



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE  
CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

“EFECTO DEL MATERIAL DE FILTROS EN LA MEDICIÓN  
DE POTENCIAL OXIDATIVO DEL MATERIAL  
PARTICULADO ATMOSFERICO MEDIANTE ENSAYO CON  
DITIOTREITOL”

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

**QUÍMICO AMBIENTAL**

**FELIPE IGNACIO ROMERO GALLARDO**

**Director de Seminario de Título:**

Dr. Richard Toro Araya

**Co-Director de Seminario de Título:**

Dr. Manuel Leiva Guzmán

Santiago, Noviembre 2022

UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE  
CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA



**INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO**

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

**FELIPE IGNACIO ROMERO GALLARDO**

**“EFECTO DEL MATERIAL DE FILTROS EN LA  
MEDICIÓN DE POTENCIAL OXIDATIVO DEL MATERIAL  
PARTICULADO ATMOSFERICO MEDIANTE ENSAYO  
CON DITIOTREITOL”**

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

**Director Seminario de Título:** Dr. Richard Toro Araya

**Co-Director Seminario de Título:** Dr. Manuel Leiva Guzman

**Comisión Revisora y Evaluadora:** Dr. Carlos Manzano y Dra. Carolina Molina

**Presidente Comisión:** Dr. Carlos Manzano

**Evaluador/a:**

## Biografía



Mi nombre es Felipe Ignacio Romero Gallardo, nací en Ñuñoa el 1 de Julio de 1997, y crecí en la comuna de Puente Alto, orgulloso hijo de Raquel Albina Gallardo Gonzalez y Miguel Angel Romero Silva, además de ser padre de un hermoso hijo llamado Aarón Valentino Romero Rivera. Cursé tanto mi enseñanza básica como media en el colegio Instituto la Salle de La Florida, donde egresé el año 2015 e hice las amistades más grandes que conservo hasta el día de hoy. Es en este colegio donde me integré al movimiento Scout y tuve hermosos acercamientos con la naturaleza que despertaron mi interés por estudiar algo relacionado al área ambiental, esto sumado a mis intereses por la ciencia, decantaron en mi ingreso a la carrera de química ambiental el año 2017, donde aprendí más de lo que esperaba, y conocí a grandes personas, en especial a la madre de mi hijo, Maite Rivera.

## **Agradecimientos**

Imposible no partir agradeciendo a mi madre Raquel Gallardo y a mi padre Miguel Romero, quienes desde el día en que nací, lo han dado todo y más para educarme a mí y a mi hermana de la mejor forma posible, llenando nuestras vidas de amor y soporte. Gracias por darme la oportunidad y las herramientas para convertirme en un profesional y más importante, en una buena persona, además de tener siempre confiar en mí en todo.

A mi familia, amigas y amigos de la vida, quienes fueron un soporte esencial frente a todo lo que ha ocurrido en todos estos años, y en especial por todas las risas y buenos momentos que hemos vivido y seguiremos viviendo juntos, un abrazo enorme a todos y a todas.

A todas las personas que conocí en la universidad, con quienes pude establecer un vínculo más allá de la relación de estudios y a quienes no pude conocer más a fondo por diversos motivos, gracias a todos por enseñarme algo nuevo en estos años, en especial a mi grupo más íntimo, con quienes vivimos grandes experiencias, y momentos de grandes risas, además de ayudarnos en la desesperación universitaria.

A todos los profesores que tuve en mi etapa de pregrado, quienes ya sea de manera positiva o negativa, me dejaron alguna enseñanza, en especial al Dr. Richard Toro, quien fue mi profesor guía de unidad de investigación y seminario de título, agradecer la confianza puesta en mí, y en especial, por toda la ayuda que me brindó en este gran desafío que significo realizar mi seminario bajo la noticia de saber que iba a ser padre.

Agradecer al Dr. Manuel Leiva, quien al igual que el profesor Richard, me ayudo de gran forma en el último tiempo, además de dejarme trabajar en su laboratorio para realizar mi seminario de título.

A Maite, quien me ha enseñado a ser la mejor versión de mí, por todo el amor y apoyo que nos hemos brindado en los mejores y peores momentos, y en especial por ser mi compañera en este viaje de la paternidad, ser mi familia y un hogar para mí y nuestro bebé, por creer en mí para finalizar este seminario, gracias por todo, esto es por nosotros.

A Aarón, quien con su llegada revolvió mi vida, pero me ha regalado en sus pocos meses de vida los momentos más preciosos que he vivido, por regalarme sonrisas cuando lo necesito y darme energía con solo mirar sus ojos, además de motivarme cada día a ser el mejor padre para él, así como el mío lo fue para mí.

Finalmente, agradecer al proyecto FONDECYT N°1200674, marco en el cual se realizó esta investigación.

# Índice de Contenidos.

Biografía.....	ii
Agradecimientos .....	iii
Índice de Figuras.....	vii
Indice de Tablas .....	viii
Lista de Abreviaturas .....	ix
Resumen.....	x
Abstract .....	xii
1. INTRODUCCIÓN, HIPOTESIS Y OBJETIVOS.....	2
1.1. Contaminación Atmosférica y el caso de Santiago de Chile. ....	2
1.2. Efecto del MP sobre la salud humana.....	3
1.3. Especies reactivas de oxígeno y estrés oxidativo .....	5
1.4. Potencial Oxidativo y Métodos de medición .....	7
1.5. Filtros utilizados en muestreo de MP y su importancia en ensayo de DTT.....	10
1.6. Hipótesis del Seminario .....	12
1.7. Objetivos .....	13
2. MATERIALES Y METODOS.....	14
2.1. Sitio de Muestreo de MP.....	14

2.2.	Recolección de Muestras .....	14
2.3.	Medición de PO de MP muestreado mediante ensayo con DTT.....	16
2.4.	Análisis estadístico. ....	18
3.	Resultados. ....	20
3.1.	Masa de MP <sub>2.5</sub> colectada y flujos de muestreo.....	20
3.2.	Concentración de MP <sub>2.5</sub> según muestreo.....	23
3.3.	Potencial oxidativo (QA). ....	26
3.4.	Consumo de DTT por tipo de filtro. ....	27
3.5.	Resultados P <sub>Om</sub> .....	29
3.6.	Resultados de P <sub>Ov</sub> .....	34
4.	Discusión y Proyecciones .....	40
4.1.	Masa y Flujos .....	40
4.2.	Efecto matriz por tipo de filtro .....	41
4.3.	P <sub>Om</sub> y P <sub>Ov</sub> .....	42
4.4.	Proyecciones para la investigación. ....	43
5.	Conclusiones .....	45
6.	Bibliografía.....	46
7.	Anexos. ....	51

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Mecanismo de formación de ROS a partir de oxígeno molecular en el cuerpo humano. Fuente: Lushchak, 2014.....	6
<b>Figura 2</b> Mecanismo de formación de ROS a partir de oxígeno molecular en el cuerpo humano. Fuente: Lushchak, 2014.....	9
<b>Figura 3.</b> Estructura microscópica de distintos tipos de filtros (Membrane Solutions, 2022; I.C.T, 2022; FischerSci, 2022).....	11
<b>Figura 4.</b> Equipo Super SASS en azotea de edificio milenio.....	15
<b>Figura 5</b> Mecanismo de formación de ROS a partir de oxígeno molecular en el cuerpo humano. Fuente: Lushchak, 2014.....	17
<b>Figura 6.</b> Masa de MP <sub>2.5</sub> muestreada por cada tipo de filtro.....	21
<b>Figura 7.</b> Variación del flujo por horas de muestreo.....	23
<b>Figura 8.</b> Diagrama de caja de concentraciones de MP por tipo de filtro.....	25
<b>Figura 9.</b> Diagrama de cajas de tipos de Filtro vs P <sub>Om</sub> .....	30
<b>Figura 10.</b> Gráficos de correlación de valores de P <sub>Om</sub> entre tipos de filtros.....	32
<b>Figura 11.</b> Diagrama de cajas de valores de P <sub>OV</sub> por tipo de filtro.....	35
<b>Figura 12.</b> Gráficos de correlación de valores de P <sub>OV</sub> entre tipos de filtros.....	37



## Indice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Masa colectada de MP <sub>2.5</sub> por Horas de muestreo .....	20
<b>Tabla 2.</b> Flujo de aire por muestreo y tipo de filtro. ....	22
<b>Tabla 3.</b> Volúmenes de muestreo por tipo de filtro. ....	24
<b>Tabla 4.</b> Concentración de MP obtenida por muestreo. ....	24
<b>Tabla 5.</b> Consumo de DTT promedio para blancos de laboratorio (BLK) y control positivo (fenantrenoquinona, PQN) durante el periodo de análisis. ....	27
<b>Tabla 6.</b> Consumo de DTT de blancos por tipo de filtro.....	27
<b>Tabla 7.</b> Valores de p para prueba de Shapiro-Wilk por concentración de cada Filtro ..	28
<b>Tabla 9.</b> POm por tipo de filtro.....	29
<b>Tabla 10.</b> Valores de p para prueba de Shapiro-Wilk por tipo de filtro.....	30
<b>Tabla 11.</b> Valores de r obtenido para prueba de correlación de Pearson .....	31
<b>Tabla 12.</b> Valores de POv obtenidos por cada tipo de filtro. ....	34
<b>Tabla 13.</b> Valores de p para prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para valores de POm. ....	35
<b>Tabla 14.</b> Valores de r obtenido bajo la prueba de correlación de Pearson para POv. ...	36
<b>Tabla 15.</b> Valores registrados en literatura para POm y POv en distintos sitios de muestreo y periodos. Fuente: Molina, 2020. ....	51

## Lista de Abreviaturas

<b>PO</b>	Potencial Oxidativo
<b>TE</b>	Teflón
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>GF</b>	Fibra de vidrio
<b>QF</b>	Fibra de cuarzo
<b>DTT</b>	Ditiotreitól
<b>Au</b>	Oro
<b>Fe</b>	Hierro
<b>Ni</b>	Niquel
<b>V</b>	Vanadio
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Zn</b>	Zinc
<b>Al</b>	Aluminio
<b>As</b>	Arsenico
<b>Mn</b>	Manganeso
<b>Sc</b>	Escandio
<b>Ca</b>	Calcio
<b>Ti</b>	Titanio
<b>Si</b>	Silicio
<b>Se</b>	Selenio
<b>Pt</b>	Plata
<b>U</b>	Uranio
<b>Br</b>	Bromo
<b>Pa</b>	Protactinio
<b>Rh</b>	Rodio
<b>Ce</b>	Cerio
<b>TNB</b>	2-nitro-5-tiobenzoato
<b>DTNB</b>	5,5'-ditiobis-(2-ácido nitrobenzólico)
<b>POm</b>	Potencial oxidativo normalizado a la masa
<b>POv</b>	Potencial oxidativo normalizado al volumen

## **Resumen**

El material particulado (MP) tiene distintos efectos negativos para la salud humana, encontrando entre los principales alergias, enfermedades respiratorias, enfermedades cardiovasculares y cáncer. Siendo uno de los métodos por el cual el MP causa problemas de salud el estrés oxidativo. El estrés oxidativo depende de las propiedades de oxidoreducción de los componentes del MP, y ocurre cuando existe un desbalance entre los antioxidantes del cuerpo humano y las especies reactivas de oxígeno (ROS, del inglés Reactive Oxygen Species), situación que está directamente relacionada con potencial oxidativo (PO) cual da una aproximación a la cantidad de ROS que el MP produce o la habilidad de sus componentes de oxidar ciertas moléculas. Este parámetro se puede medir mediante ensayos acelulares, como el ensayo con ditionitrosito (DTT). El DTT es un compuesto que al ser oxidado por componentes del MP (como aldehídos o quinonas), se cicla a sí mismo con un enlace disulfuro. Así, el consumo de DTT en el tiempo, se utiliza como parámetro para medir el PO.

