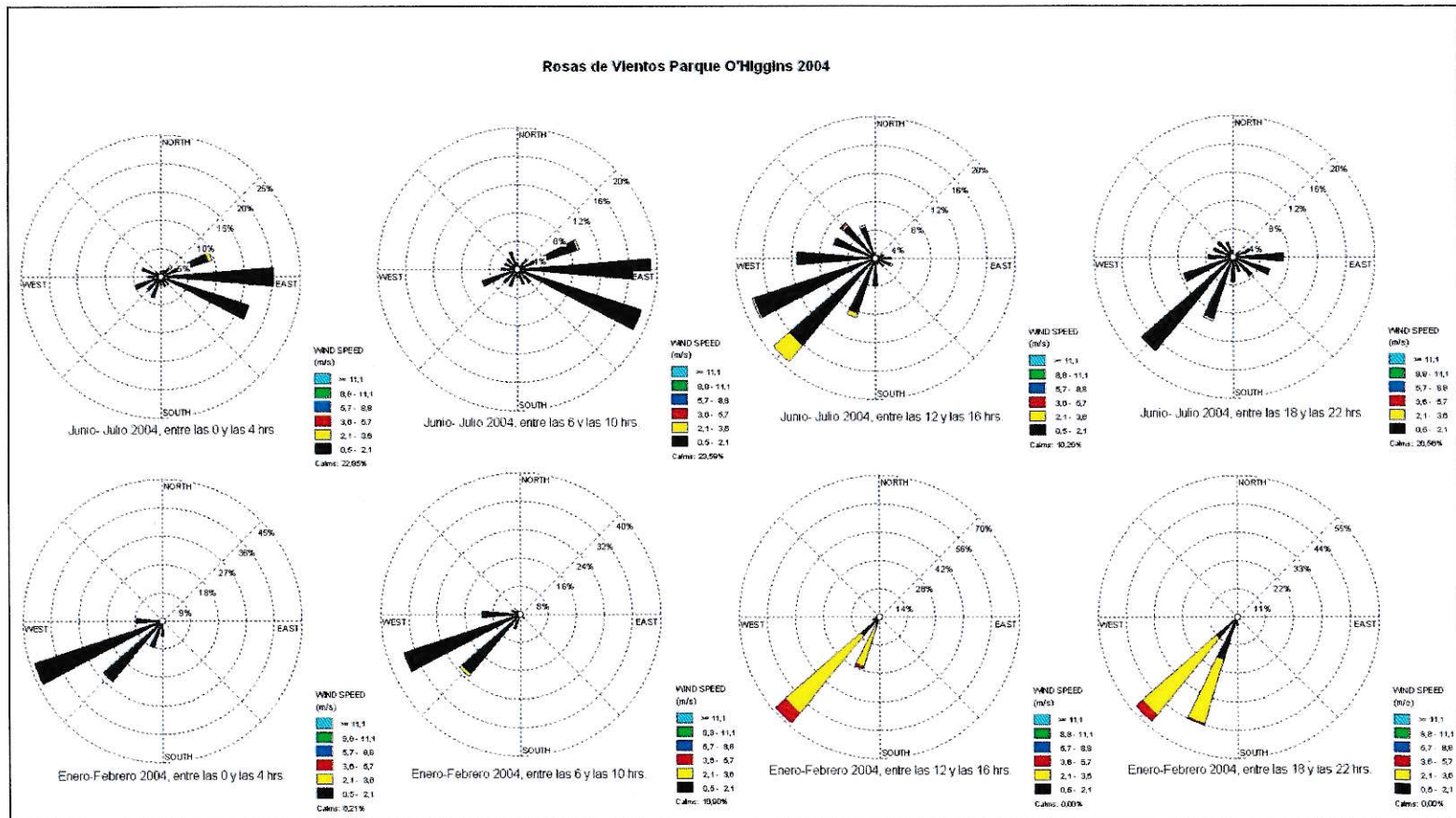


Figura 14: Rosas de vientos para distintos intervalos de horas. Los vectores están agrupados en los meses de enero-febrero (meses cálidos) y junio- julio (meses fríos) 2004. Estación Parque O'Higgins.

Estación Las Condes (Figura 15): En Las Condes, se registraron concentraciones significativamente altas en CO y muy bajas de CE durante 1999. Esta brecha disminuye hasta el 2002, año en donde CO y CE mantienen promedios similares, y además, con los niveles más bajos de todo el período de muestreo. Después de estos años el CO comienza a predominar sobre el CE hasta el fin del período de muestreo.

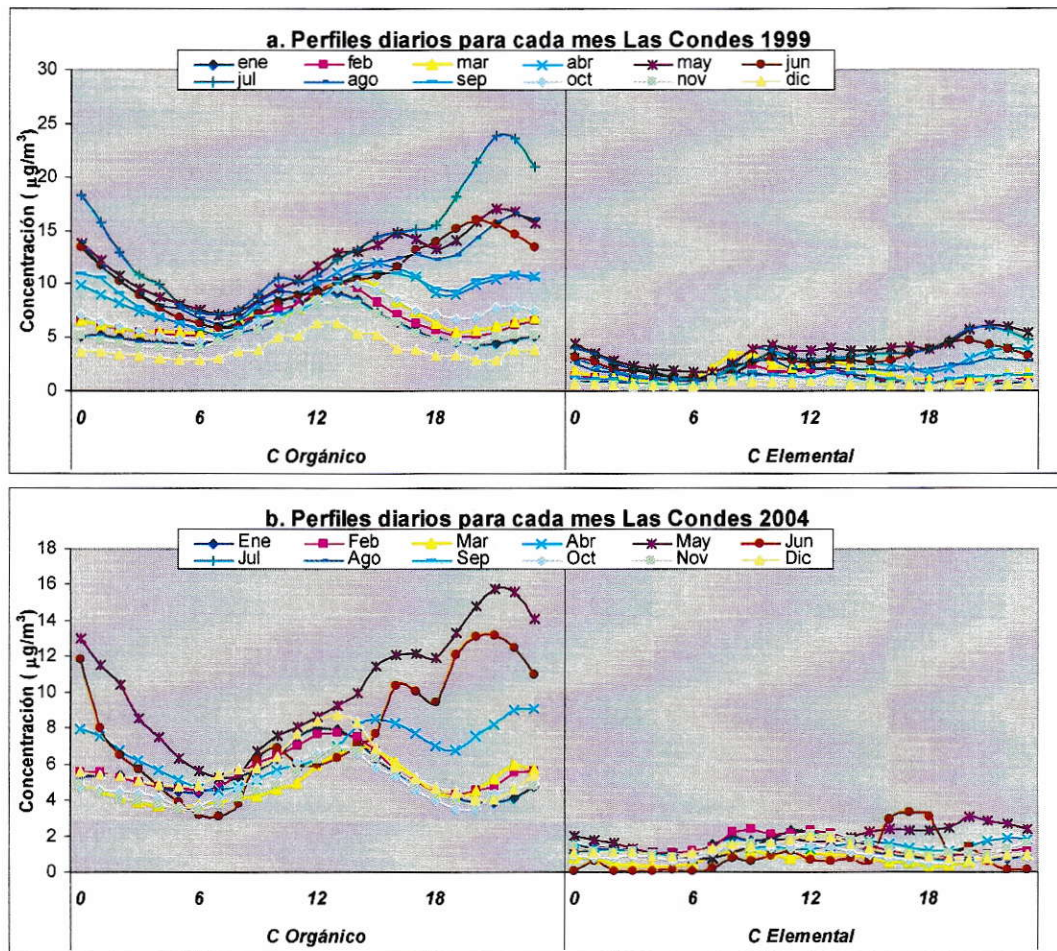


Figura 15: Perfiles diarios de CO y CE para Las Condes durante a) 1999 y b) 2004.

La forma que adquieren los perfiles durante el día en esta estación, principalmente son consecuencia de la acumulación de contaminantes transportados desde el centro de la ciudad, y también al aumento de emisiones locales del parque automotriz. Dado que la brisa valle-montaña permanece durante gran parte del día (Figura 16), los contaminantes presentes en el aire acumulados en este sitio (entre ellos el CO) quedan expuestos a las horas con mayor radiación solar, por lo que la formación de AOS en esta estación también debiera influir en un grado no menor sus perfiles diarios. En los meses fríos las concentraciones comienzan a bajar claramente después de las 18 horas, producto de la retirada de la nube de contaminantes hacia el centro y poniente de la ciudad, hora a partir de la cual la contaminación en Parque y Pudahuel comienza a subir, y la dirección del viento en Las Condes cambia en casi en 180 grados.

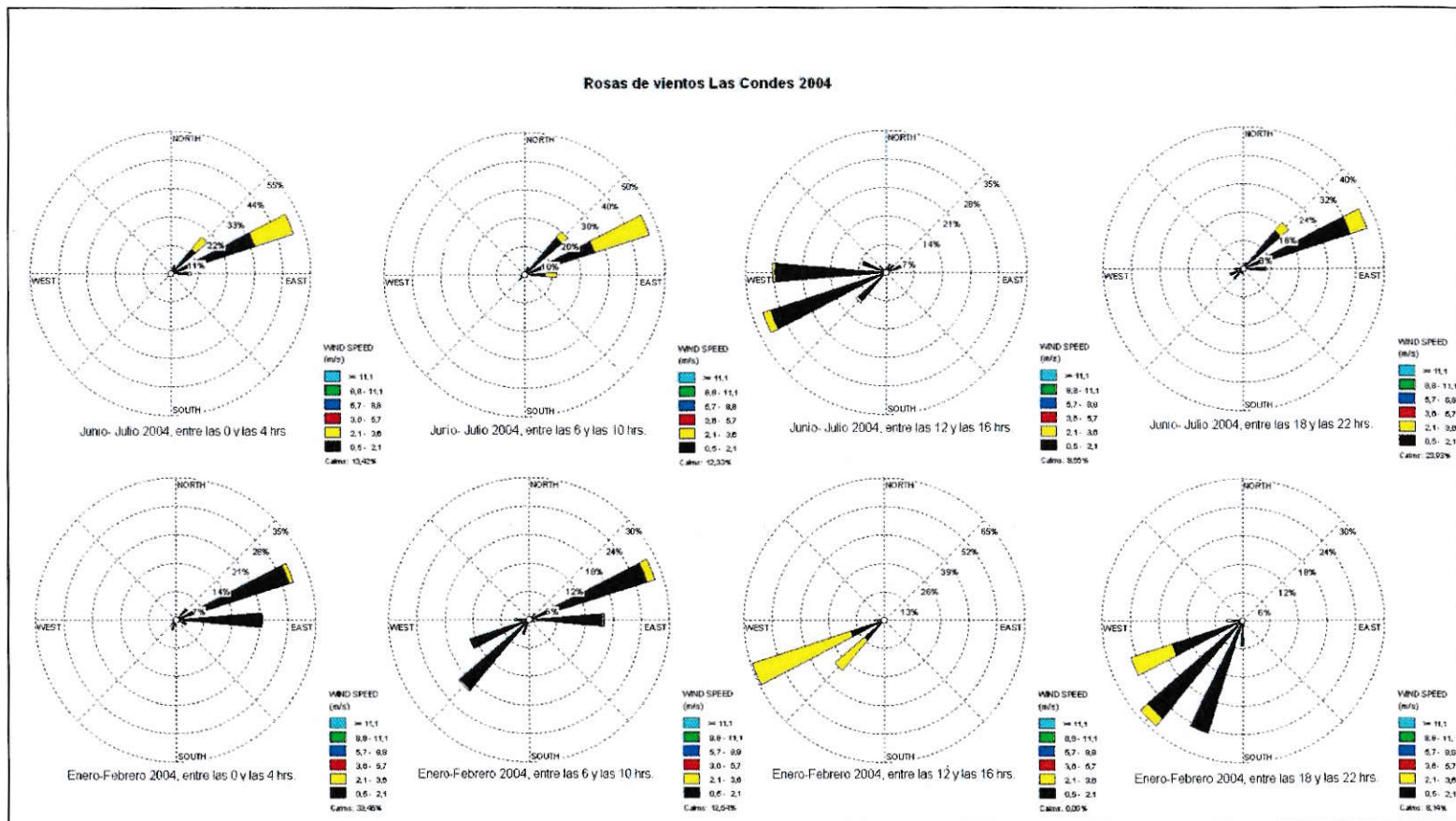


Figura 16: Rosas de vientos para distintos intervalos de horas. Los vectores están agrupados en los meses de enero-febrero (meses cálidos) y junio-julio (meses fríos) 2004. Estación de Las Condes.

IV.5 Análisis de Días episodios y días de buena ventilación.

Cuando se observan las concentraciones horarias de CO y EC durante días calificados como días episódicos (alerta, preemergencia o emergencia ambiental), se encuentra en general aumentos de concentración mayormente en las estaciones Parque y Pudahuel. Sin embargo, existen otros días en los que también se registran concentraciones significativamente altas de CO y CE, los cuales no están asociados a días episódicos. Esto se debe a que en tales días, el promedio móvil de 24 hrs de MP 10 no alcanza los niveles establecidos por la autoridad (mínimo de $195 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para declarar ALERTA), a pesar de que se advierte un aumento de contaminación. Este comportamiento se observa en la Figura 17, la que muestra las concentraciones horarias de CO, CE, MP 2,5, MP 10 y el promedio móvil de 24 horas de MP 10 registradas en la estación de Pudahuel (20 al 26 mayo 2002). En las noches de los días 20 y 22 de mayo las concentraciones de todos los contaminantes experimentan aumentos significativos en relación a otros días, sin embargo solamente el día 22 se encuentra asociado a una alerta ambiental (decretada por la estación El Bosque).

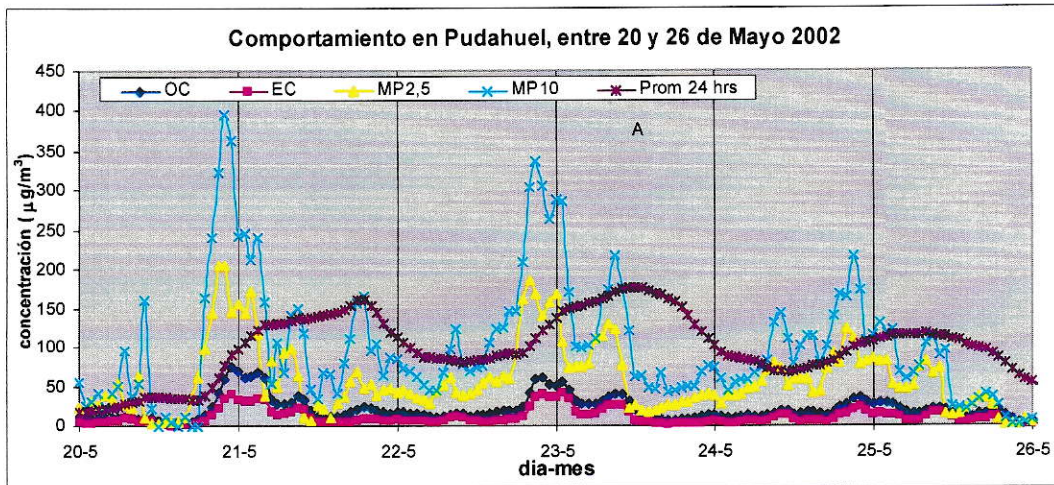


Figura 17: Concentraciones Horarias de CO; CE; MP 2,5; MP 10; y promedio móvil de 24 horas de MP 10; desde el 20 al 26 de mayo de 2002. “A” indica alerta ambiental por MP 10.

Por otra parte, durante los meses fríos de los tres primeros años de muestreo (1999 al 2001 en Parque y Pudahuel), se encontró frecuentemente una inversión de las concentraciones de CO y CE. Mientras que la tendencia general es a que CO sea mayor que CE, en aquellos días en donde comúnmente las condiciones de ventilación dentro de la cuenca empeoran, el CE mostró ser mucho mayor que CO. Para ilustrar esto, se ha seleccionado el período del 6 al 14 de abril del año 2000. Como se muestra en la Figura 18, en días con buenas condiciones de ventilación (6 al 9 de abril) los perfiles horarios en tiempo real de CO y CE permanecen en niveles relativamente similares (CO levemente superior a CE). No obstante, durante el 12 y 13 de abril la estabilidad del aire aumentó decretándose Alerta y Preemergencia ambiental respectivamente, días en los cuales el CE registró concentraciones muy por sobre las de CO. En la misma figura, se

observa que los perfiles en Las Condes no aumentaron en gran magnitud debido a que durante la noche la nube de contaminación se posa en Pudahuel y Parque. Esta situación se presenta solo hasta el año 2002, a partir del cual se encontró siempre que $CO > CE$.

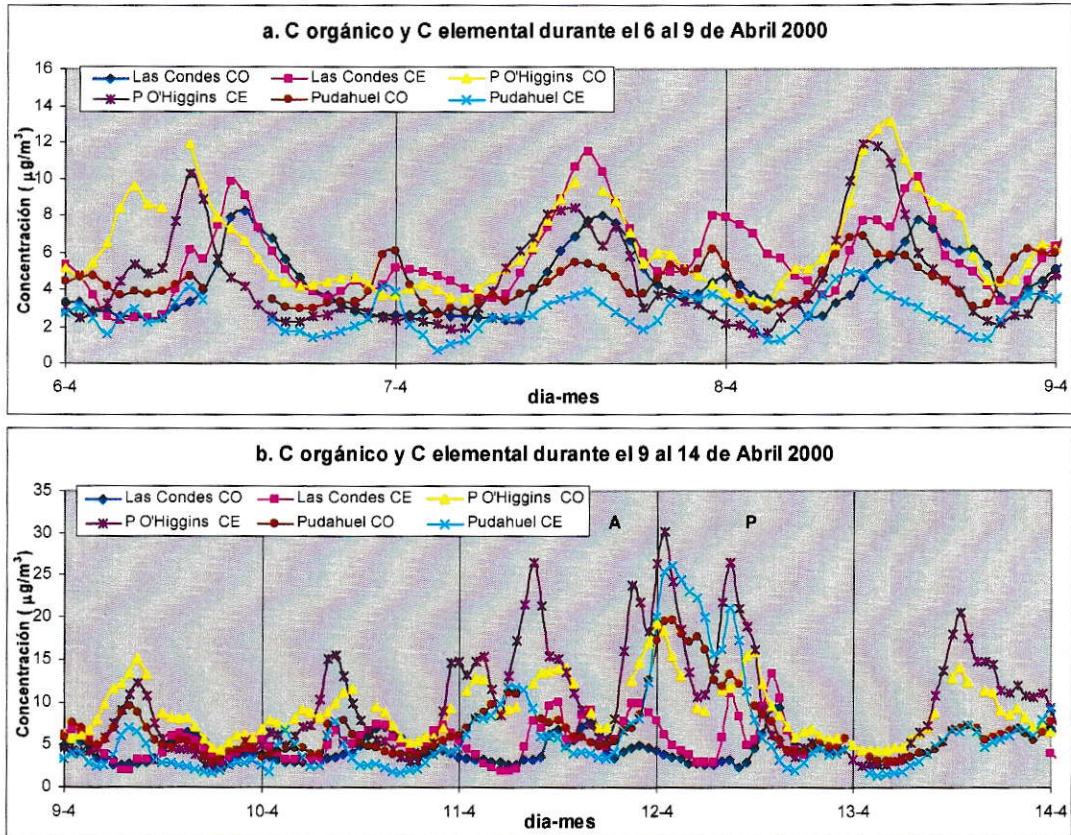


Figura 18: Concentraciones Horarias (CO y CE) en todas las estaciones. Desde a) 6 al 9 de Agosto y b) 9 al 14 de Agosto. "A" y "P" indica alerta y preemergencia ambiental por MP 10 respectivamente.

Ya que este comportamiento se exhibe solamente en Pudahuel y Parque O'Higgins; y que además, durante la noche las masas de aire permanecen en estos sitios hasta entrada la mañana, la inversión de CE con CO pareciera deberse al aumento de emisiones locales.

Como se mencionó anteriormente, la situación a partir del año 2003 en adelante cambia notoriamente, sobre todo en aquellos días episódicos decretados. Para ilustrar lo que ocurre en los últimos tres años, se escogieron algunos meses con el objetivo de ver las variaciones que exhiben las concentraciones de CO y CE en días episódicos. Éstos están mencionados en la Tabla 6.

Tabla 6: Fecha y tipo de episodio (declarado por la ASRM) que se escogieron en el análisis.

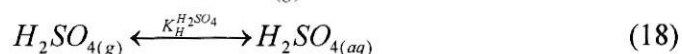
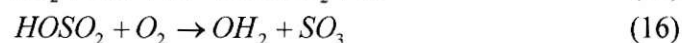
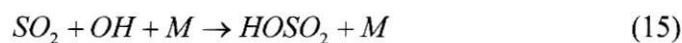
Año	Fecha episodio	Tipo de episodio
2005	16 de Abril 23 de Abril	A BPF
2006	19, 20, 21, 22 y 23 de Mayo	BPF
2007	3 y 4 Junio 16 y 17 Junio	A A y BPF (mixto)

En la Figura 19, Figura 20 y Figura 21 se puede comparar el comportamiento de las concentraciones horarias de CO y CE registradas por el monitor de carbono en la estación de Pudahuel, para episodios críticos de contaminación observados en el periodo abril-agosto de los años 2005, 2006 y 2007 (asociados a los episodios nombrados en la Tabla 6). Además, se indica el comportamiento de la temperatura y humedad respectiva para los mismos períodos de tiempo.

Se halló, en días específicos, diferencias entre las variaciones de concentración de CO y CE, los que se describen como sigue. Mientras que en ciertos días se percibe un aumento gradual de ambos contaminantes en relación a días con buena ventilación (16 de abril 2005; y 3 de junio 2007), hay otros, en donde solo el CO es el que evidencia

aumentos significativos (23, 24, 25 abril 2005; 19, 20, 21 mayo 2006 y 16, 17, 18 junio 2007). Esta situación se mostró más claramente en la estación de Pudahuel. En el primer caso, en general se reportan altas temperaturas y baja humedad durante el día, factores meteorológicos asociados típicamente a las configuraciones tipo A; en tanto que el segundo escenario presenta variaciones opuestas, es decir alta humedad y bajas temperaturas, las que generalmente se dan en episodios tipo BPF.

La abundancia de humedad en el ambiente parece ser responsable de que el CE no experimente aumentos significativos en aquellos días episodios tipo BPF. Su explicación puede estar en que dada la estructura de grafito amorfo del CE, producto de la aglomeración de partículas durante su formación, es posible encontrar sitios o surcos en donde las moléculas de agua pueden situarse (*Andreae y Gelencsér, 2006*). Este hecho se puede ver favorecido con la disponibilidad de residuos de grupos funcionales que permitan que se formen interacciones Van der Waals (entre otras) entre el agua y el CE. Ahora bien, la adsorción a nivel superficial de otras moléculas con propiedades higroscópicas aumentaría la capacidad de incorporación de humedad. Entre estas moléculas, se puede mencionar a los derivados de sulfato y amonio. El mecanismo principal por el cual el sulfato se incorpora al aerosol involucra la oxidación del SO_2 por el radical OH en fase gas, para formar H_2SO_4 , el que gracias a su baja solubilidad, se puede condensar en el aerosol (*Morales y Leiva, 2003*). Las reacciones siguientes resumen el mecanismo de incorporación de sulfatos al MP:



El amoníaco, como principal base en la atmósfera, también se puede solubilizar permitiendo que se formen nuevas especies sólidas, tales como el sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄). Finalmente, estas sales se depositan en la superficie de las partículas de CE, ayudadas por la condensación de agua o por medio de procesos de nucleación.

Otro aspecto importante a considerar es que las partículas de CE, recientemente generadas durante el proceso de combustión, presentan un diámetro aerodinámico en el rango de nucleación (entre 0,1 y 1 μm), por lo que pueden actuar como importantes núcleos de condensación. Ahora bien, el diámetro aerodinámico de las partículas de CO generalmente se presenta en un rango mucho más amplio que las de CE (de 0,1 a 10 μm), dado que son más susceptibles de sufrir procesos de aglomeración y absorción, las que las hacen crecer en tamaño. Por otra parte, debido a la abundancia de componentes orgánicos, las partículas de CO deben presentar menores capacidades higroscópicas que el CE, reflejándose en un mayor tiempo de permanencia en atmósferas con alta humedad (Morales y Leiva, 2003).