El análisis de PO con el ensayo de DTT es un método que aún no ha sido completamente estandarizado, por lo cual se hay distintos factores que pueden afectar la medición. Uno de los puntos que ha sido poco investigado es el efecto del tipo de filtro utilizado para el muestreo de MP. Previamente, se han comparado filtros de cuarzo y teflón, encontrándose leves diferencias para el ensayo de DTT entre ambos filtros. El filtro de teflón entregó resultados similares al de cuarzo, donde no existieron diferencias significativas entre ambos, aunque se afirmó que el filtro de cuarzo tenía una tendencia a atenuar los

resultados. Así, este seminario de título se ha encargado de analizar el efecto del tipo de filtro utilizado para la medición de PO.

A partir de lo anterior, se plantea que pueden existir diferencias estadísticamente significativas entre las mediciones de PO del MP atmosférico urbano recolectado en filtros de fibra de vidrio, cuarzo, teflón y policarbonato. Es posible seleccionar un tipo de filtro adecuado para efectuar la medición de PO mediante el ensayo con DTT a partir del filtro que presente una mejor respuesta entre los diferentes filtros.

Este seminario, se realizó una campaña de muestreo entre los meses de mayo y julio del año 2022, utilizando un equipo de muestreo super SASS (Spiral Ambient Speciation Sampler). Se muestreó MP ambiental utilizando cuatro tipos de filtros en simultáneo (fibra de vidrio, fibra de cuarzo, policarbonato y teflón). Se realizaron 14 muestreos, con diferentes horas de recolección (24, 40, 48 y 56 horas), obteniendo un total de 56 muestras. Se evaluó el PO a cada muestra con el ensayo de DTT, para luego comparar estadísticamente si existían diferencias significativas entre los distintos tipos de filtro. También, se realizaron pruebas de correlación entre los distintos tipos de filtros para ver como estos se relacionaban entre sí. Finalmente, se determinó qué filtro entre los evaluados sería el más adecuado para utilizar con el ensayo del DTT según parámetros de control y aseguramiento de la calidad analítica.

A partir de los resultados obtenidos se logró concluir que el filtro de policarbonato no es adecuado para muestreos de más de 20 horas para MP<sub>2.5</sub> entre los meses de Mayo y Julio. Esto debido a que estos se saturan, alterando el flujo de muestreo del equipo, que disminuye notoriamente en comparación con los flujos de los demás filtros. Lo que tiene

como consecuencia la dificultad de estimar correctamente la masa del MP muestreado como que el MP recolectado no sea únicamente MP<sub>2.5</sub>. Se demostró que el consumo de DTT varió entre los distintos blancos de filtros, pero esta diferencia no es significativa a la hora de medir el PO. Finalmente, la hipótesis del seminario que guarda relación con las diferencias estadísticamente significativas entre las mediciones de PO en el MP atmosférico urbano efectuadas con los filtros de fibra de vidrio, cuarzo, teflón y policarbonato se descarta, evidenciando que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre estas mediciones a partir de las distintas pruebas estadísticas realizadas a los resultados obtenidos.

## **Abstract**

Particulate matter (PM) has various negative effects on human health, including allergies, respiratory diseases, cardiovascular diseases, and cancer. One of the ways in which PM causes health problems is through oxidative stress. Oxidative stress depends on the redox properties of the components of PM and occurs when there is an imbalance between the antioxidants in the human body and the reactive oxygen species (ROS). This situation is directly related to the oxidative potential (OP), which gives an approximation of the amount of ROS that PM produces or the ability of its components to oxidize certain molecules. This parameter can be measured using cell-free assays such as the dithiothreitol (DTT) assay. DTT is a compound that, when oxidized by PM components such as aldehydes or quinones, cycles itself to form a disulfide bond. Thus, the consumption of DTT over time is used as a parameter to measure the OP.

The analysis of OP with the DTT assay is a method that has not yet been fully standardized, so there are different factors that can affect the measurement. One point that has been little investigated is the effect of the type of filter used for PM sampling. Previously, quartz and Teflon filters have been compared, with slight differences found in the DTT assay between the two filters. The Teflon filter yielded similar results to the quartz filter, where there were no significant differences between them, although it was claimed that the quartz filter tended to attenuate the results. Thus, this title seminar has analyzed the effect of the type of filter used for the measurement of OP.

From the above, it is suggested that there may be statistically significant differences between the OP measurements of urban atmospheric PM collected on fiberglass, quartz, Teflon, and polycarbonate filters. It is possible to select a suitable filter type for performing OP measurement using the DTT assay based on the filter that presents a better response among the different filters.

In this seminar, a sampling campaign was conducted between May and July 2022 using a super SASS (Spiral Ambient Speciation Sampler) sampling equipment. Ambient PM was sampled using four types of filters simultaneously (fiberglass, quartz, polycarbonate, and Teflon). Fourteen samplings were carried out, with different collection times (24, 40, 48, and 56 hours), obtaining a total of 56 samples. The OP was evaluated for each sample using the DTT assay, and then statistically compared to determine if there were significant differences between the different filter types. Correlation tests were also performed between the different filter types to see how they related to each other. Finally, it was

determined which filter among those evaluated would be the most suitable for use with the DTT assay according to analytical quality control and assurance parameters.

Based on the results obtained, it was concluded that the polycarbonate filter is not suitable for samplings of more than 20 hours for PM<sub>2.5</sub> between May and July. This is because they become saturated, altering the sampling flow of the equipment, which decreases noticeably compared to the flows of the other filters. This has the consequence of difficulty in estimating the mass of the sampled PM as well as the collected PM not being solely PM<sub>2.5</sub>. It was demonstrated that DTT consumption varied among different filter blanks, but this difference is not significant when measuring OP. Finally, the seminar hypothesis that there are statistically significant differences between OP measurements in urban atmospheric PM using fiberglass, quartz, Teflon, and polycarbonate filters is discarded, showing that there is no statistically significant difference between these measurements based on the different statistical tests performed on the results obtained.

## **1. INTRODUCCIÓN, HIPOTESIS Y OBJETIVOS.**

### **1.1. Contaminación Atmosférica y el caso de Santiago de Chile.**

El Ministerio del Medio Ambiente define a la contaminación atmosférica como la presencia de contaminantes en la atmósfera, tales como polvo, gases o humo en cantidades y durante periodos de tiempo tales que resultan dañinos para los seres humanos, la vida silvestre y la propiedad. Estos contaminantes pueden ser de origen natural o producidos por el hombre directa o indirectamente. (MMA, 2022).

En Chile, el año 2020 se determinó que cerca de 10,8 millones de habitantes del país viven en zonas que han sido declaradas como latentes o saturadas por material particulado fino (MP<sub>2.5</sub>), siendo una de estas zonas saturadas la región metropolitana de Santiago, con un poco más de 8 millones de habitantes, con una concentración de MP<sub>2.5</sub> levemente superior a 50 ug/m<sup>3</sup> (MMA, 2021).

Siendo la contaminación atmosférica un problema en Chile, para mantener los niveles de concentración de contaminantes por debajo la normativa nacional, existen planes de descontaminación atmosférica (PDA). Estos instrumentos de gestión ambiental definen e implementan medidas y acciones específicas según la zona en que se estén aplicando, debido a la diferencia en la distribución de las fuentes de emisión en cada una.

Actualmente en el país existen 16 PDA activos (MMA, 2022), donde para esta investigación se destaca el de la Región Metropolitana. Entre las medidas aplicadas destacan el control de emisiones asociadas a fuentes móviles, control de emisiones de



fuentes fijas, la regulación de emisiones provenientes del uso de leña, pellet de maderas y otros derivados de la madera, control de emisiones asociadas a las quemas agrícolas, forestales y de residuos en general, control de levantamiento de polvo y generación de áreas verdes, compensación de emisiones, educación ambiental, gestión ambiental local, y la gestión de episodios críticos de contaminación (MMA, 2022). Este plan ha tenido como resultado la disminución en un 45% de las emisiones de material particulado (MP) entre los años 2016 y 2019, además de observar que el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) ya no se encuentran en estado de saturación y de latencia respectivamente (MMA,2020).

## **1.2. Efecto del MP sobre la salud humana.**

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha definido que los potenciales efectos en la salud humana causados por el MP están relacionados principalmente con el tamaño de las partículas, siendo las partículas menores a 10 µm las que pueden causar mayores problemas, debido a la capacidad de penetrar más profundamente en los pulmones, e incluso llegando al torrente sanguíneo (EPA, 2021). Así, la exposición a estas partículas puede causar una muerte prematura en personas con enfermedades cardíacas o pulmonares, ataques al corazón no fatales, latidos irregulares del corazón, asma agravada, disminución de la función pulmonar y aumento de síntomas respiratorios tales como irritación de vías respiratorias, tos o dificultad para respirar (EPA, 2021).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estima que la exposición a la contaminación en el aire causa 7 millones de muertes prematuras (OMS, 2021). Para las Américas en el

año 2016 se pudieron registrar alrededor de 249 mil muertes prematuras atribuibles a la contaminación de aire exterior y alrededor de 83 mil muertes prematuras atribuibles a la contaminación del aire debido al uso de combustibles sólidos en la vivienda (OMS, 2022).