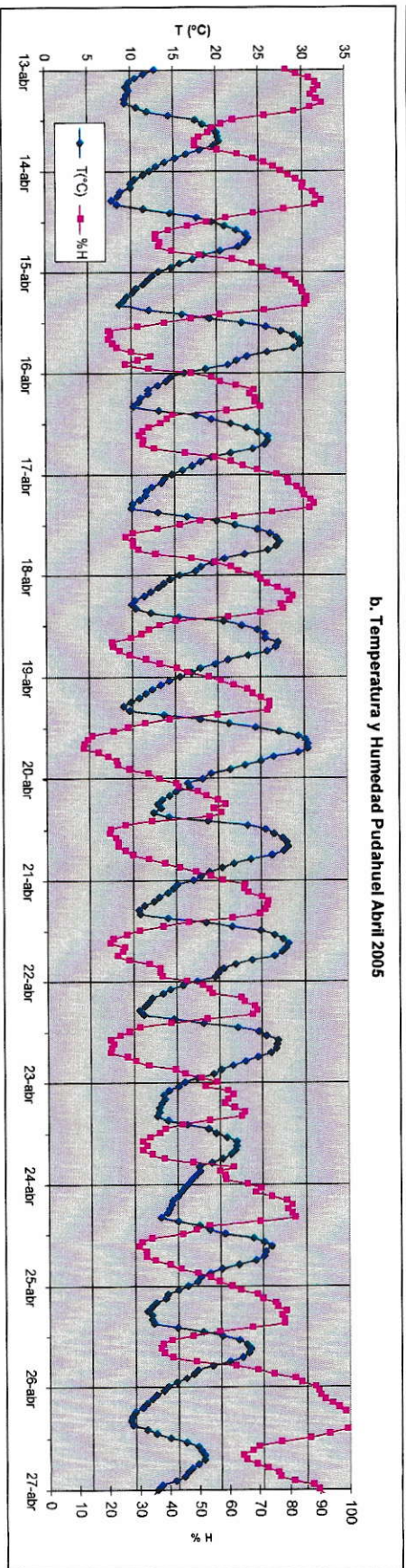
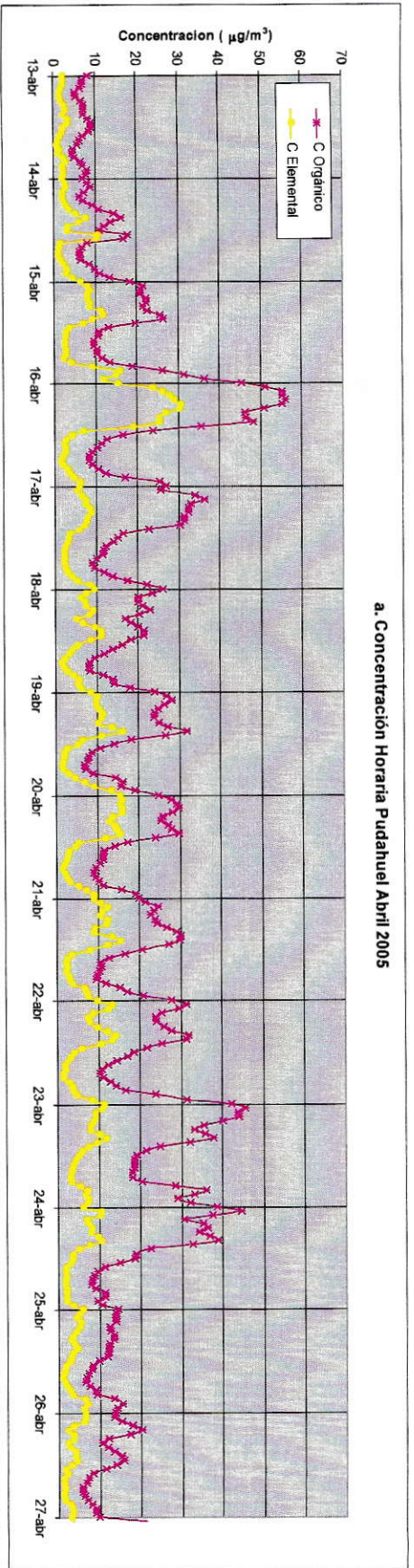


Figura 19: Mediciones horarias, entre 13 y 27 Abril 2005, de: a) Concentración (µg/m³) de CO y CE Pudahuel y b) Temperatura (°C) y % de humedad.

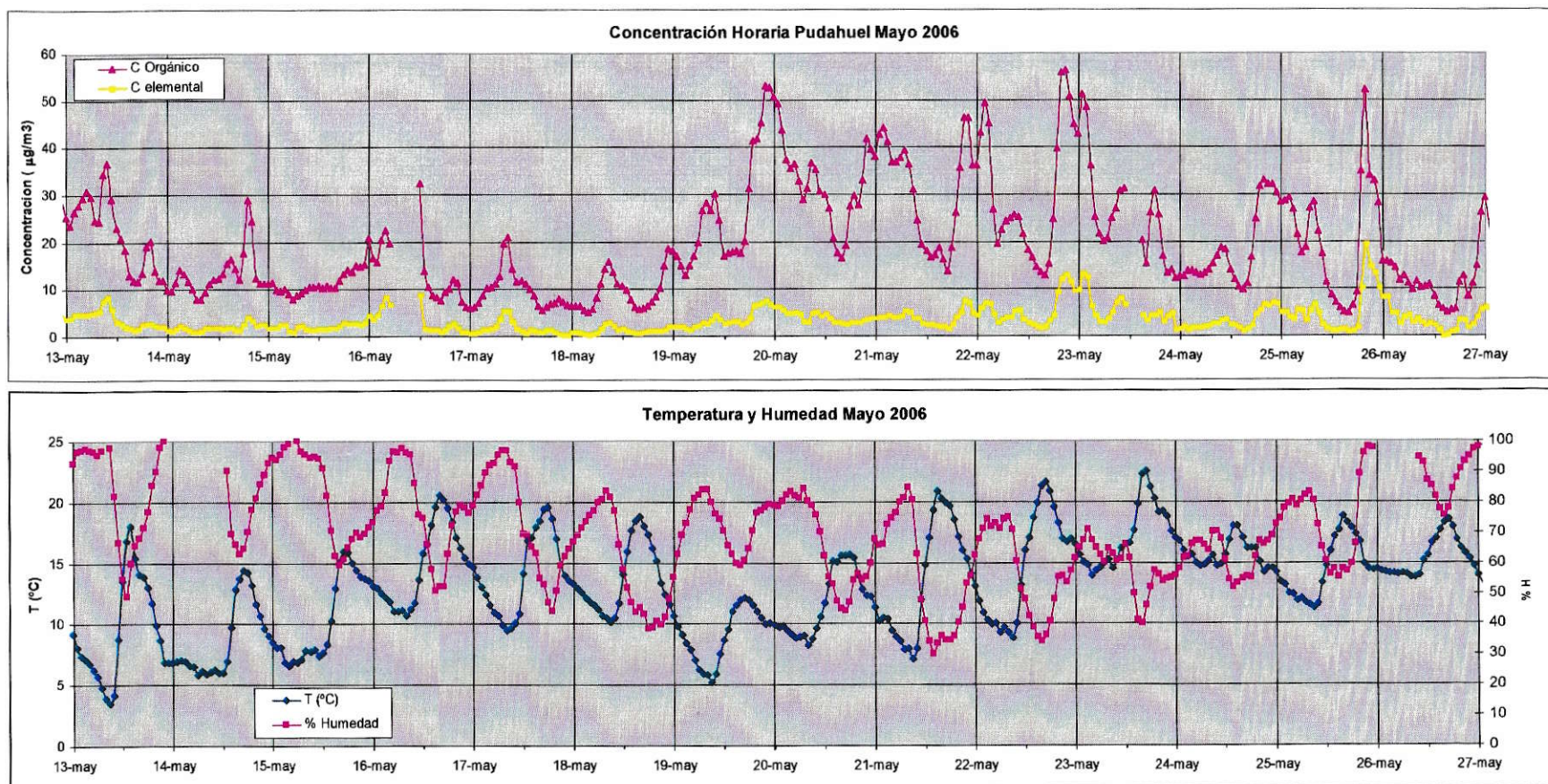


Figura 20: Mediciones horarias, entre 13 y 27 mayo 2006, de: a) Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de CO y CE Pudahuel y b) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de humedad.

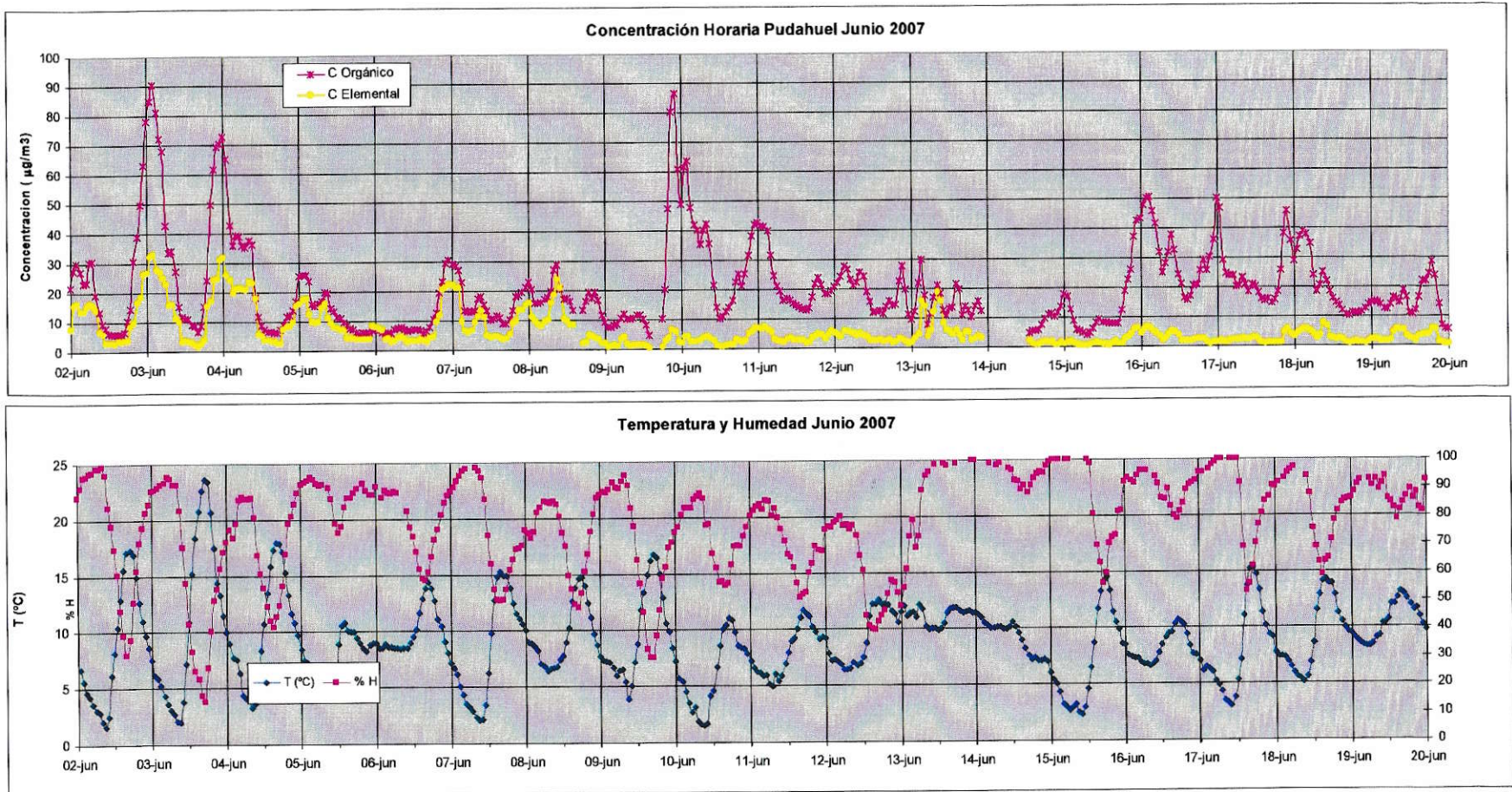


Figura 21: Mediciones horarias, entre 2 y 20 junio 2007, de: a) Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de CO y CE P O'Higgins y b) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de humedad.