En Chile, el año 2020 el Centro de Ciencia del clima y la Resiliencia (CR)<sup>2</sup> realizó un informe sobre la contaminación atmosférica por MP<sub>2.5</sub> en el centro y sur de Chile, determinando que se hubieran evitado 4590 muertes por causas naturales si concentraciones cumplieran con las recomendaciones de la OMS y evitado 1811 muertes aplicando la normativa nacional (CR2, 2020). Sin embargo, el año 2019 las muertes prematuras por causas cardiopulmonares en mayores de 30 años atribuibles a contaminación promedio anual de MP<sub>2.5</sub> fueron 3640. En relación con la morbilidad, admisiones hospitalarias evitables por causas respiratorias en todo rango etario, si no se hubiera sobrepasado los niveles de exposición MP<sub>2.5</sub> de 24 horas, serían 3007, y siguiendo la normativa nacional, se hubieran evitado 1069 hospitalizaciones. En relación con causas cardiovasculares, con recomendación OMS se hubieran evitado un total de 1379 hospitalizaciones, y con estándar nacional 562. (CR2, 2020).

Sin embargo, si bien el tamaño de las partículas es importante para determinar el impacto que tienen estas sobre la salud humana, puede ser que este subestime el impacto de la composición química del MP y los efectos toxicológicos de sus componentes (Bouwmeester et al., 2011). Por ejemplo, se ha determinado que concentraciones que están por debajo de los niveles de MP<sub>2.5</sub> determinados por la EPA, y la normativa nacional, pueden presentar asociaciones significativas con tasas de mortalidad en poblaciones de riesgo, además de tener impactos en la salud en todos los rangos etarios de la población

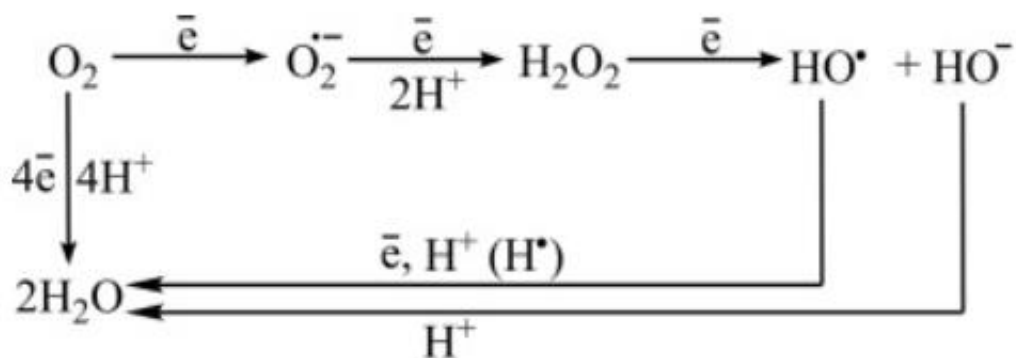
(Shi et al., 2016). En esta misma línea, la exposición a componentes que pueden estar adheridos al MP tales como Cd, Hg, y Pb, están relacionados con un aumento del riesgo de desarrollar cáncer de mamas postmenopáusico (White et al., 2019). Además, sumado a los anteriormente mencionados, elementos como Au, Fe, Ni, V, Cr, Cu, Zn, Al, As, Mn, Sc, Ca, Ti, Si, Se, Pt, U, Br, Pa, Rh, y Ce, entran en el sistema respiratorio al estar adheridos al MP. En la sangre, los metales se unen a proteínas o se ionizan entrando a distintos órganos y células produciendo distintos resultados, entre estos se destaca la interferencia en la síntesis e inhibición de enzimas (Fortoul et al., 2014). Otro mecanismo de acción es que estos metales pueden interactuar con componentes de la célula y pueden acumularse en los lisosomas y dañar las mitocondrias, teniendo como resultado la muerte celular. Finalmente, pueden interactuar con el ADN, teniendo como resultado mutaciones genéticas (Fortoul et al., 2014).

### **1.3. Especies reactivas de oxígeno y estrés oxidativo**

Se han estudiado mecanismos de acción del MP y sus componentes en el cuerpo humano, destacando la vía oxidativa y el estrés oxidativo (EO). Para entender mejor estos puntos, es necesario entender que cuando el oxígeno es consumido por los organismos vivos en condiciones aeróbicas, más del 90% de este es reducido a agua por la citocromo c oxidasa en la cadena de transporte de electrones, además, debido a la acción de la enzima mencionada anteriormente, en este proceso no se liberan especies reactivas de oxígeno (Ott et al., 2007). Del 10% restante, un electrón convierte al oxígeno molecular en el radical anión superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), seguido de la formación de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), cual puede dividirse en radical hidroxilo (HO) y anión hidroxilo ( $HO^-$ ) (Ott et al., 2007).

Finalmente, estas moléculas mediante distintas vías, pueden dar formación a una partícula de agua. Así, las moléculas formadas,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO$  y  $HO^{\cdot}$ , son denominadas especies reactivas de oxígeno, además de estas, se incluyen diversos peróxidos cuales pueden ser de origen lipídico, proteico o de ácidos nucleicos (Lushchak, 2014). En la siguiente figura se puede observar el mecanismo de formación de ROS:

**Figura 1** Mecanismo de formación de ROS a partir de oxígeno molecular en el cuerpo humano. Fuente: Lushchak, 2014..



Los organismos vivos poseen ciertos mecanismos para regular los niveles de ROS, manteniéndolos bajos, encontrando un equilibrio entre producción y eliminación de estos (Lushchack, 2014). Sin embargo, hay circunstancias en que este equilibrio se ve alterado, esto ocurre cuando un mayor nivel de compuestos endógenos y exógenos entran en el proceso anteriormente mencionado. Además, estos compuestos endógenos y exógenos pueden producir una mayor producción de ROS, un agotamiento de reservas de antioxidantes, inactivación de enzimas antioxidantes, disminución en producción de enzimas antioxidantes, antioxidantes de bajo peso molecular, y finalmente, combinaciones de los factores anteriores (Lushchak, 2014). Así, un aumento de la

concentración de las ROS tiene como consecuencia que los sistemas de defensa de los organismos de carácter antioxidantes no puedan responder de manera correcta a la acción de estas partículas, este desequilibrio es lo que se denomina estrés oxidativo

Moléculas de este tipo no solo se forman de manera endógena, la exposición a contaminantes tales como fibras de asbestos, polvo de minerales, ozono, monóxido de carbono, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno, sílice, solventes, toxinas, hipocloritos, dióxido de sulfuro, bifenilos policlorados y plaguicidas también favorece la formación de ROS (Valavanidis et al., 2013).}

Las consecuencias de esta situación se manifiestan como patologías en distintas partes del cuerpo, como puede ser el corazón, sistema nervioso central, articulaciones, tracto gastrointestinal, páncreas, ojos, pulmón, piel, vasos, eritrocitos y otras multiorgánicas, como puede ser el cáncer (Dröge, 2002).

#### **1.4. Potencial Oxidativo y Métodos de medición**

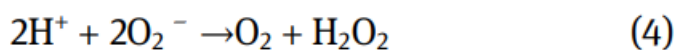
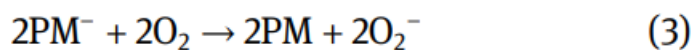
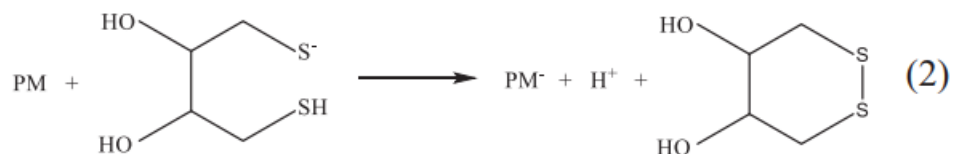
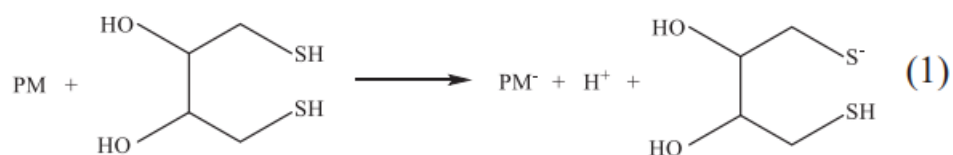
Así, el Potencial Oxidativo (PO) se refiere a la capacidad de las especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) para causar daño celular y contribuir al proceso de envejecimiento y al desarrollo de enfermedades como el cáncer, enfermedades cardiovasculares y neurodegenerativas. El potencial oxidativo también puede estar influenciado por factores externos, como la exposición a toxinas, la alimentación y el estilo de vida, este es uno de los indicadores más relevantes respecto a la toxicidad del MP (Yadav et al., 2019). Para medir el PO del MP se utilizan distintos tipos de ensayos, utilizando métodos libres de células, in vitro o ex vivo (Yadav et al., 2019). Estudios in vitro y libres de células se basan principalmente en el consumo de una molécula o

controlando directamente la formación de ROS en base a las muestras de MP, siendo más baratos y simples que ensayos que requieren utilizar células, cuales además requieren de un control mayor de variables ambientales (Yadav et al., 2019).

Existen distintos tipos de ensayos libres de células, entre los cuales podemos encontrar el ensayo con ditionitrosol (DTT), ácido ascórbico (AA), glutatión (GSH), diclorofluorescina (DCFH) y de resonancia paramagnética electrónica (ESR).

Uno de los métodos que se ha aplicado en investigaciones previas en distintas partes del mundo como China, Corea del Sur, Filipinas, India, Irán, Italia, Francia, Noruega, Dinamarca, Reino Unido entre otros, incluido Chile es el del DTT (Bates et al., 2019). Básicamente, en este método las especies con una alta actividad redox oxidan al DTT, formando una molécula de un anillo de seis miembros con un enlace disulfuro, liberando electrones para formar el ion superóxido, como se puede ver en la figura 2:

**Figura 2** Mecanismo de formación de ROS a partir de oxígeno molecular en el cuerpo humano. Fuente: Lushchak, 2014.



Este método mide el potencial oxidativo del material particulado mediante el consumo de DTT en el tiempo, cual es indicador de la actividad oxidativa de la muestra, en este caso, del MP (Cho et al., 2005). Este ensayo es sensible a compuestos orgánicos, metales o iones inorgánicos (Rao et al., 2020; Piacentini et al., 2019) y se ha relacionado a fuentes como la quema de biomasa y combustión de combustibles fósiles (Rao et al., 2020; Piacentini et al., 2019).