IV.6 Relación CO/CE y su aplicación.

La gran complejidad en las interpretaciones de los cambios en la concentración de CO radica principalmente en su comportamiento dual, es decir a la naturaleza de sus fuentes de origen primario (biogénicas o antropogénicas) y secundario. Las emisiones biogénicas se generan debido a que la vegetación actúa como superficie de impacto para el material particulado; y los contaminantes acumulados en sus hojas impiden un proceso fotosintético normal, además de reducir la evapotranspiración. Cuando en el ambiente hay alta concentración de MP, la vegetación es sometida a gran estrés, por lo que su metabolismo se ve significativamente alterado, emitiendo mayores cantidades de especies volátiles (en su mayoría terpenos, isoprenos y otros con cadenas cortas), los que finalmente forman parte de los gases reactivos involucrados en la formación de AOS.

A pesar de que la determinación de CO primario y AOS por separado es una tarea ardua, ya que requiere comúnmente de monitoreos de otras especies trazadoras, existe otro procedimiento que permite estimar el AOS a partir de mediciones directas de CO y CE. La relación CO/CE ha sido utilizada para este propósito (**método de CE trazador**) (Turpin y Huntzicker, 1991; Harrison y Yin, 2008). Dado que CO y CE provienen en general de las mismas fuentes emisoras antrópicas, se emplea al CE como trazador de las emisiones de CO antropogénicas. En concreto, se aproxima que el CO medido en el ambiente consiste en la suma entre CO primario y AOS. Para poder separar cada fracción, se necesita de la estimación de una relación $(CO/CE)_p$ característica de emisiones primarias; sin embargo dado que esta relación varía con el tipo de fuentes de

emisión que predominen en el sitio de muestreo, es necesario realizar algunas consideraciones para una estimación rigurosa. Los requerimientos más importantes se expresan en los siguientes puntos:

1. Se escoge un rango de tiempo en donde predominen las emisiones primarias.
2. Debe existir poca actividad fotoquímica.

Para ayudar a encontrar esta relación, usualmente se realizan algunos análisis preliminares, tales como determinar un cociente CO/CE para cada hora. El perfil diario de este cociente, en algunos casos, posee un comportamiento semejante al de Ozono (contaminante netamente fotoquímico y secundario). Se escoge el rango de horas en donde se obtenga un CO/CE más bajo, al que se le denomina $(CO/CE)_p$. Luego de seleccionar el $(CO/CE)_p$, y asumiendo que CE y CO_p varían en una misma tasa, se estima el CO_p por medio del producto entre CE horario y este cociente. Seguidamente, el AOS es determinado por la diferencia entre CO total (medido por el instrumento) y el CO_p anteriormente estimado. En las ecuaciones 1, 2 y 3, se encuentra el procedimiento de estimación (*Turpin y Huntzicker, 1991*):

$$CO = CO_p + AOS \quad (1)$$

$$CO_p = CE \times \left(\frac{CO}{CE} \right)_p \quad (2)$$

$$AOS = CO - CE \times \left(\frac{CO}{CE} \right)_p \quad (3)$$

En el presente estudio, se escogió el rango de horas en que el Parque Vehicular ejerce su mayor influencia sobre el perfil diario. Se espera que durante el año, las

emisiones provenientes de fuentes de calefacción adquieran importancia en los meses fríos, en tanto que en los meses cálidos desaparecen. Además, en ambos períodos (cálido y frío), el cambio de horario nacional debe también influir con desfase de una hora en la emisiones de automóviles. Ante este escenario, se escogió una relación $(CO/CE)_p$ para cada período (cálido entre las 7 y las 10 horas, y frío entre la 8 y las 11 horas). Por otra parte, en vista que durante los 8 años de muestreo debieran existir importantes variaciones en el uso de tipo de combustibles (como por ejemplo el aumento en el consumo de gas natural hasta antes de las restricciones significativas en el suministro, esto es hasta el 2005), también se seleccionó una relación $(CO/CE)_p$ para cada año. En resumen, se obtuvo para cada año dos relaciones $(CO/CE)_p$, cuyos resultados se entregan en la Tabla 7 (el gráfico respectivo se da en la Figura 22).

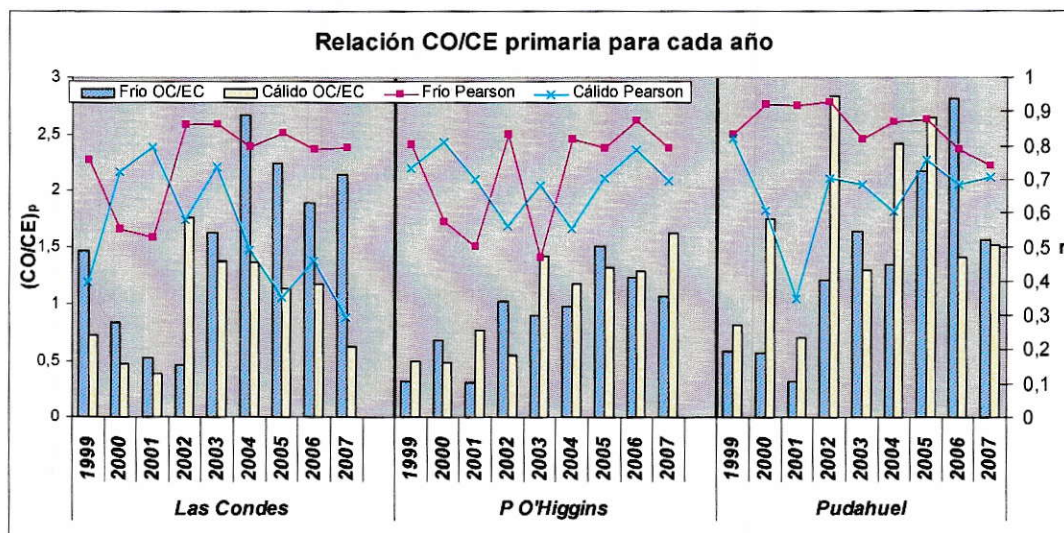


Figura 22: Relaciones $(CO/CE)_p$ obtenidas por el método de CE trazador⁴.

⁴ Para obtener los valores de $(CO/CE)_p$, se utilizó la técnica de mínimos cuadrados; sin embargo es recomendable hacer notar que existen otros procedimientos estadísticos que actualmente se consideran como mejores estimadores de tal parámetro. Un comentario breve se encuentra más adelante en la sección de discusión de resultados, en este mismo escrito.

Las interpretaciones de cada parámetro, siguiendo las mismas líneas que utilizan los autores del método EC trazador, se encuentran diferenciadas como sigue:

Intercepto: El intercepto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las correlaciones respectivas usualmente es interpretado como un indicador de emisiones que no provienen de actividades de combustión, tales como evaporación de solventes y emisiones biogénicas. El intercepto corresponde a la concentración de CO cuando la de CE es cero, es decir esta extrapolación permite estimar la concentración de CO cuando las emisiones de combustión son despreciables (EC cero se relaciona con ausencia de combustión). En base a esta idea, se observa que en las tres estaciones de monitoreo hay concentraciones significativamente altas para este tipo de emisiones. Las estaciones Parque y Pudahuel registraron en el período frío valores muy superiores a los del período cálido, mientras que en estación Las Condes el intercepto tiende a ser más semejante entre ambos períodos.

Coefficiente de Pearson: En general los valores de r para Las Condes y Pudahuel entregan estacionalidad, con coeficientes mayores durante el período cálido y menores durante el período frío. Este patrón se ve en Las Condes a contar del año 2002, mientras que Pudahuel lo presenta durante todo el período de muestreo, indicando un cambio en la mezcla de fuentes emisoras. Por su parte, Parque O'Higgins no exhibe una diferencia clara entre un período y otro, y sus coeficientes de correlación tienden a ser menores que en las otras dos estaciones. La interpretación de este comportamiento pudiera estar en que esta última podría ser la que mejor muestra el comportamiento de la contaminación de Santiago, y por lo tanto no es susceptible a solo algunos tipos de fuentes emisoras,

sino que sus concentraciones pueden ser reflejo de lo que sucede en toda la ciudad. Se ha encontrado que las mediciones de Parque O'Higgins pueden ser reproducidos utilizando información de otras estaciones (*Silva y Quiroz, 2003*), debido probablemente a que su posición geográfica (céntrica) permite recibir los contaminantes de gran parte de la ciudad.

Pendiente CO/CE: En relación a la variación de la pendiente $(CO/CE)_p$, en todas las estaciones exhibe un aumento con el paso de los años (como consecuencia de la tendencia disímil de las concentraciones de CO y CE, anteriormente mencionada). Sin embargo, Parque O'Higgins sigue evidenciando un comportamiento distinto a las otras dos estaciones, ya que sus valores tienden a ser notoriamente más bajos que las otras dos, y además no se distingue una diferencia entre el período cálido y frío. La situación en Las Condes tiende a mostrar mayores cuocientes CO/CE en el período frío (a excepción del año 2002), en tanto que en Pudahuel tiende a haber un comportamiento más aleatorio.

Tabla 7: Pendiente (CO/CE)_p, intercepto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y coeficiente de correlación (r)

determinadas por el método de CE trazador.

	Año	Frío			Cálido		
		CO/CE	Intercepto	r	CO/CE	Intercepto	r
Las Condes	1999	1,465	4,091	0,757	0,723	4,072	0,399
	2000	0,833	3,568	0,554	0,470	1,812	0,725
	2001	0,527	2,765	0,526	0,386	1,552	0,797
	2002	0,466	1,216	0,866	1,756	2,958	0,582
	2003	1,622	3,176	0,864	1,371	3,098	0,741
	2004	2,666	2,346	0,799	1,358	3,736	0,495
	2005	2,238	2,545	0,839	1,128	5,306	0,354
	2006	1,886	3,400	0,790	1,174	4,710	0,461
	2007	2,140	2,964	0,794	0,630	5,035	0,295
P O'Higgins	1999	0,318	3,330	0,804	0,495	2,675	0,737
	2000	0,677	8,040	0,574	0,489	1,460	0,813
	2001	0,306	6,417	0,503	0,774	3,780	0,704
	2002	1,018	6,612	0,835	0,547	4,456	0,563
	2003	0,904	7,290	0,467	1,419	3,798	0,684
	2004	0,977	5,733	0,822	1,180	3,435	0,558
	2005	1,505	6,674	0,794	1,314	4,928	0,709
	2006	1,229	5,304	0,877	1,284	3,498	0,793
	2007	1,071	6,239	0,796	1,616	4,505	0,700
Pudahuel	1999	0,581	1,471	0,835	0,810	0,998	0,826
	2000	0,571	2,944	0,925	1,748	3,023	0,611
	2001	0,318	2,273	0,918	0,703	3,151	0,352
	2002	1,211	5,628	0,929	2,839	2,035	0,705
	2003	1,633	6,951	0,819	1,297	3,353	0,688
	2004	1,344	6,894	0,872	2,418	3,426	0,607
	2005	2,174	4,347	0,879	2,646	3,104	0,760
	2006	2,816	6,294	0,792	1,412	1,834	0,688
	2007	1,565	6,911	0,745	1,518	3,886	0,710

IV.7 Estimación de Aerosol Orgánico Secundario (AOS).

La Figura 23, resume las estimaciones de CO primario y AOS realizadas por medio de la utilización de las ecuaciones 1, 2, y 3. Ella se encuentra construida en base a un promedio sobre todas las medidas horarias determinadas en cada período. Los resultados más claros se obtuvieron para el período cálido, observándose un aumento de las concentraciones de AOS en las horas de mayor disponibilidad de radiación solar (entre las 11 y las 17 horas). Las Condes muestra el aumento más claro y definido de AOS durante el día, seguido de Parque y por último Pudahuel (en el cual es casi imperceptible), debido a la acumulación de contaminantes durante las horas de mayor radiación solar en la parte oriente de la ciudad. Además, durante la época cálida el AOS tiende a ser significativamente mayor que el CO primario, en tanto que en los meses fríos la diferencia entre AOS y CO primario parece ser menor (incluso en Pudahuel el CO primario > AOS). Por otra parte, durante el período frío los máximos de AOS en horas de mayor radiación solar no muestran un perfil claro, a excepción de Parque.