El PO puede ser medido en forma de POM y de POv, uno está en función de la masa de muestreo, y otro del volumen total de muestreo, en unidades de  $\text{pmol DTT min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$  y  $\text{pmol DTT min}^{-1} \text{m}^{-3}$  respectivamente, el POM es una medida que representa a los componentes químicos del PM con potencial redox y que por lo tanto describe

características propias de la partícula, mientras que el PO<sub>v</sub> representa a la concentración atmosférica del PM, representando su valor ambiental (Molina, 2020).

### **1.5. Filtros utilizados en muestreo de MP y su importancia en ensayo de DTT.**

El método de medición del PO con DTT presenta una falta de protocolos estandarizados, lo que hace las comparaciones entre laboratorios sean complejas. Entre las distintas fuentes metodológicas que pueden generar variabilidad de resultados se encuentra el tipo de filtro utilizado en el muestreo del MP, el solvente utilizado, método de extracción de MP, concentración inicial de DTT, tiempos de incubación, uso de reactivos entre otros (Bates et al., 2019, Yang et al., 2014).

Para realizar un muestreo de MP es necesario recolectar la muestra en alguna superficie, función que cumplen los filtros, estos pueden poseer distinta naturaleza y características dependiendo el análisis a realizar. Generalmente se utilizan filtros de teflón (TE), fibra de vidrio (GF), fibra de cuarzo (QF) y policarbonato (PC) (Yang et al., 2014).

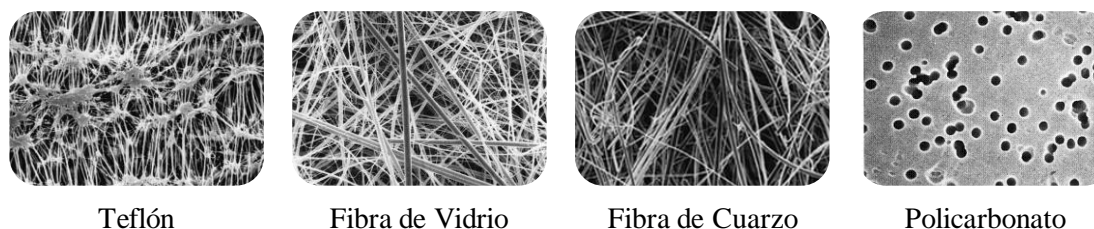
Estudios recientes han evaluado el efecto del material de filtración empleado para coleccionar el MP en los ensayos de medición de potencial oxidativo, donde uno de estos comparó el PO del MP recolectado con filtros de cuarzo y de teflón, encontrando que no existen diferencias estadísticas significativas entre los filtro (Yang, et al., 2014). Además, se han encontrado diferencias en las concentraciones de sulfato, nitrato y amonio comparando filtros de fibra de vidrio (GF), cuarzo (QF) y membranas de celulosa (MC), donde se encontraron los siguientes patrones: MC > QF > GV para NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, GF > QF > MC para



SO<sub>4</sub><sup>-</sup> y GF > MC > QF para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Tian, et al., 2016). Por lo cual, no se puede descartar una influencia de otros tipos de filtro fuera del cuarzo y teflón para la medición de potencial oxidativo.

En términos de la estructura de los filtros, se puede observar que los filtros de fibra de vidrio, cuarzo y teflón presentan una estructura microscópica similar, en forma de red donde quedan depositadas las partículas. El policarbonato se diferencia de los anteriores, siendo una estructura porosa donde se van depositando las partículas, como se puede observar en la figura 3:

**Figura 3.** Estructura microscópica de distintos tipos de filtros (Membrane Solutions, 2022; I.C.T, 2022; FischerSci, 2022).



En el proceso de extracción del material particulado se plantea teóricamente que pueden quedar restos de MP y de sus componentes atrapados entre estas fibras. Lo que impediría que la medición del potencial oxidativo se realice con la totalidad del MP recolectado en el filtro, subestimando este potencial en los resultados.

Además de esto, la naturaleza química de los filtros difiere, donde los filtros de fibra de vidrio, teflón y policarbonato son inertes, pero el filtro de fibra de cuarzo puede contener cantidades variables de Al y Si (Baldorj et al., 2015). Además, se ha evidenciado que este filtro adsorbe pasivamente vapores orgánicos, y cantidades menores de HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> (Baldorj et al., 2015).

En este seminario de título se propone coleccionar el MP ambiental en Santiago de manera simultánea en distintos materiales de recolección (Fibra de vidrio, fibra de cuarzo, teflón y policarbonato), con el fin de evaluar su efecto en el PO medido mediante el ensayo con DTT. Se espera que los resultados sirvan para recomendar el medio de recolección más apropiado para evaluar el PO.

### **1.6. Hipótesis del Seminario**

Existen diferencias estadísticamente significativas entre las mediciones de PO del MP atmosférico urbano recolectado en filtros de fibra de vidrio, cuarzo, teflón y policarbonato. Es posible seleccionar un tipo de filtro adecuado para efectuar la medición de PO mediante el ensayo con DTT a partir de la máxima respuesta obtenida entre los diferentes filtros.

## **1.7. Objetivos**

### **OBJETIVO GENERAL:**

- Evaluar el efecto del tipo de filtro (fibra de vidrio, cuarzo, teflón y policarbonato) en el potencial oxidativo del material particulado atmosférico urbano mediante ensayo con Ditiotreitól.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- Diseñar, preparar y ejecutar campañas de medición simultánea de MP2.5 con los cuatro materiales de filtración en las ciudades de Santiago.
- Cuantificar el potencial oxidativo del material particulado colectado mediante ensayo con Ditiotreitól.
- Evaluar el efecto del tipo de filtro en los ensayos mediante pruebas estadísticas no paramétricas.

## **2. MATERIALES Y METODOS.**

### **2.1. Sitio de Muestreo de MP**

El sitio de muestreo para la recolección de las muestras de  $MP_{2.5}$  estuvo ubicado en la azotea del edificio Milenio de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en el Campus Juan Gómez Millas (JGM) ubicado en la comuna de Ñuñoa, Región Metropolitana, coordenadas  $-33^{\circ}28'07''$ ,  $-70^{\circ}35'45''$ , 570 m sobre el nivel del mar.

### **2.2. Recolección de Muestras**

La recolección de muestras se realizó utilizando un equipo Super SASS (Spiral Ambient Air Sampler) de la marca Met One, cual entre sus características se destaca su capacidad para muestrear  $MP_{2.5}$  con una tasa de muestreo de 6.7 L/min. Además, presenta 8 canales de muestreo, pudiendo utilizarse 4 simultáneamente, permitiendo la recolección simultánea de los tipos de filtros analizados en un mismo tiempo y espacio. El método de muestreo utilizado por el equipo es de ciclón, es decir que el aire es forzado a girar a un flujo determinado, haciendo que el MP que esta por encima de un tamaño en específico (en este caso  $MP_{2.5}$ ), choque contra las paredes del ciclón y son descartadas por el aparato, mientras que las que estan por bajo del tamaño determinado, pasan por el cabezal, siendo recolectadas en los filtros.

Los cabezales del equipo fueron equipados con filtros de Teflón (marca Whatman, 46.2 mm), de fibra de cuarzo (marca Advantec, 47mm), fibra de vidrio (marca Advantec,

47mm), y policarbonato (marca Whatman, 47mm), estos filtros fueron masados por triplicado previo y posterior a cada muestreo. Las muestras se recolectaron en los meses de Mayo, Junio y Julio del año 2022. El periodo de muestreo estuvo caracterizado principalmente por la presencia de periodos de lluvias, fuertes vientos, días soleados y noches frías, con máximas de temperatura no mayores a los 25°C, y temperaturas mínimas entre los -1°C y 5°C. En un inicio en periodos de 56 horas día y 40 horas noche, muestreando 14 horas día y 10 noche. Posteriormente se cambió a una medición continua de 48 horas de muestreo y finalmente 24 horas continuas.

En la siguiente figura se puede observar el equipo SuperSASS ubicado en la azotea del edificio Milenio:

**Figura 4.** Equipo Super SASS en azotea de edificio milenio.

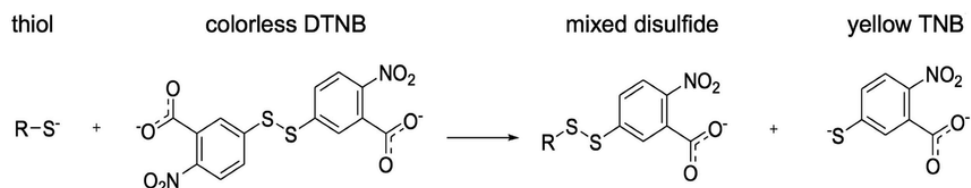


### **2.3. Medición de PO de MP muestreado mediante ensayo con DTT**

Antes del análisis se preparó una solución tampón de fosfato de potasio a pH 7,4 y de concentración 0,1 M ( $K_2HPO_4$  y  $KH_2PO_4$ ) que se utilizó para ajustar el pH durante el proceso. Esta fue previamente tratada con resina Chelex 100 (CAS: 11139-85-8, proveedor SIGMA-ALDRICH) forma sódica para reducir la presencia de metales. La resina fue empaquetada en una columna de vidrio (30 cm x 3 cm de diámetro) y previamente equilibrada a un pH de 8 (eluyendo agua desionizada para bajar el pH original del Chelex de 13 a 8).