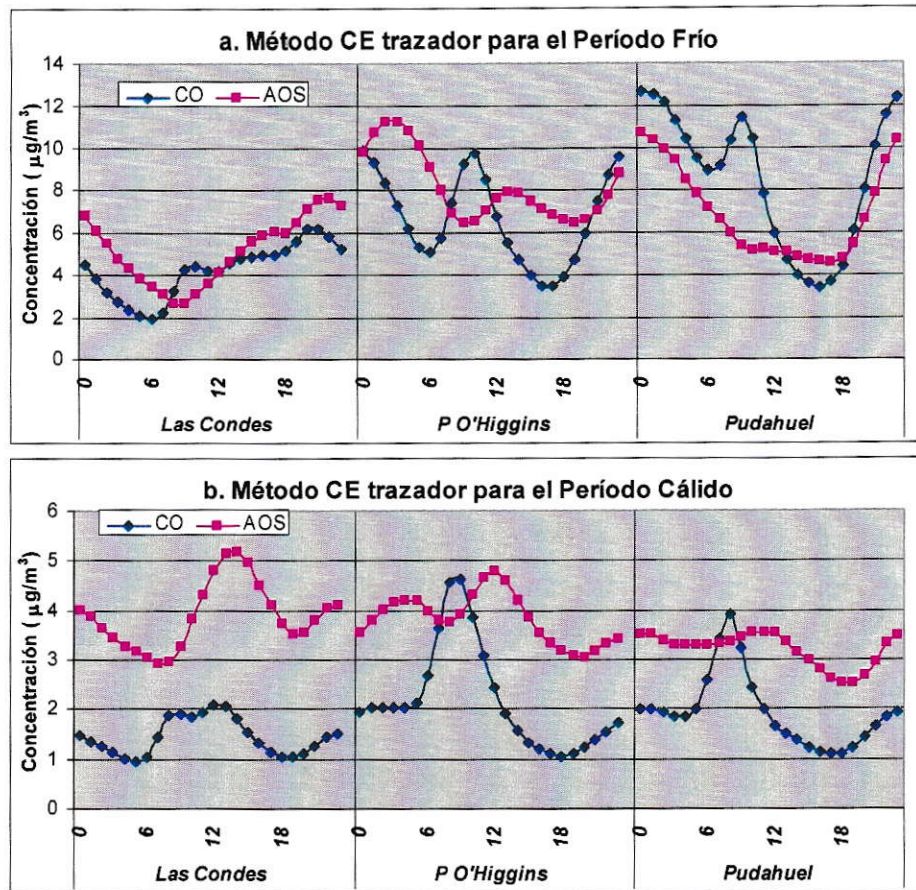


Figura 23: Concentración de CO primario y secundario para a) el período cálido y b) período frío, utilizando el método CE trazador.

Es importante destacar el aumento que poseen las concentraciones de AOS en invierno en las horas nocturnas. Si bien la concentración de AOS debiera evidenciar una baja con estas horas, el traslado de él en la noche puede también generar altas concentraciones en otros sitios. La formación de AOS, se lleva a cabo mayoritariamente en Las Condes, sin embargo su transporte, junto a otros contaminantes hacia Parque y Pudahuel producto de la brisa nocturna puede tener influencia en los perfiles nocturnos. También existe la posibilidad que las bajas temperaturas durante la noche haga que

especies orgánicas puedan ser condensadas en particulado atmosférico, ayudados por la existencia de oxidantes nocturnos (tales como el radical NO_3). Además, el estudio de la formación de AOS en horarios nocturnos o procesos en frío se está recién incorporando como una vía real de generación. Para fortalecer estas explicaciones es necesario realizar nuevos estudios que involucren especies trazadoras.

Ahora bien, se debe recordar que para el análisis utilizado se determinó una relación $(\text{CO}/\text{CE})_p$ que corresponde principalmente a emisiones vehiculares (horas del Parque Vehicular), por lo tanto una definición más clara sobre los perfiles de AOS sería visualizarlo como el exceso en la concentración de CO por sobre una de referencia, la cual se encuentra más asociada a las emisiones del parque automotriz. Por lo tanto, el aumento de las emisiones nocturnas puede estar referido al predominio de otras fuentes de emisión locales que no están categóricamente identificadas (como por ejemplo las de calefacción).

Se determinó la contribución de CO primario y AOS (estimados por el método CE trazador) al Carbono total ($\text{CT}=\text{CO}+\text{CE}$) en porcentaje, cuyos resultados se muestran en la Figura 24. Dado que este método solamente se utiliza con la finalidad de estimar, sus resultados no se deben expresar como absolutos. Sin embargo, lo que se puede afirmar con certeza es que en las tres estaciones existen contribuciones importantes tanto de CO primario como de AOS en el carbono total ($\text{CT}=\text{CO}+\text{CE}$), y además, como es de esperar durante el año el porcentaje varía inversamente.

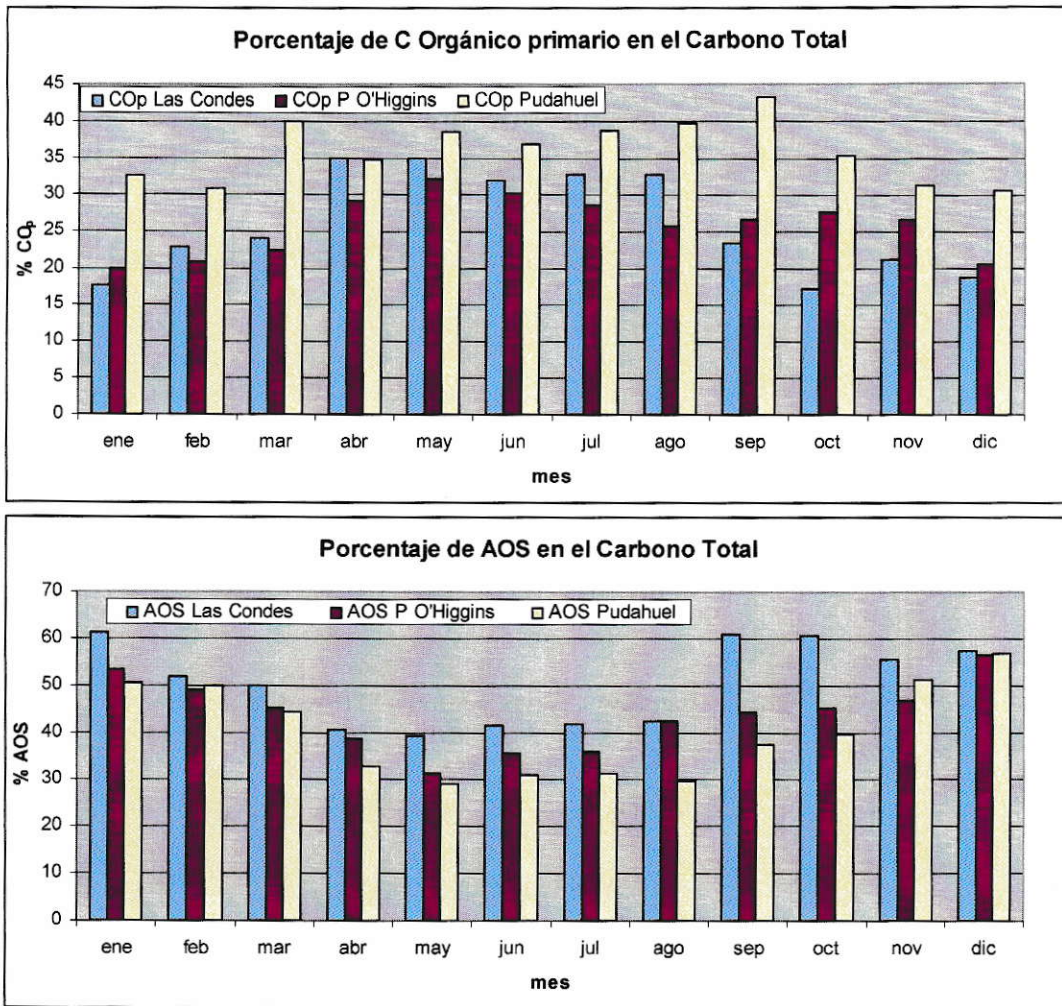


Figura 24: % de CO primario (CO_p) y aerosol orgánico secundario (AOS) en el Carbono total para cada mes del año. Se consideraron todos los años de muestreo para el promedio (1999-2007).

Para finalizar el análisis, y comparar las concentraciones de AOS y CO primario (CO_p), se determinó un cociente entre sus concentraciones promedios para el período cálido y frío respectivamente. Los resultados, se enmarcan en la Tabla 8, y muestran que tanto para CO_p como para AOS los promedios en el período frío son mayores que en

el cálido; no obstante los cuocientes AOS/CO_p informan mejor la formación de componentes secundarios, ya que en períodos cálidos hay mayor concentración de éstos. Más aún, claramente se encuentra un patrón de orden, con Las Condes > Parque > Pudahuel.

Tabla 8: Promedios totales para CO primario (CO_p) y Aerosol Orgánico Secundario

(AOS) en cada estación. Los valores se encuentran en µg/m³

	<i>Frío</i>			<i>Cálido</i>		
	<i>CO_p</i>	<i>AOS</i>	<i>AOS/CO_p</i>	<i>CO_p</i>	<i>AOS</i>	<i>AOS/CO_p</i>
<i>Las Condes</i>	4,253	5,185	1,219	1,409	4,026	2,858
<i>P O'Higgins</i>	6,706	8,224	1,226	1,748	3,347	1,915
<i>Pudahuel</i>	8,599	6,924	0,805	1,961	2,840	1,448

V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

V.1 Distribución de la concentración de CO y CE en cada sitio de muestreo.

La distribución de las concentraciones de CO y CE registradas durante todo el período de muestreo entrega resultados muy similares a los de MP 2,5, por lo que sus explicaciones debieran ser muy similares.

Durante el período otoño-invierno, los contaminantes se distribuyen en un volumen menor comprado a como lo hacen en primavera-verano, ocasionado por el descenso en la inversión térmica de subsidencia, y generando una atmósfera altamente estable y con poca capacidad de mezcla vertical. Además, la menor radiación en esta época también incide en que los vientos adquieran menores velocidades (con valores promedio de 1 m/s), disminuyendo aún más las condiciones de ventilación.

La variación diurna-nocturna que muestra la dirección del viento, la menor altura de capa de mezcla nocturna que diurna, parecen ser las principales causas que conducen a que las estaciones de Parque O'Higgins y Pudahuel, adquieran niveles de concentración de CO y CE en las MP 2,5 más altos que los encontrados en Las Condes. Influenciados por la dirección del viento durante la noche (montaña-valle), los contaminantes son transportados hacia la estación de Parque y Pudahuel. Este efecto, sumado a la baja altura de la capa de mezcla debido a la inversión térmica nocturna, hace que estas estaciones sean las que más aumentos de concentración exhiban. En Las

Condes, en cambio, la acumulación de contaminantes se da durante el día, no obstante, el calentamiento de la superficie gracias a la mayor disponibilidad de radiación solar, hace que la capa de mezcla adquiera mayores alturas comparadas a las que se dan en la noche; en consecuencia, los contaminantes se dispersan en un volumen mayor, es decir, con menores concentraciones.

Ahora bien, durante las noches de invierno también aparecen las fuentes emisoras de calefacción residencial, hecho que también podría ser responsable de los aumentos en las concentraciones nocturnas de CO y CE. Esto puede verse reflejado en el hecho que el contenido de aerosol de carbono dentro del MP 2,5, muestra un comportamiento estacional (claramente marcado en Parque y Pudahuel), con mayores porcentajes en los meses de invierno. Sin embargo, este resultado también debiera estar asociado a una menor formación de componentes fotoquímicos durante los meses fríos, tales como el AOS.

Los promedios totales de CO siempre fueron mayores que los de CE para cada sitio de muestreo. La tendencia a que $CO > CE$ también se ha reportado en otras investigaciones internacionales, en ciudades urbanas tales como California (*Salmon y col, 2004*) y Xi'an, China (*Cao y col, 2005*), incluso a pesar que los métodos térmicos de determinación fueron diferentes. Si bien, la emisión de ambos componentes de carbono depende, entre otros aspectos, del tipo de combustible quemado, el aporte de CO proveniente de la actividad fotoquímica debiera ser el causante de esta tendencia. Además, la formación de aerosoles SOA, que aumenta en verano, hace que los niveles

de concentración de CO total baje en igual magnitud a como lo hace la de CE. Ello se ve reflejado en el hecho que los cuocientes frío/cálido de CE siempre fueron mayores que los de CO.