Para medir el potencial oxidativo mediante el ensayo con DTT, primero se retira el MP de los filtros mediante sonicación en 45 mL de agua ultrapura por 30 minutos. Luego se filtra el extracto acuoso, usando filtros de jeringa de 0.45  $\mu$ m de politetrafluoroetileno (PTFE). En un vial se añade 1.0 mL de buffer de fosfato, 3.5 mL del extracto de MP filtrado y 0.5 mL de DTT, iniciando la reacción con agitación constante e incubando a 37°C. Cada 5 minutos durante 30 minutos, se toma una alícuota de esta solución y se lleva a un vial que contiene 1 mL de 5,5'-ditiobis-(2-ácido nitrobenzónico) (DTNB) concentración 1 mM. A partir de esto se forma 2-nitro-5-tiobenzoato (TNB) que se puede cuantificar usando un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 412 nm. En la siguiente figura se puede observar la reacción entre el DTT y DTNB para dar formación a TNB:

**Figura 5** Mecanismo de formación de ROS a partir de oxígeno molecular en el cuerpo humano. Fuente: Lushchak, 2014.



La tasa de consumo de DTT ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ ) se calcula utilizando una regresión lineal de la concentración de DTT remanente en el vial de reacción en función del tiempo (Esta es calculada a partir de la absorbancia al medir TNB vs tiempo). Los criterios de validación de la regresión lineal son un  $r^2 > 0,95$  y una concentración final de DTT  $> 50 \mu\text{M}$ . Esto debido a que bajo esta concentración se pierde la linealidad por el cambio de orden de la reacción (Jiang et al., 2019). Los resultados de potencial oxidativo serán expresados en función de la masa de partículas (POm) y del volumen total de muestreo (POv) en unidades de  $\text{pmol DTT min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$  y  $\text{pmol DTT min}^{-1} \text{m}^3$  respectivamente.

El cálculo del valor de PO se realizó en base a la siguiente ecuación (1):

$$PO_{m o v} = \sigma_{PM} \left( \frac{V_m V_e}{V_s} \right) \left( \frac{A_f}{A_p} \right) \left( \frac{1}{m_{PM o Va}} \right) 10^3 \quad (1)$$

Donde  $\sigma_{PM}$  es el consumo de DTT corregido en unidades de  $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ ;  $V_m$  es el volumen de reacción,  $V_s$  volumen de alícuota de extracto de MP en agua, y  $V_e$  el volumen total de extracción, todos en mL;  $A_f$  y  $A_p$  hacen referencia al área total del filtro y al impactada de este en el muestreo, en este caso se utilizó la totalidad del filtro, por lo que el valor será 1;  $m_{PM}$  es la masa obtenida de MP en el filtro a analizar en  $\mu\text{g}$ , y  $V_a$  es el volumen de muestreo de aire en  $\text{m}^3$  (Molina et al., 2020).



Para el control y aseguramiento de la calidad de las mediciones se utilizaron blancos de laboratorio (BLK, usando agua desionizada como muestra, con la que se prepararon soluciones y extractos), blancos de campo (BLF, filtro que sigue el mismo proceso metodológico que las muestras recolectadas, con la diferencia de que se instalan en el equipo de captación por un minuto sin recolectar muestra) y controles positivos (9,10-fenantrenoquinona, PQN). Sumado a lo anterior, todas las mediciones de consumo de DTT del MP recolectado en los filtros, se realizaron por triplicado, aceptando un coeficiente de variación menor al 5% entre las tres medidas.

#### **2.4. Análisis estadístico.**

Una vez realizadas las mediciones del PO en todas las muestras se realizó un análisis estadístico descriptivo de los resultados mediante la utilización del software R, así como pruebas estadísticas para evaluar la normalidad y homocedasticidad de los datos.

Para aceptar o rechazar la hipótesis nula, es necesario evaluar el p-valor obtenido, cual es la probabilidad de obtener, por azar, una diferencia tan grande o mayor de la observada, cumpliéndose que no haya diferencia real en la población de la que proceden las muestras. Así, por convenio suele establecerse que si este valor de probabilidad es menor del 5% (0,05) es lo suficientemente improbable que se deba al azar como para rechazar con una seguridad razonable la  $H_0$  y afirmar que la diferencia es real. Si es mayor del 5%, no tendremos la confianza necesaria como para poder negar que la diferencia observada sea obra del azar. (Molina, 2017).

Entre estas pruebas se encuentran:

- Shapiro-Wilk: Esta prueba se realiza para establecer la normalidad del conjunto de datos a evaluar, con el fin de que las pruebas que se realicen posteriormente sean las adecuadas para la población de datos que se va a analizar. En esta prueba, la  $H_0$  es que las poblaciones son normales, y la  $H_A$  es que no existe una normalidad en las poblaciones de datos analizadas.
- Kruskal-Wallis: Prueba no paramétrica que se realiza para establecer si existen diferencias a nivel estadístico entre dos o más grupos, esta contrasta las diferentes muestras, analiza su distribución y analiza si estos pertenecen a una misma distribución. En esta prueba, la  $H_0$  es que las medianas de las poblaciones son iguales, mientras que  $H_A$  es que existen diferencias entre las medianas de las poblaciones.
- Test ANOVA: Prueba paramétrica que se realiza para establecer si existen diferencias a nivel estadístico entre dos o más grupos, esta contrasta las medias de grupos independientes.
- Prueba de correlación de Pearson: Prueba no paramétrica que se realiza para ver la correlación entre dos variables aleatorias.

### 3. Resultados.

#### 3.1. Masa de MP<sub>2.5</sub> colectada y flujos de muestreo.

Como se mencionó anteriormente, luego de realizar cada muestreo, se masó por triplicado la masa de MP<sub>2.5</sub> obtenida en cada filtro, obteniendo las siguientes masas por muestreo:

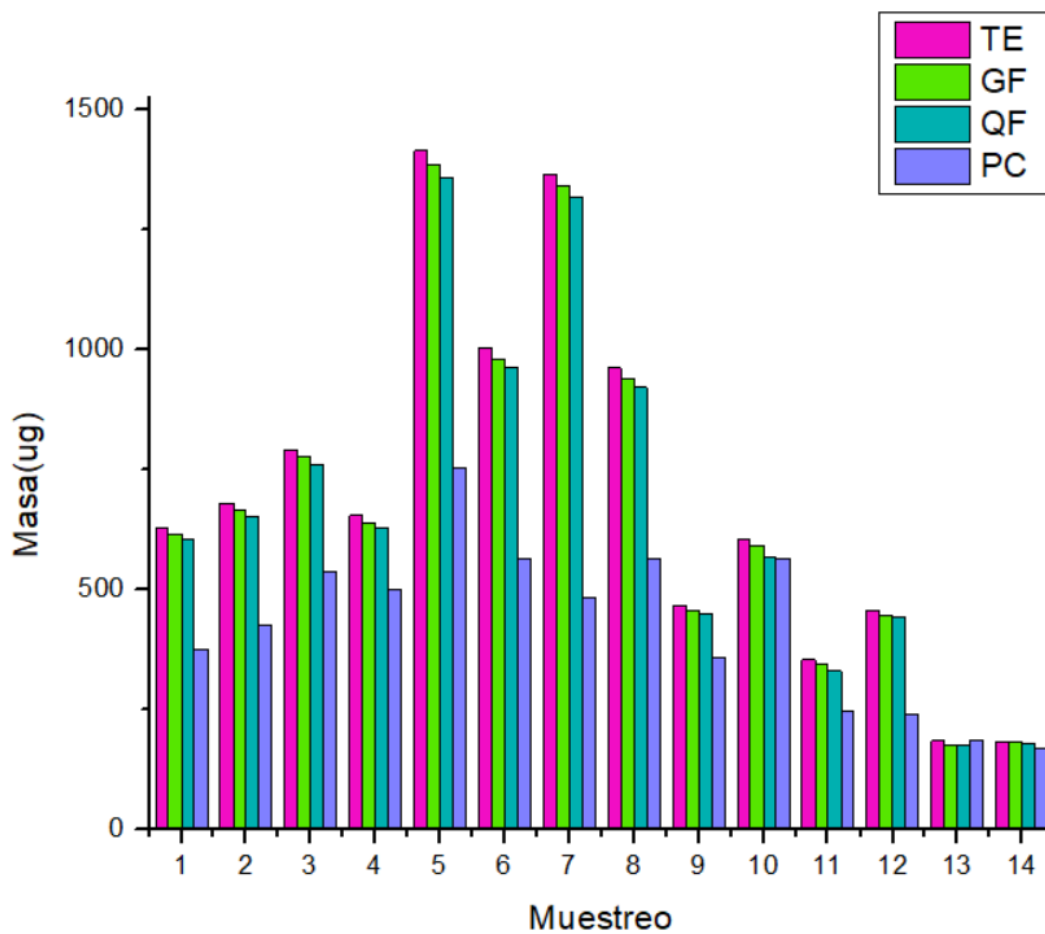
**Tabla 1.** Masa colectada de MP<sub>2.5</sub> por Horas de muestreo

N° de Muestreo	Teflón (ug)	Fibra de Cuarzo (ug)	Fibra de Vidrio (ug)	Policarbonato (ug)	Horas de Muestreo
1	629	603	616	375	40
2	680	652	666	426	56
3	791	759	775	537	56
4	654	627	640	499	40
5	1414	1357	1385	754	56
6	1002	961	981	565	40
7	1365	1319	1340	483	56
8	961	921	940	565	40
9	467	450	456	358	48
10	603	566	592	565	48
11	353	330	345	245	48
12	457	442	446	239	48
13	184	175	176	186	24
14	181	179	181	167	24
<b>Horas de muestreo:</b> 2,3,5,7 y 9 cada 14 horas, 1,4,6, 8 y 10 cada 10 horas, 11 y 12 cada 24 horas, y 13 y 14 solo 24 horas					

Se puede observar que el filtro de teflón fue el que en todas las mediciones realizadas captó mayor masa de MP<sub>2.5</sub>, obteniendo el siguiente orden según masa muestreada TE>GF>QF>PC, demostrando un mejor rendimiento en temas de captación de MP.

Para entender mejor la relación entre los tipos de filtro y la masa muestreada, se puede observar la figura 6:

**Figura 6.** Masa de MP<sub>2.5</sub> muestreada por cada tipo de filtro



La baja masa obtenida por los filtros de PC se puede entender al observar los flujos de cada muestreo, donde el flujo en este tipo de filtro presenta una tendencia a disminuir, teniendo como consecuencia que se muestree una menor cantidad de masa de MP <sup>2.5</sup>.

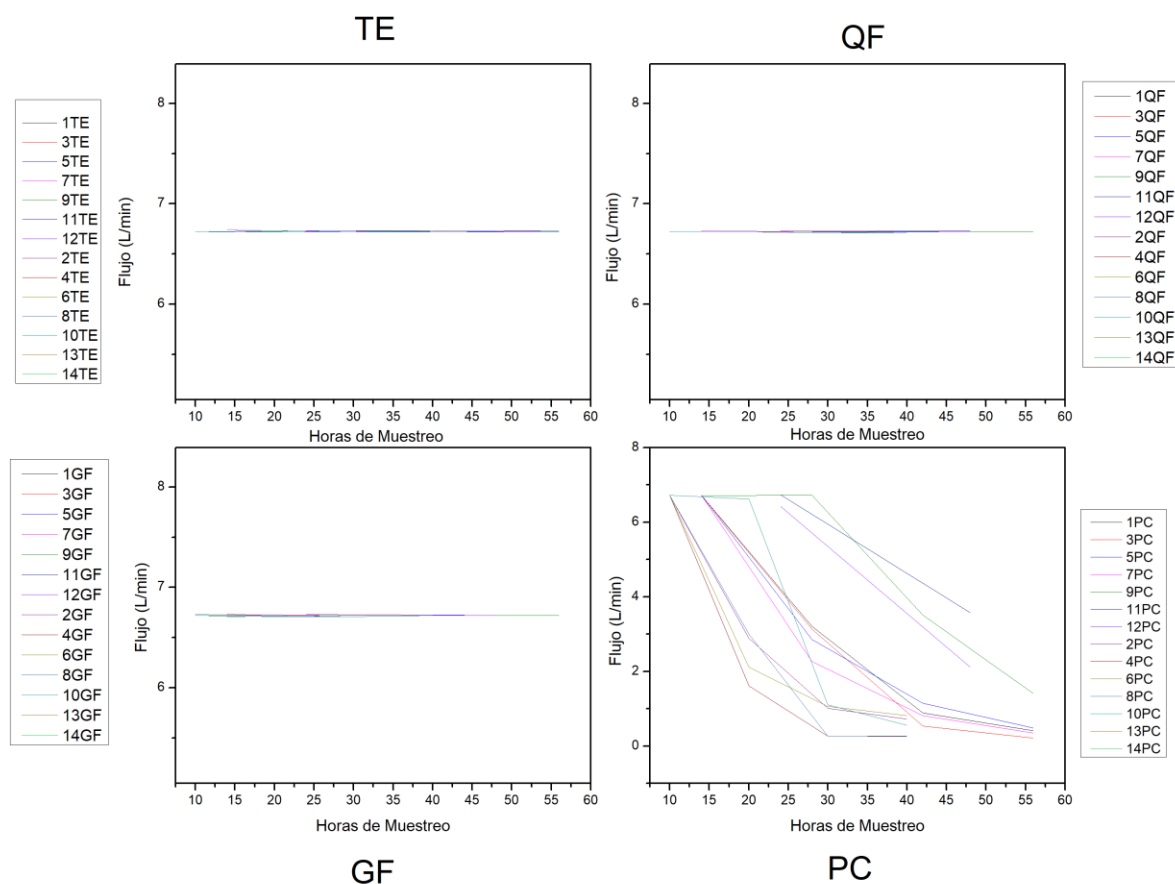
En la siguiente tabla se muestra el flujo de aire por medición y tipo de filtro:

**Tabla 2.** Flujo de aire por muestreo y tipo de filtro.

Muestreo	Tipo de Filtro	Flujo 1	Flujo 2	Flujo 3	Flujo 4	Muestreo	Tipo de Filtro	Flujo 1	Flujo 2	Flujo 3	Flujo 4	
1	TE	6,72	6,72	6,72	6,72	8	TE	6,72	6,73	6,72	6,72	
	QF	6,73	6,72	6,72	6,72		QF	6,72	6,72	6,71	6,72	
	GF	6,72	6,72	6,72	6,72		GF	6,72	6,71	6,71	6,72	
	PC	6,72	3,21	0,89	0,41		PC	6,72	3	0,27	0,26	
2	TE	6,72	6,72	6,72	6,72	9	TE	6,72	6,73	6,72	6,73	
	QF	6,72	6,72	6,72	6,72		QF	6,72	6,72	6,72	6,72	
	GF	6,72	6,72	6,72	6,72		GF	6,71	6,72	6,72	6,72	
	PC	6,72	2,89	1,01	0,72		PC	6,71	6,72	3,51	1,41	
3	TE	6,72	6,72	6,72	6,72	10	TE	6,72	6,72	6,72	6,73	
	QF	6,72	6,72	6,72	6,72		QF	6,72	6,72	6,71	6,71	
	GF	6,72	6,72	6,72	6,72		GF	6,73	6,72	6,71	6,72	
	PC	6,72	3,14	0,53	0,21		PC	6,72	6,62	1,1	0,56	
4	TE	6,72	6,72	6,72	6,72	11	TE	6,73	6,73			
	QF	6,72	6,72	6,72	6,72		QF	6,72	6,73			
	GF	6,72	6,72	6,72	6,72		GF	6,72	6,72			
	PC	6,72	1,61	0,27	0,25		PC	6,73	3,57			
5	TE	6,72	6,72	6,72	6,72	12	TE	6,73	6,73			
	QF	6,72	6,72	6,72	6,72		QF	6,73	6,72			
	GF	6,72	6,72	6,72	6,72		GF	6,73	6,72			
	PC	6,72	2,86	1,15	0,48		PC	6,42	2,11			
6	TE	6,72	6,72	6,72	6,72	13	TE	6,72	<b>Horas de muestreo:</b> 2,3,5,7 y 9 cada 14 horas. 1,4,6, 8 y 10 cada 10 horas 11 y 12 cada 24 horas 13 y 14 solo 24 horas			
	QF	6,72	6,72	6,72	6,72		QF	6,72				
	GF	6,72	6,72	6,72	6,72		GF	6,72				
	PC	6,72	2,11	1,06	0,81		PC	6,02				
7	TE	6,74	6,72	6,73	6,73	14	TE	6,72				
	QF	6,73	6,72	6,72	6,72		QF	6,72				
	GF	6,73	6,72	6,72	6,72		GF	6,72				
	PC	6,72	2,27	0,81	0,35		PC	6,72				

Para comprender mejor la situación de los flujos, se realizó un gráfico de Flujo vs Horas de muestreo por tipo de filtro, obteniendo lo siguiente:

**Figura 7.** Variación del flujo por horas de muestreo.



En promedio el flujo fue de  $6,224 \pm 1,28$  L/min . El filtro de PC mostró una disminución constante de este en el tiempo, llegando a valores entre 0 y 1 L/min mayoritariamente, es decir, un flujo casi 20 veces menor al inicial, esto se puede deber principalmente a la estructura microscópica del filtro, donde este a diferencia de los anteriores, va recolectando al MP en poros, cuales se pueden saturar fácilmente.

### 3.2. Concentración de MP <sub>2.5</sub> según muestreo.

Es importante antes de observar los potenciales oxidativos y analizar el rendimiento de los tipos de filtros, analizar el comportamiento de la concentración de MP muestreada,

esta puede ser uno de los factores que marquen una diferencia en los potenciales oxidativos medidos, y por lo tanto, es importante saber si hay diferencias significativas en estas. El cálculo para obtener esta concentración fue realizado a partir de la masa de MP obtenida sobre el volumen de muestreo entregado por el equipo, obteniendo las siguientes concentraciones por tipo de filtro y muestreo, mientras la masa se puede observar en la tabla 1, el volumen de muestreo se adjunta en la siguiente tabla:

**Tabla 3.** Volúmenes de muestreo por tipo de filtro.

N° de Muestreo	Teflón (L)	Fibra de Cuarzo (L)	Fibra de Vidrio (L)	Policarbonato (L)	Horas de Muestreo
1	14671	14612	14627	7211	40
2	16207	16196	16199	9701	56
3	15120	15105	15119	6206	56
4	14791	14785	14789	8195	40
5	22951	22941	22946	7905	56
6	20671	20661	20662	7326	40
7	22616	22598	22606	7919	56
8	15336	15323	15329	6126	40
9	21800	21778	21774	14635	56
10	16949	16934	19943	9809	40
11	19380	19659	19374	14841	48
12	15608	15601	17733	12213	48
13	19372	19367	19371	12716	24
14	19370	19362	19371	12722	24

Así, se calculó la concentración de MP obtenida, obteniendo los siguientes resultados:

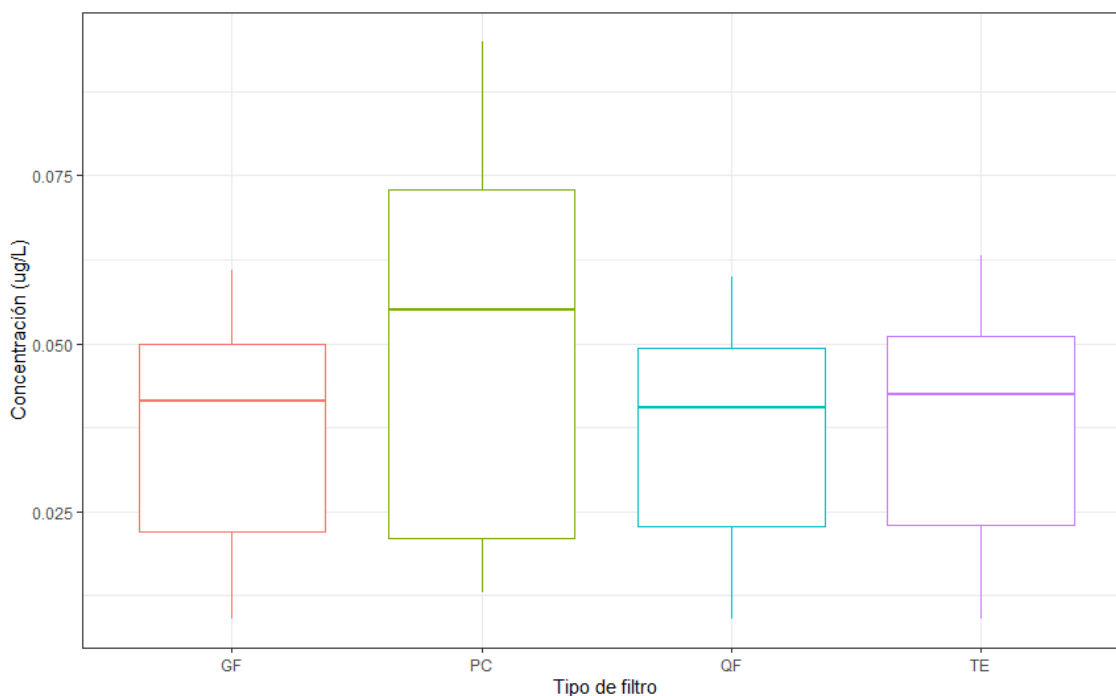
**Tabla 4.** Concentración de MP obtenida por muestreo.