V.2 Tendencias generales de CO y CE

La tendencia durante los ocho años de muestreo es hacia la baja en CE. Puesto sus emisiones provienen de fuentes de combustión incompleta de combustibles fósiles, su comportamiento debe estar influenciado, entre otras causas, con el desarrollo y aplicación de mejores tecnologías de combustión. Las emisiones de CE se deben a la baja disponibilidad de oxígeno en la cámara de combustión, ya que esto genera que la mezcla combustible-aire se aleje de la requerida según la estequiometria. Asimismo, una baja temperatura en la cámara y/o menores tiempos residencia en ella que los requeridos, pueden ser factores responsables de mayores emisiones de CE. En consecuencia, la búsqueda de nuevas tecnologías enfocadas en aumentar la eficiencia en la combustión, puede verse reflejada en el comportamiento a largo plazo del CE. Un ejemplo claro de mejores tecnologías se visualiza en la evolución que ha tenido el parque automotriz; ya que hace algún tiempo, en los motores la mezcla aire-combustible se realizaba directamente en el pistón, para posteriormente ser detonada por compresión o chispa. Sin embargo, hoy predominan los motores en donde la mezcla se realiza previamente, en un compartimiento aparte del cilindro, consiguiendo una mezcla mucho más homogénea y por lo tanto, generar menor cantidad de CE. Seguramente, el sector industrial también ha adquirido nuevos y más eficientes procedimientos de combustión. En suma, la renovación vehículos de transporte público y privado, junto con nuevas tecnologías de

combustión en el rubro industrial de Santiago, deben ir acompañadas con menores emisiones de CE.

Una segunda causa de la tendencia hacia la baja en las concentraciones de CE debiera estar un el cambio del tipo de combustible y una mejor calidad de ellos. El ejemplo más reciente lo constituye el sector industrial, ya que en la última década, comenzó a incorporar el gas natural (incentivados por el Estado) en sus procesos de producción, en reemplazo de otros combustibles líquidos y sólidos. Las restricciones parciales (menores al 50 % de suministro) del gas natural, importado desde Argentina, comenzaron en el invierno del año 2004. Sin embargo a contar del año 2006 los cortes críticos (días con suministro cero), han estado aumentando progresivamente con el paso del tiempo. Como consecuencia, algunas industrias comenzaron emplear otros combustibles alternativos, en especial el petróleo N°5, que posee el doble de emisiones de particulado comparado al gas natural, y por ende, mayores emisiones de CE. La razón por la cual el gas natural tiene menores emisiones de CE en relación a otros combustibles de mayor peso molecular radica en el hecho que las moléculas livianas son más fácilmente oxidadas durante la combustión gracias a que se pueden mezclar más rápida y eficientemente con el oxígeno. Por lo tanto, una menor proporción de combustible es sometida a pirólisis, o dicho de otra manera, la combustión se lleva a cabo más eficientemente, generando menores cantidades de CE.

La mejor calidad del combustible puede estar relacionada también con menores emisiones de CE. Ante esto es importante mencionar los cambios que ha sufrido la

composición del diesel expendido en Santiago, referido al contenido de cetano y azufre respectivamente. El número de cetano pretende reflejar una medida de la capacidad que posee el diesel para ser sometido a ignición por compresión comparado un combustible de referencia basado en una mezcla de dos hidrocarburos en condiciones estándar (n-hexadecano y heptametilnonano), y está relacionado con el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y el comienzo de la combustión⁵. El PPDA establece un contenido mínimo de cetano solo para el petróleo diesel de calidad A1 (índice de 50), entre cuyos beneficios pueden estar las reducciones de emisiones producto de un mayor control de la combustión. Por otra parte, el contenido de azufre en el diesel ha disminuido de 1000 ppm en 1997, a 300 ppm en 2001 y a 50 ppm en el 2004. Además de las emisiones de óxidos de azufre que se generan durante la combustión, existen emisiones de MP ultrafino (<1µg), los que proveen superficies en donde partículas carbonosas se pueden aglomerar, es decir favoreciendo la formación de hollín (y por ende las de CE). La calidad del diesel, en relación al número de cetano y contenido de azufre, tendrían entonces, responsabilidad en la tendencia de CE.

La tendencia hacia el aumento del CO se muestra con mayor claridad a contar del año 2002, en las tres estaciones; y muestra una mayor relación con la evolución anual de las condiciones de ventilación dentro de la cuenca, las que son evaluadas mediante el Potencial Meteorológico de Contaminación Atmosférica. Las máximas concentraciones promedios mensuales, registradas durante el 2002 y 2003, deben ser consecuencia (en

⁵ Para una mejor descripción sobre el número de cetano visitar el sitio de Internet: www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm.

cierta medida) del aumento en los días con mala ventilación. Esta idea se refuerza en el hecho que las estaciones Parque y Pudahuel fueron las que mayormente se vieron afectadas, registrando niveles dos a tres veces superiores a los encontrados en Las Condes. Es por esto, también, que los promedios mensuales nocturnos en Parque y Pudahuel aumentaron considerablemente en relación a los otros años, dado que la alta estabilidad del aire se da en los períodos nocturnos, momento del día en donde las masas de aire se acumulan en la zona centro y poniente de la ciudad. Sin embargo, a pesar que las concentraciones de CO en los años siguientes fueron menores, se sigue observando la tendencia en el largo plazo hacia el aumento.

La tendencia del CO también puede estar asociada al aumento en las emisiones de COV y emisiones directas de CO. Éstas pueden estar relacionadas con el crecimiento del parque vehicular, el incremento de uso de combustibles derivados del petróleo al haber disminución de la disponibilidad de gas natural para uso industrial, aumento en la utilización de estufas para calefacción de keroseno, utilización de biomasa como combustible y expansión de industrias, sin embargo para verificar esta idea es necesario generar nuevos informes que involucren la evolución del consumo de tales combustibles en Santiago.

V.3 Perfiles Diarios de Concentración

Los perfiles diarios de CO y CE para cada estación de monitoreo pueden informar mejor lo que sucede en el transcurso del día dentro de Santiago. Durante el período frío las concentraciones nocturnas aumentan considerablemente, en tanto que en

los meses cálidos permanecen en niveles bajos. Dado que el transporte de contaminantes desde un lado de la ciudad a otro ocurre siempre durante todo el año, la variación estacional puede deberse a la aparición de las emisiones no claramente identificadas como podría ser la calefacción residencial, entre otras, y el descenso de la inversión térmica de radiación.

Ahora bien, en las horas de la mañana, es posible notar en las tres estaciones (con mayor claridad en Parque y Pudahuel) la influencia del aumento del flujo vehicular. Por otra parte, el transporte de contaminantes ejercido por la dirección del viento también puede ser visto mediante la inspección de los gráficos de perfiles. Esto se nota con mayor claridad en Las Condes para la curva de CE, ya que primero aparece un máximo en torno a las 7 de la mañana y luego otro en torno a las 12 del día. Mientras que el primero se encuentra relacionado con las emisiones vehiculares (combustión incompleta dentro del motor), el segundo principalmente es consecuencia del traslado de la nube de contaminantes desde el centro y poniente de la ciudad hacia el sector oriente. Solo la curva de CE muestra dos máximos mencionados anteriormente, y la razón por la cual el CO no los exhibe, radica principalmente en la generación de AOS. Es por esta razón que se dice que el CE puede ser considerado como un buen trazador de las emisiones de combustión. Ahora bien, durante el período frío las concentraciones de CO y CE pasadas las 18 horas en Las Condes comienzan a disminuir, denotando la retirada de las masas de aire hacia el sector céntrico y poniente, y haciendo que las concentraciones nocturnas en Parque y Pudahuel aumenten considerablemente. Además, también es posible

percibir un desfase en los máximos entre las estaciones de Parque y Pudahuel, de una hora, producido nuevamente, por la acción de los vientos.

V.4 Análisis de los días episodios.

Si bien, las variaciones de concentración de CO y CE se asemejan a las que exhibe el material particulado, el aerosol de carbono no aumenta exclusivamente en los días episodios. En aquellos días no episódicos con alta concentración de CO y CE, el promedio móvil de 24 horas de MP 10 (utilizado para declarar los episodios de contaminación ambiental) no alcanza el nivel mínimo de $196 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para decretar Alerta, a pesar de que sí se advierte un aumento en relación a otros días.

En general, se espera que las concentraciones de CO sean mayores que las de CE, no obstante en los tres primeros años de muestreo, en algunas noches de meses invernales con altos niveles de aerosol de carbono, se reportó una inversión $\text{CO} < \text{CE}$, situación encontrada solo en las estaciones de Parque y Pudahuel. Durante las horas nocturnas las velocidades de viento son menores y la masa de aire tiende a permanecer en estos sitios hasta entrada la mañana. Estos dos hechos hacen pensar que esta inversión de concentración horaria pudiera estar influenciada por las emisiones locales, pero es un tema que requiere ser dilucidado con un estudio de mayor profundidad.

La inversión $\text{CO} < \text{CE}$ anteriormente mencionada, solo se presenta hasta el año 2003. Los días episódicos de los años siguientes, parecen mostrar influencia con la abundancia de humedad. Los episodios tipo A están asociados a tiempos con altas

temperaturas y baja humedad⁶, en tanto que los BPF exhiben comportamiento inverso. Durante ambos tipos de episodios de contaminación, el CO siempre presentó aumentos significativos en relación a los otros días. Sin embargo, el CE mostró variaciones de concentración significativas solo en los episodios tipo A; en tanto que durante los días tipo BPF parece comportarse como un día de buena ventilación. Esto se debería a que las partículas de CE pueden adquirir un importante rol en la formación de nubes, actuando con gran eficiencia como núcleos de condensación, dado que su diámetro aerodinámico así lo demuestra (partículas menores a 1 μm). Por otra parte, puesto que en su superficie se pueden desarrollar procesos de adsorción, la incorporación de nuevas especies (por ejemplo sales de amonio) aumentaría su afinidad por las gotas de agua. Las partículas de CO, por su parte, se encuentran más expuestas a otros procesos que ayudan a aumentar su tamaño (absorción y aglomeración por ejemplo); y es por esto que ellas tienen un rango de tamaño más amplio (hasta 10 μm). Además, la naturaleza orgánica hace que el grado de polaridad de las partículas de CO quede solamente condicionado al nivel de oxidación que presenten sus grupos funcionales.

V.5 Correlaciones, Relaciones CO/CE e Intercepto

La utilización de la técnica de regresión por mínimos cuadrados (RMC) sugiere la introducción de algunas consideraciones de importancia. Este ajuste lineal supone que la variable independiente X es una medida controlada y exacta, y que todo el error de las mediciones caen en la variable dependiente Y; sin embargo, en la realidad tanto CO (variable Y) como CE (variable X) están sujetas a contener errores de medición. Otras

⁶ Evolución de la Calidad del Aire en Santiago 1997/2003. 2004. CONAMA RM, Santiago, Chile.

técnicas de regresión que contemplan estas limitaciones estarían en mejores condiciones de estimar los parámetros del método CE trazador, entre las que destacan la regresión de Deming, regresión ortogonal o regresión de York (*Saylor y col, 2006*). En resumen, la aplicación de la RMC generalmente hace que la pendiente CO/CE sea subestimada, en tanto que el intercepto sea sobrestimado (*Chu, 2005*).

A pesar de todos los inconvenientes que se han divulgado sobre la utilización del método CE trazador para estimar la concentración de AOS, actualmente se siguen realizando estudios basados en esta herramienta. El mayor inconveniente que presenta este método estimador radica en las aproximaciones que se deben tomar para determinar la relación $(CO/CE)_p$. Esta relación también ha sido empleada para demostrar cambios en la mezcla de fuentes emisoras, las que usualmente ocurren durante el paso de otoño-invierno a primavera-verano. Además, también CO/CE se encuentra influenciado por del tipo de combustibles utilizados durante la combustión. Es debido a estas dos ideas que se decidió obtener dos relaciones CO/CE para cada año. Por otra parte, en los perfiles diarios de concentración de CO y CE, los aumentos que se asocian (con mayor certeza) a actividades antropogénicas son las del parque vehicular; y es por ello que se escogió un rango de concentración de 7 a 9 horas.

La aplicación de este procedimiento a las mediciones realizadas en la cuenca de Santiago registró algunas diferencias entre las tres estaciones de monitoreo. El coeficiente de correlación (r) en Pudahuel y Las Condes fue mayor para los períodos fríos, por lo que se puede esperar que las fuentes emisoras durante invierno pudieran

aportar en magnitudes similares a CO y CE, o dicho de otra manera, que las fuentes de CO y CE tienden a ser comunes. Ahora bien, las bajas correlaciones reportadas en verano en estas mismas estaciones, indicarían cambios en la mezcla de fuentes emisoras, posiblemente ocasionado por el aumento en la generación de aerosoles orgánicos secundarios. En Parque O'Higgins no se advirtió una diferencia estacional como en los otros dos sitios de muestreo, cuya explicación puede estar en que su localización céntrica permite que ella reciba las emisiones de prácticamente todos los puntos de la ciudad.

Con respecto a las relaciones CO/CE primarios (pendientes de las correlaciones respectivas), también se notan algunas diferencias entre las estaciones. A pesar de que durante los ocho años de muestreo, se exhibe un aumento progresivo, ocasionado por las tendencias opuestas encontradas para las concentraciones de CO y CE; Parque O'Higgins mostró que los valores de CO/CE tienden a ser menores que en las otras dos estaciones. La explicación sigue estando en que esta estación es más bien representativa del comportamiento de la ciudad. Por su parte, Las Condes fue la única estación que mostró tener relaciones diferentes entre los períodos cálidos y fríos; mayores en invierno y menores en verano. El sitio donde está emplazada esta estación es exclusivamente residencial, y se encuentra bastante alejada de sectores industriales, a diferencia de las otras estaciones. Al mismo tiempo, esta estación siempre ha experimentado un comportamiento histórico diferente al de las otras estaciones de Santiago, hecho que también es atribuido a características topográficas (Las Condes está situada 220 metros

sobre la estación más baja, Pudahuel) y a variaciones meteorológicas, sobre todo debido a los fenómenos de transporte influenciados por la acción del viento.

El intercepto de las correlaciones respectivas indicaría un alto predominio de las emisiones biogénicas, entre otras no asociadas a procesos de combustión (evaporación de solventes). Los valores encontrados en las tres estaciones de monitoreo no bajan de $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en otros estudios internacionales con dificultad superan los $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Cao y col, 2004; Jones y Harrison, 2005).

V.6 Estimación del Aerosol Orgánico Secundario (AOS)

El tráfico vehicular, la variación de $(\text{CO}/\text{CE})_p$ con fluctuaciones meteorológicas y con tipo de fuente emisora, son consideraciones mínimas que se deben tomar para poder estimar las fracciones de AOS y de CO primario por separado. Últimamente se han entregado nuevos antecedentes sobre la química que gobierna la formación de AOS; con especial hincapié en las vías de oxidación posibles que sufren los gases orgánicos y su dependencia frente a otras especies atmosféricas. En este sentido, se ha encontrado que los NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}_3$) pueden influenciar el rendimiento de la formación AOS: cuando los hidrocarburos primitivos a oxidarse son de cadena corta (hasta 10 átomos de carbono) se documenta un descenso en el rendimiento de AOS con el incremento en la concentración de NO_x , mientras que con hidrocarburos gaseosos de cadena más larga (mayores a 10 átomos de carbono) la dependencia es inversa, es decir, un aumento de AOS con aumento de NO_x (Kroll y Seinfeld, 2008). La explicación de este comportamiento comúnmente está enfocada en las diferentes vías de reacciones

sucesivas que pueden tomar los primeros productos de oxidación. Ahora bien, como en la atmósfera libre el parque vehicular posee gran responsabilidad sobre la concentración de NO_x , los resultados aquí mostrados están extensamente suavizados en relación a la variación semanal que puede adquirir la formación de AOS (el flujo vehicular durante los fines de semana baja notoriamente), y por lo tanto no se deben catalogar como resultados absolutos. Nuevos estudios sobre estimación de AOS deberían incorporar estas ideas en sus procedimientos de cálculo, y además cruzar sus resultados con las variaciones de especies fotoquímicas (ozono) y de emisión netamente primaria (monóxido de carbono).

Por otra parte, la estimación de los AOS depende marcadamente de la exactitud y representatividad en la determinación de la relación $(\text{CO}/\text{CE})_p$. Dado que las emisiones CO y CE varían según el tipo de combustión, y que algunos factores meteorológicos (como humedad y temperatura) influirían en diferente grado las concentraciones de OC y CE, los resultados presentados aquí solamente son estimativos. Ahora bien, la mayoría de los trabajos en donde se aplica el método CE trazador utilizan mediciones asociadas al tráfico vehicular matutino para asegurar la naturaleza primaria de la relación $(\text{CO}/\text{CE})_p$ y sus resultados tienden a explicar relativamente bien la formación de SOA (*Turpin y Huntzicker, 1991; Lee y col, 2004; Cabada y col, 2004*).

A pesar que las consideraciones que se tomaron para la estimación de AOS y CO_p fueron mínimas, podemos ver que los perfiles diarios encontrados para AOS muestran relativa concordancia con comportamiento histórico de cada estación. Durante

el período cálido, la mayor disponibilidad de radiación solar hace que los perfiles diarios de concentración de AOS muestre un aumento situado entre las 12 a 13 horas del día, para los tres sitios de muestreo. Además, Las Condes, estación que también registra altas concentraciones de otros contaminantes fotoquímicos como el Ozono, entrega perfiles de AOS mayores y más claros que Parque y Pudahuel. El transporte y acumulación de contaminantes durante el día en el sector oriente de la ciudad, acompañada de la disponibilidad de radiación solar, hace que Las Condes adquiera en verano mayores niveles de AOS, ya que el CO primario puede sufrir cambios fotoquímicos ya sea durante el transporte y/o en la acumulación. Ahora bien, en esta misma estación el perfil de CO primario, muestra la influencia de las emisiones vehiculares locales (máximo a las 7 hrs) y a la acumulación de contaminantes producto de la acción de la dirección del viento (máximo a las 13 hrs). Parque y Pudahuel también muestran formación de AOS durante el día, sin embargo estos son en menor grado que Las Condes, debido en gran parte, al transporte de los contaminantes.

La menor disponibilidad de radiación solar en invierno hace que los perfiles de AOS y CO primario adquieran concentraciones horarias similares en cada estación, y además, es responsable de que los máximos en la tarde se atenúen (Parque es la estación que mejor muestra el perfil diario de AOS en invierno). Ahora bien, el aumento en las horas nocturnas de AOS, se debería a variaciones meteorológicas que hacen empeorar las condiciones de ventilación (velocidad del viento, temperatura y humedad). Como se mencionó anteriormente, la relación $(CO/CE)_p$ se ve afectada por cambios significativos de condiciones meteorológicas, entre las que pueden estar las variaciones diurnas-

nocturnas. En este sentido, la temperatura puede influir en forma diferente la formación de AOS, ya que si bien la oxidación de gases precursores debe aumentar con la temperatura, el reparto hacia el particulado se favorece con menores temperaturas, las que se dan entre la noche hasta y las primeras horas de la mañana. Además no se debe descartar la idea de la existencia de oxidantes nocturnos. Es posible, también, que el AOS generado en Las Condes, sea transportado durante la noche (junto con otros contaminantes) hacia los sectores de Parque y Pudahuel. Una tercera posibilidad es que el aumento de las emisiones de calefacción residencial ejerza influencia sobre la relación $(CO/CE)_p$, y, como cuarta posibilidad estaría la emisión de otras fuentes no identificadas, como el aeropuerto Arturo Merino Benítez, que afectaría las concentraciones de MP 2,5 de estaciones Pudahuel y Cerro Navia.

La concentración promedio de AOS es mayor en invierno que en verano, hecho que se contradice con el comportamiento de otros contaminantes fotoquímicos. Este escenario ya se ha reportado en otras investigaciones internacionales recientes (*Harrison y Yin, 2008; Lonati y col 2008*), sin embargo los resultados aquí mostrados por sí solos no son suficientes para aventurar una explicación de peso sobre este comportamiento. Los factores más importantes que determinan una mayor concentración de AOS en invierno se mencionan como sigue: i) las bajas temperaturas en los meses invernales favorece el reparto de los gases oxidados hacia las partículas, en tanto que en verano sucede lo contrario; ii) la altura de capa de mezcla en invierno es menor que en verano, contrarrestando a la mayor oxidación fotoquímica de los precursores de AOS durante los meses cálidos (mayor disponibilidad de radiación solar); iii) la oxidación de alquenos

por ozono no necesariamente necesita de una activación fotoquímica directa. Además en algunos estudios se ha mencionado que un aumento en la temperatura puede desencadenar una disminución en el rendimiento de AOS (Cocker y col, 2004). Por otra parte, también se debe recordar que la aparición de otras fuentes (principalmente de calefacción) afecta la relación CO/CE, por lo que los resultados de concentración de AOS en invierno deberían contener, en un grado desconocido, CO primario proveniente de otras fuentes emisoras ajenas a las transporte vehicular (AOS + otras fuentes). Para encontrar explicaciones fundadas es necesario acoplar la información de CO y CE contenida en este trabajo con nuevos datos de otras especies atmosféricas.

Por último, el cálculo de porcentaje dentro de AOS del Carbono Total demostró tener consistencia con la variación estacional de contaminantes fotoquímicos. Estos valores reflejarían de una mejor manera que la formación de AOS verano es mayor que en invierno (en lugar de la utilización de las concentraciones promedios), producto la mayor disponibilidad de radiación solar. Se encontraron altos porcentajes en las tres estaciones, por lo que se estima que los AOS en Santiago son responsables en un grado no menor de las concentraciones de CO total. Cabe mencionar que anteriormente, se encontró que las emisiones provenientes de fuentes que no incluyen a la combustión (intercepto de las correlaciones), son significativas en las tres estaciones; entre tales fuentes se menciona a las COV emitidas por la vegetación, por lo que es posible que las emisiones biogénicas adquieran importancia en la generación de AOS.

VI. CONCLUSIONES

La campaña de monitoreo comprendida entre los años 1999 al 2007 para las estaciones Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel, entregó los primeros resultados sobre tendencias de CO y CE en la ciudad de Santiago. Los altos porcentajes de CO y CE encontrados en la fracción fina del material particulado, (20% en los meses cálidos y 40% en meses fríos), indican que emisiones provenientes de procesos de combustión en el Gran Santiago adquieren importancia en los niveles de concentración de MP 2,5.

Durante los ocho años de muestreo, la tendencia de las concentraciones de CE es hacia la disminución, atribuido principalmente a la implementación de nuevas y mejores tecnologías de combustión. Asimismo, el reemplazo de combustibles pesados (como los petróleos combustibles N°5 y 6) por otros de menor masa molar (como el gas natural) también debe tener responsabilidad, ya que la reducción del CE se logra principalmente por medio de la obtención de mezclas aire-combustible más homogéneas, con proporciones más cercanas a la requeridas según la estequiometría.

Contradictoriamente con el CE, la tendencia al largo plazo de las concentraciones de CO fue hacia el aumento, sobre todo a contar del año 2002. Sin embargo, su comportamiento tuvo mayor relación con la evolución anual de los días con mala ventilación (PMCA). Esto también puede tener relación con el crecimiento del parque automotriz, y por el mayor consumo de combustibles, relacionados con emisiones de COV y CO primario.

Las variaciones de CO y CE dentro del año mostraron una marcada estacionalidad en los meses de invierno, ocasionado por variaciones meteorológicas, en especial por el descenso de la inversión térmica y disminución de la velocidad de los vientos.

Los perfiles diarios de concentración fueron similares en Parque O'Higgins y Pudahuel, y claramente diferente en Las Condes. Durante el día los contaminantes se acumulan en el oriente de la ciudad, y durante la noche vuelven a los sectores centro y poniente. Al mismo tiempo, el aumento de concentración en las horas de mayor radiación solar en Las Condes también está influenciado por la formación de AOS.