N° de Muestreo	Teflón (ug/L)	Fibra de Cuarzo (ug/L)	Fibra de Vidrio (ug/L)	Policarbonato (ug/L)	Horas de Muestreo
1	0,043	0,041	0,042	0,052	40
2	0,042	0,040	0,041	0,044	56
3	0,052	0,050	0,051	0,087	56
4	0,044	0,042	0,043	0,061	40

5	0,062	0,059	0,060	0,095	56
6	0,048	0,047	0,047	0,077	40
7	0,060	0,058	0,059	0,061	56
8	0,063	0,060	0,061	0,092	40
9	0,021	0,021	0,021	0,024	56
10	0,036	0,033	0,030	0,058	40
11	0,018	0,017	0,018	0,017	48
12	0,029	0,028	0,025	0,020	48
13	0,009	0,009	0,009	0,015	24
14	0,009	0,009	0,009	0,013	24

Como se mencionó anteriormente, las diferencias entre las concentraciones de MP obtenido pueden ser un factor al analizar el PO. Las concentraciones en masa se presentan en el siguiente diagrama de cajas.

**Figura 8.** Diagrama de caja de concentraciones de MP por tipo de filtro.



Se puede observar que la concentración entre los filtros de GF, QF y TE presentan una distribución parecida, mientras que visualmente la concentración de MP en los filtros de



PC es más variada, por lo cual se analizó si los datos seguían una distribución normal según la prueba de Shapiro-Wilk, obteniendo valores de p mayores a 0,05 para todos los filtros.

Por lo tanto, se realizó una prueba ANOVA a los datos, para ver si existían diferencias significativas entre estos, obteniendo un valor de F de 1,45, bajo del F crítico de 2,78, y un valor de p de 0,24, lo cual indica que no existen diferencias estadísticas significativas para los grupos.

### **3.3. Potencial oxidativo (QA).**

Para asegurar la calidad del método se utilizaron blancos de laboratorio (BL) y de PQN como control positivo para evaluar la repetibilidad, en la tabla 5 se presenta el promedio, la desviación estándar (DS) y coeficiente de variación (CV) de valores de BL y PQN medidos en el laboratorio durante la realización de esta investigación. Con los valores medidos de BLK se estimó el límite de detección (LOD) (promedio más tres veces la DS de los BL) y cuantificación del método (LOQ) (promedio de BL más diez DS), Se obtuvo un LOD de  $-0,48 \mu\text{M DTT min}^{-1}$ , y un LOQ de  $0,76 \mu\text{M DTT min}^{-1}$  respectivamente. Por otro lado, se evaluó la reproducibilidad del control positivo (PQN) comparando este valor con los publicados por Molina et al. (2019) y Fang et al., (2019). El consumo promedio de la PQN en estos estudios fue de  $-0,80 \mu\text{M DTT min}^{-1}$  y  $-0,74 \mu\text{M DTT min}^{-1}$  respectivamente, mientras que en este trabajo se obtuvo un valor de  $0,83 \mu\text{M DTT min}^{-1}$ , por lo cual se confirma la reproducibilidad del método.

**Tabla 5.** Consumo de DTT promedio para blancos de laboratorio (BLK) y control positivo (fenantrenoquinona, PQN) durante el periodo de análisis.

Variable	BLK	PQN
<i>N</i>	52	29
Promedio ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ )	-0,36	-1,19
DS ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ )	0,04	0,17
CV (%)	14,56	14,29

### 3.4. Consumo de DTT por tipo de filtro.

Para descartar el efecto matriz de las mediciones de POm y POv, se realizaron mediciones de blancos de filtro (BLF). Se midió el consumo de DTT para ocho filtros de cada tipo, a este consumo obtenido se le restó el valor de los blancos mencionados anteriormente, para analizar si existe un efecto matriz por tipo de filtro, obteniendo los siguientes consumos:

**Tabla 6.** Consumo de DTT de blancos por tipo de filtro.

	TE ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ )	GF ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ )	QF ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ )	PC ( $\mu\text{M DTT min}^{-1}$ )
	0,15	0,18	0,18	0,22
	0,16	0,10	0,21	0,24
	0,15	0,16	0,20	0,18
	0,17	0,11	0,21	0,19
	0,15	0,12	0,15	0,18
	0,17	0,13	0,17	0,21
	0,16	0,12	0,18	0,20
	0,17	0,11	0,19	0,20
<b>Promedio</b>	<b>0,16</b>	<b>0,13</b>	<b>0,18</b>	<b>0,20</b>
<b>DS</b>	<b>0,0087</b>	<b>0,026</b>	<b>0,019</b>	<b>0,019</b>

Para analizar las diferencias, se realizó una prueba de Shapiro-Wilk a los datos de concentración, obteniendo los siguientes valores de p por grupo:

**Tabla 7.** Valores de p para prueba de Shapiro-Wilk por concentración de cada Filtro

<b>Normalidad</b>	<b>TE</b>	<b>QF</b>	<b>GF</b>	<b>PC</b>
<i>Valor p</i>	0.0297	0.1421	0.6215	0.5421

Obteniendo que el filtro de TE no presenta una distribución normal, por lo cual se realizó una prueba de Kruskal-Wallis para observar si existen diferencias estadísticamente significativas en los grupos, obteniendo un valor de p de 9.416e-05, por lo cual se puede afirmar que si existen diferencias estadísticamente significativas, y se afirma que el consumo de DTT en blancos varía según tipo de filtro, obteniendo que este se distribuye de la siguiente forma PC>QF>TE>GF, ante esto, cabe destacar que el filtro QF es conocido por presentar una naturaleza más activa en comparación a los otros filtros que son más inertes según lo demostrado en la introducción.

### 3.5. Resultados POM

Se analizaron los resultados de POM obtenidos para las muestras recolectadas, estos se presentan en la tabla 7:

**Tabla 8.** POM por tipo de filtro.

N° de Muestreo	Teflón (pmol DTT min <sup>-1</sup> µg <sup>-1</sup> )	Fibra de Cuarzo (pmol DTT min <sup>-1</sup> µg <sup>-1</sup> )	Fibra de Vidrio (pmol DTT min <sup>-1</sup> µg <sup>-1</sup> )	Policarbonato (pmol DTT min <sup>-1</sup> µg <sup>-1</sup> )
1	26,21	26,47	32,64	46,72
2	-0,32	-29,14	-7,80	-15,29
3	18,16	17,20	25,17	21,73
4	18,16	16,48	19,05	20,61
5	19,16	17,57	19,93	29,99
6	22,37	21,66	25,97	23,72
7	19,34	16,99	19,22	39,63
8	18,18	19,05	23,18	65,78
9	25,00	23,31	28,68	3,29
10	34,16	29,85	36,41	4,94
11	20,49	15,71	25,87	23,42
12	24,91	24,11	25,37	24,92
13	19,97	16,48	22,07	7,69
14	19,16	12,93	18,73	6,03

Como se puede observar en la tabla 7, el muestreo n°2 no será considerado para el análisis estadístico de la medición del POM ni de POv.

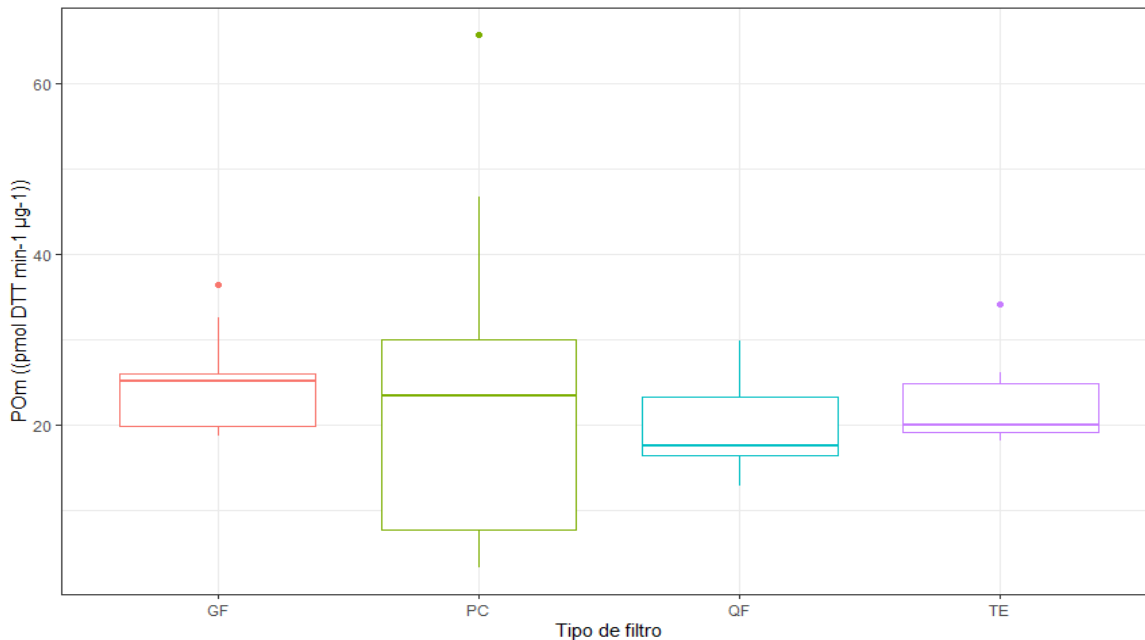
Primero, se analizó la normalidad de los datos obtenidos para ver qué tipo de análisis estadístico es apropiado realizar a los datos, por lo cual se aplicó la prueba de Shapiro-Wilk debido al número de datos a analizar (>50):

**Tabla 9.** Valores de p para prueba de Shapiro-Wilk por tipo de filtro.

Normalidad	TE	QF	GF	PC
<i>Valor p</i>	0.005984	0.2921	0.1936	0.1843

Como se puede observar en la tabla 8, el único filtro que no cumple con el criterio de normalidad ( $p > 0,05$ ) es el de TE, mientras que los demás datos presentan una distribución normal, por lo que para analizar estos datos, es necesario utilizar test de tipo no paramétricos.