En los últimos años de muestreo, se encontró que el CO aumenta con todos los tipos de días episódicos, mientras que el CE no experimenta aumentos significativos en aquellos días con alta humedad (episodios tipo BPF). El menor tamaño de las partículas de CE, además de las especies higroscópicas adheridas a su superficie, evitan que su concentración en ambientes húmedos no se incremente. Por el contrario, muchos autores han postulado que las partículas de CO son más susceptibles de crecer en tamaño por mecanismos diversos, tales como condensación, adsorción y absorción, y además, su naturaleza orgánica impide tener el mismo nivel de polaridad que adquiere la superficie del CE.

Las estimaciones del método CE trazador indican que existe una alta contribución de AOS a la concentración de CO total. La relación AOS/CT informa la

mayor generación en verano que en invierno, y además sitúa a Las Condes como la estación con mayores porcentajes, en concordancia con otras especies fotoquímicas. Sin embargo, los resultados de AOS para el período invernal pueden contener cantidades de carbono primario proveniente de fuentes de combustión.

Se encontró también un aporte importante de las emisiones provenientes de fuentes ajenas a combustión. Un futuro estudio ayudaría a cuantificar la contribución que pudieran tener las emisiones biogénicas en Santiago.

VII. REFERENCIAS

- ANDREAE M.O. & GELENCSÊR A. 2006. Black Carbon or Brown Carbon? The nature of light absorbing of Carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. Vol 6. 3419–3463.
- CABADA JUAN C., PANDIS S. N., SUBRAMANIAN R., ROBINSON A. L., POLIDORI A. & TURPIN, B.J. 2004. Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to PM 2,5 Using the EC Tracer Method. *Aerosol Science and Technology*, 38: 12. 140-155.
- CAO J.J., LEE S.C., HO K.F. ZOU S.C., KOCHY FUNG, LI Y., WATSON G. J. & CHOW J. C. 2004. Spatial and seasonal variations of the atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment* (38). 4447-4456.
- CAO J.J., WU F., CHOW J. C., LEE S. C., LI Y., CHEM S. W., AN Z. S., FUNG K. K., WATSON J. G., ZHU C. S. & LIU S. X. 2005. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter in Xi'an, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 5, 3127-3137.
- CHU S. 2005. Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method. *Atmospheric Environment* 39, 1383-1392.
- DICK C. A. J., STONE V., BROWN D. M., WATT M, CHERRIE J. W., HOWARTH S., SEATON A. & DONALDSON K. 2000. Toxic and Inflammatory effects of filters frequently used for the collection of airborne particulate matter. *Atmospheric Environmental* (34), Issue 16. 2587-2592.

Evaluación y Propuesta de Rediseño para la Red de Monitoreo Automático de la Calidad del Aire en la Región Metropolitana Red MACAM -II. Centro Mario Molina Chile.

2007.

Evolución de la Calidad del Aire en Santiago 1997/2003.2004.CONAMA RM, Santiago, Chile.

GRAMSCH E., ORMEÑO I., PALMA G., CERECEDA-BALIC F. & OYOLA P. 2004.

Use of the Light Absorption Coefficient to monitor Elemental Carbon and PM_{2.5}.

Example of Santiago Chile. Air & Waste Manage. Assoc. Vol 54. 799-808.

GRIFFIN R. J., DABDUB D., KLEEMAN M. J., FRASER M.P., CASS G. R., &

SEINFELD J. H. 2002. Secondary organic aerosol. Urban/regional scale model of size

and composition-resolved aerosol. Journal of Geophysical Research. Vol 107, N° D17,

4334-4350.

HARRISON R. M. & YIN J. 2008. Sources and processes affecting carbonaceous

aerosol in central England. Atmospheric Environmental (42), 1413-1423.

Instituto Nacional de Estadísticas (INE). Anuario Parque de Vehículos en Circulación

2006. 2007.

IR-00-066: Secondary Organic Aerosol – Formation Mechanisms and Source

Contributions in Europe. International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).

Luxemburgo, Austria.

JACOBSON M. C., HANSSON H. C., NOONE K. J. & CHARLSON R. J. 2000.

Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. Rev. Geophys., 38, 267-

294.

- JONES A.M. & HARRISON R. M. 2005. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentration at rural, urban and kerbside sites. *Atmospheric Environmental* (39), 7114-7126.
- KOUTRAKIS P., SAX S. N., SARNAT J. A., COULL B., DEMOKRITOU P., OYOLA P., GARCÍA J. & GRAMSCH E. J. Analisis of PM10, PM2,5, and PM2,5-10 Concentrations in Santiago, Chile, from 1989 to 2001. *Air & Waste Manage. Assoc.* 55:342–351 ISSN 1047-3289.
- KROLL J. H., & SEINFELD J.H. 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organic in the atmosphere. Review. *Atmospheric Environment* (42), 3593-3624.
- LONATI G., GIUGLIANO M. & OZGEN S. 2008. Primary and secondary components of PM2,5 in Milan (Italy). *Environment International*. Artículo en prensa.
- MORALES, R.G.E & LEIVA, M.A.G. 2006. Distribución y concentraciones críticas de Material Particulado en la ciudad de Santiago. En Morales R.G. E (ed.), *Contaminación atmosférica urbana. Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago*. 107-172.
- NA K., SAWANT A. A., SONG CH. & COCKER III D. R. 2004. Primary and secondary species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment* (38). 1345-1355.
- OLCESE L. E., PENNER J. E. & SILLMAN S. 2007. Development of Secondary Organic Aerosol Mechanism: comparison with smog chamber experiments and atmospheric measurement. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 8361-8393.

Pan operacional para la Gestión de Episodios Críticos de Contaminación Atmosférica por Material Particulado. Resultados período 2007. CONAMA Metropolitana de Santiago.

RUPPRECHT G., PATASHNICK H., BEESON D.E., GREEN R.N., & MEYER M. B. 1995. A New Automated Monitor for the Measurement of Particulate Carbon In the Atmosphere. Particulate Matter: Health and Regulatory Issues, Pittsburgh, PA, 4-6.

SALMON L. G., MAYO P. R., CASS G.R & SEINFELD J. H. 2004. Determination of Elemental Carbon and Organic Carbon Concentrations during the Southern California Children's Health Study, 1999-2001. Final report prepared for the California Air Resources Board and the California Environmental Protection Agency.

SAYLOR R. D., EDGERTON E. S., & HARTSELL B.E. 2006. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation. Atmospheric Environment (40). 7546-7556.

SILLAMPÄÄ M., FREY A, HILLAMO R., PENNANEN A. S., & SALONEN R. O. 2005. Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. Atmos. Chem. Phys., 5, 2869-2879.

SILVA C. & QUIROZ A., 2003. Optimization of the atmospheric pollution monitoring network at Santiago de Chile. Atmospheric Environment 37 (17), 2337-2345.

TURPIN B. J. & HUNTZICKER J. J. 1991. Los Angeles Summer Midday Particulate Carbon: Primary and secondary Aerosol. Environmental Science and Technology. 25, 1788-1793.

ULRIKSEN P. 1993. Factores meteorológicos de la contaminación atmosférica de Santiago. En Hugo Sandoval et. al., Contaminación Atmosférica de Santiago: Estado actual y soluciones. Santiago. Pp 37-61.

WATSON, J.G., CHOW, J.C. & CHEN, L.-W. A. 2005. Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons. Aerosol and Air Quality Res. 5(1). 65-102.

VIII. ANEXOS

VIII.1 Anexo 1

“Efectos sobre la salud asociados al Carbono Elemental y Carbono Orgánico”

En general la mayoría de los estudios epidemiológicos concuerdan en que existen estrechas asociaciones entre la concentración de MP 2,5 en el ambiente y los efectos adversos en la salud de las personas, los que van desde la aparición de problemas respiratorios hasta incluso la muerte. Dado que el CE se concentra en la fracción fina del particulado atmosférico, se encuentra más bien relacionado con la capacidad de penetrar y obstruir los conductos respiratorios. Sin embargo, entre los componentes del CO, existen algunos con conocida actividad cancerígena y mutagénica, siendo los más importantes los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).

Los HAP provienen en gran medida de la combustión incompleta de materiales orgánicos, con mayores fuentes en combustión interna de diesel, externa industrial y residencial, especialmente de leña. Los HAP agrupan de cientos de especies moleculares policíclicas con diferentes estructuras, siendo el más estudiado el benzo[α]pireno (BaP, Figura 25), compuesto que con frecuencia es utilizado como trazador de los HAP.

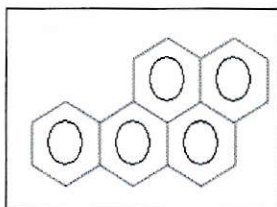


Figura 25: Estructura molecular Benzo[α]pireno.

Dado que los HAP son altamente liposolubles pueden alojarse y absorberse en el pulmón, intestino y piel. Además, cuando estos compuestos están adsorbidos en partículas sólidas (como el CE) y entran al organismo. Una vez dentro, los HAP son rápida y extensamente distribuidos principalmente debido a la acción de los mecanismos de defensa. Dado que el metabolismo de activación de estos compuestos es rápido, no se suelen acumular en el cuerpo⁷.

El metabolismo y activación del BaP se conoce con relativa certeza. El complejo enzimático más trascendental que interviene en la activación de los HAP es Citocromo P450, que se encarga de transformar sustratos en sustancias más excretables (en este caso más polares). A grandes rasgos el mecanismo de activación del BaP procede por la oxidación a óxidos arenos y fenoles, y subsecuentemente a quinonas hasta llegar a

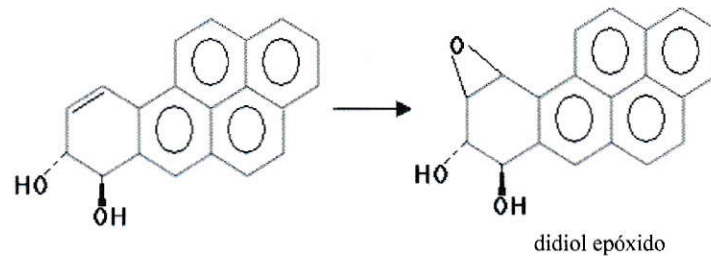
⁷ Chapter 5. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. En World Health Organization (Eds.), Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition 2000. Pp 92-97.

formas de epóxidos secundarios. Estas especies son las que finalmente se unen a las macromoléculas (ADN o ARN) ocasionando mutaciones.

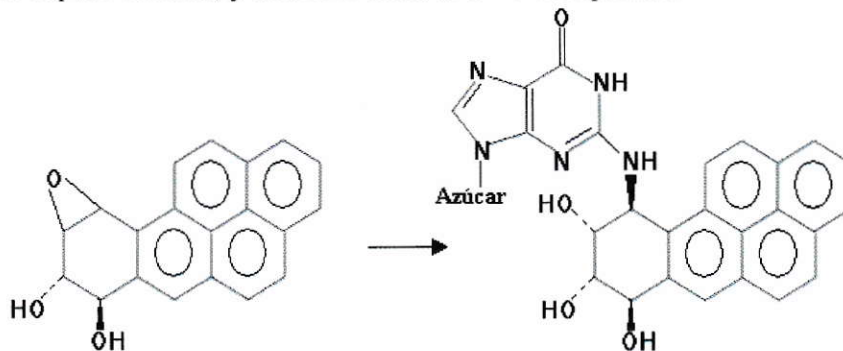
Los pasos generales del mecanismo antes nombrado pueden explicarse como sigue. En una primera etapa, el BaP es oxidado e hidratado a especies más solubles, formando óxidos arenos, es decir el doble enlace de un anillo bencénico es utilizado para formar un epóxido, el que posteriormente sufre un ataque nucleofílico:



La oxidación del anillo continúa estereoselectivamente formando nuevos epóxidos como sigue:



Esta especie química final (didiol epóxido) parece ser la forma activa que finalmente puede ser enlazada covalentemente a macromoléculas. El residuo terminal NH_2 de una cadena peptídica actúa como nucleófilo, de la misma forma que la molécula de agua en el paso anterior, y entonces ataca al C-10 del epóxido.



Si el residuo es una guanina de una hebra de la cadena de DNA, la enorme molécula enlazada a ella impide que se puedan establecer los puentes de hidrógeno con

una citosina de la hebra opuesta, generando errores en la replicación de la cadena y sus consecuentes mutaciones.