Para apreciar mejor la distribución de los POM, se realizó un diagrama de cajas de POM en relación con los tipos de filtro, donde se obtuvo lo siguiente:

**Figura 9.** Diagrama de cajas de tipos de Filtro vs POM

El filtro de PC presenta una distribución más grande en comparación con la distribución que presentan los otros tipos de filtros, cuales presentan una distribución muy parecida.

Para observar si las diferencias observadas por tipo de filtro son significativas, al igual que se hizo con la concentración, se realizó una prueba de Kruskal-Wallis sobre las distintas poblaciones de datos, obteniendo un valor p de 0,15, valor que indica que no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula, por lo cual se puede inferir que las poblaciones de datos no presentan diferencias estadísticas significativas.

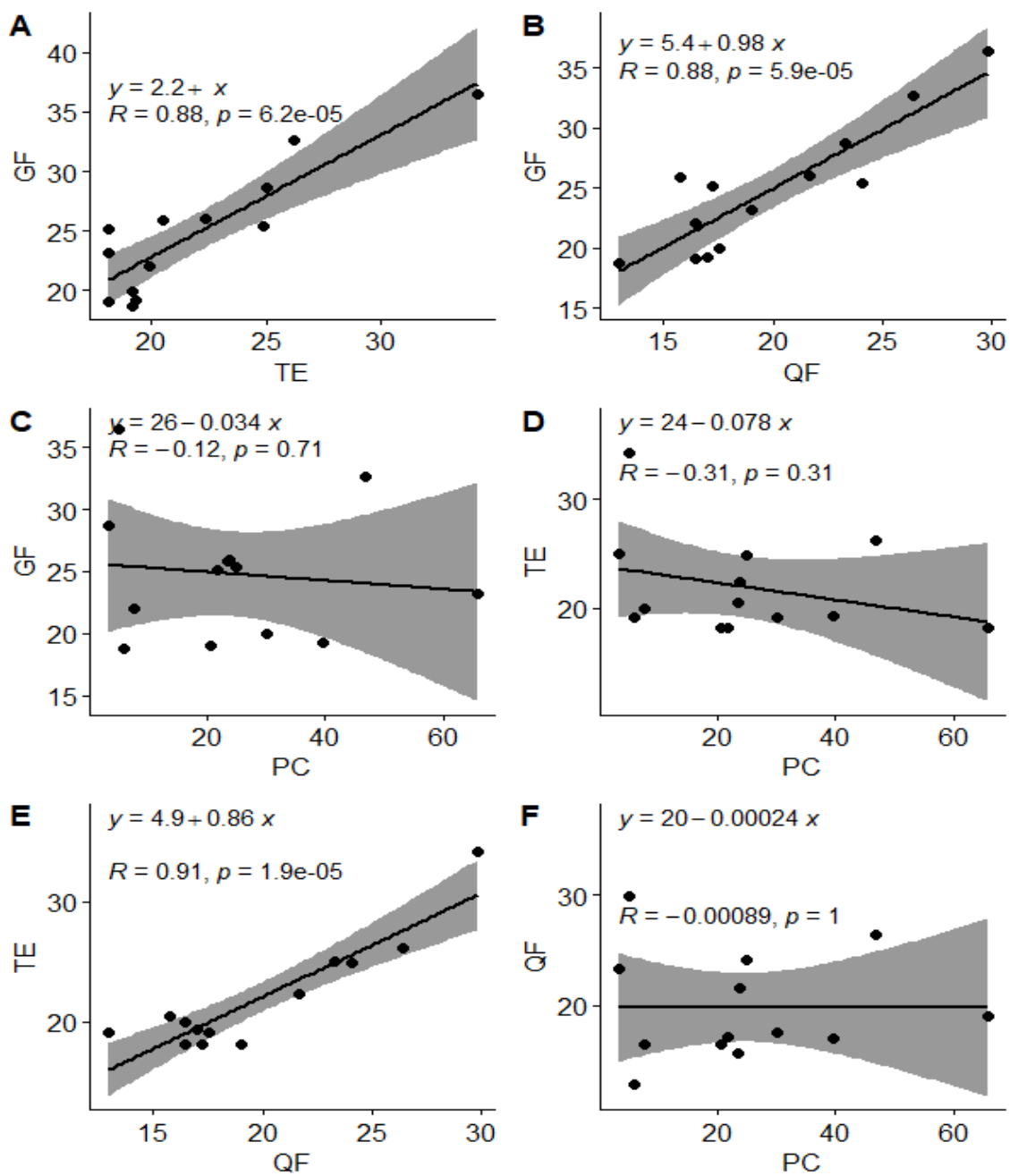
Independiente de lo anterior, de igual manera se realizó una prueba de correlación de Pearson sobre los distintos tipos de filtros.

**Tabla 10.** Valores de r obtenido para prueba de correlación de Pearson

<i>Corr. Pearson</i>	<b>TE</b>	<b>QF</b>	<b>GF</b>	<b>PC</b>
<b>TE</b>	-	0,91	0,88	-0,31
<b>QF</b>	0,88	-	0,88	-0,00089
<b>GF</b>	0,88	0,88	-	-0,12
<b>PC</b>	-0,12	-0,00089	-0,08	-

Adicionalmente, se realizaron gráficos para analizar la correlación entre los POM obtenidos por los distintos tipos de filtros, añadiendo las ecuaciones de las rectas obtenidas donde  $Y=nX + C$ , donde el valor de n será un indicador más sobre la como se relacionan los distintos tipos de filtros, además se añade el valor de correlación de Pearson (r) y el valor p de cada prueba:

**Figura 10.** Gráficos de correlación de valores de POM entre tipos de filtros.



Así, se puede observar que se encuentra un grado alto de correlación entre los filtros de QF, TE y GF, donde los filtros de TE y GF presentan una relación directa con un valor de  $n$  de 1, es decir que la relación entre estos es completamente directa, GF y QF también presentan un nivel de correlación fuerte, y un valor de  $n$  de 0,98, además, se observa que existe una correlación fuerte entre los valores obtenidos por los filtros de TE y QF. Al observar la correlación de los distintos tipos de filtros con el filtro de PC se puede observar que esta es nula e incluso negativa, por lo que este tipo de filtro no sería recomendable para realizar un análisis de POM.



### 3.6. Resultados de POv

Así como se analizaron los valores de POM, también es necesario analizar los valores obtenidos de POv, debido a que como se explicó anteriormente, uno muestra los valores de PO de los materiales contenidos en el MP, mientras que el otro muestra el valor de PO de la muestra de aire en su totalidad.

Al igual que el filtro anterior, se adjuntan los valores de POv obtenidos por los distintos tipos de filtros:

**Tabla 11.** Valores de POv obtenidos por cada tipo de filtro.

N° de Muestreo	TE (pmol DTT min <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )	QF (pmol DTT min <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )	GF (pmol DTT min <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )	PC (pmol DTT min <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )
1	1214,92	1204,77	1495,07	2758,07
2	-12,31	-1132,37	-303,06	-719,78
3	950,30	865,12	1290,81	1881,82
4	802,84	699,68	825,44	1253,97
5	1180,74	1039,84	1203,60	2860,77
6	1084,45	1008,42	1234,21	1829,50
7	1167,75	985,71	1137,74	2416,84
8	1141,28	1148,87	1426,60	3246,56
9	536,14	481,97	601,05	80,53
10	1216,07	678,99	1039,37	284,63
11	840,50	593,47	1038,56	869,94
12	1642,16	1536,86	1438,07	1097,43
13	284,68	447,54	603,97	338,73
14	546,89	81,34	245,75	238,35

Al igual que en el análisis del POM, antes de realizar cualquier tipo de análisis estadístico, es necesario observar la normalidad de los datos obtenidos por tipo de filtro, así, realizando una prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, se obtuvieron los siguientes datos:

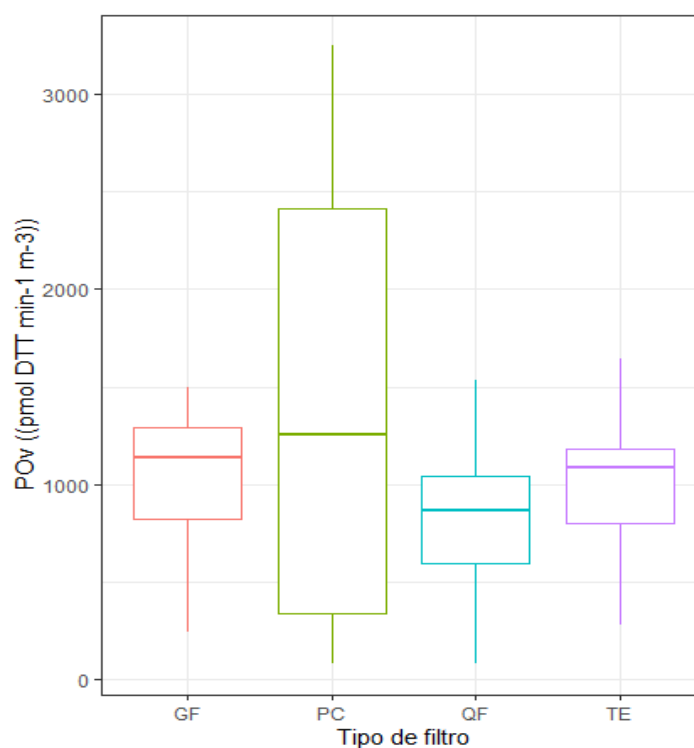
**Tabla 12.** Valores de p para prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para valores de POm.

Normalidad	TE	QF	GF	PC
<i>valor p</i>	0,60	0,99	0,26	0,39

Así, según los valores obtenidos, se puede observar que los filtros cumplen con condición de normalidad de los datos, ya que no se puede rechazar la hipótesis nula.

Para apreciar mejor la distribución de los POv, se realizó un diagrama de cajas de POv en relación con los tipos de filtro, donde se obtuvo lo siguiente:

**Figura 11.** Diagrama de cajas de valores de POv por tipo de filtro.



En relación con el diagrama de cajas, se puede observar que la distribución de los filtros GF, QF y TE es bastante parecida, el filtro de PC se distribuye de forma más amplia, no mostrando una tendencia hacia ciertos valores de POv.

Para analizar si existen diferencias estadísticamente significativas, se realizó una test de ANOVA, analizando las diferencias entre las medias de los grupos, obteniendo un valor de F de 2,28 con un F crítico de 2,79, y, un valor de p de 0,09, valor que ser mayor a 0,05, nos dice que no existen diferencias significativas entre los grupos.

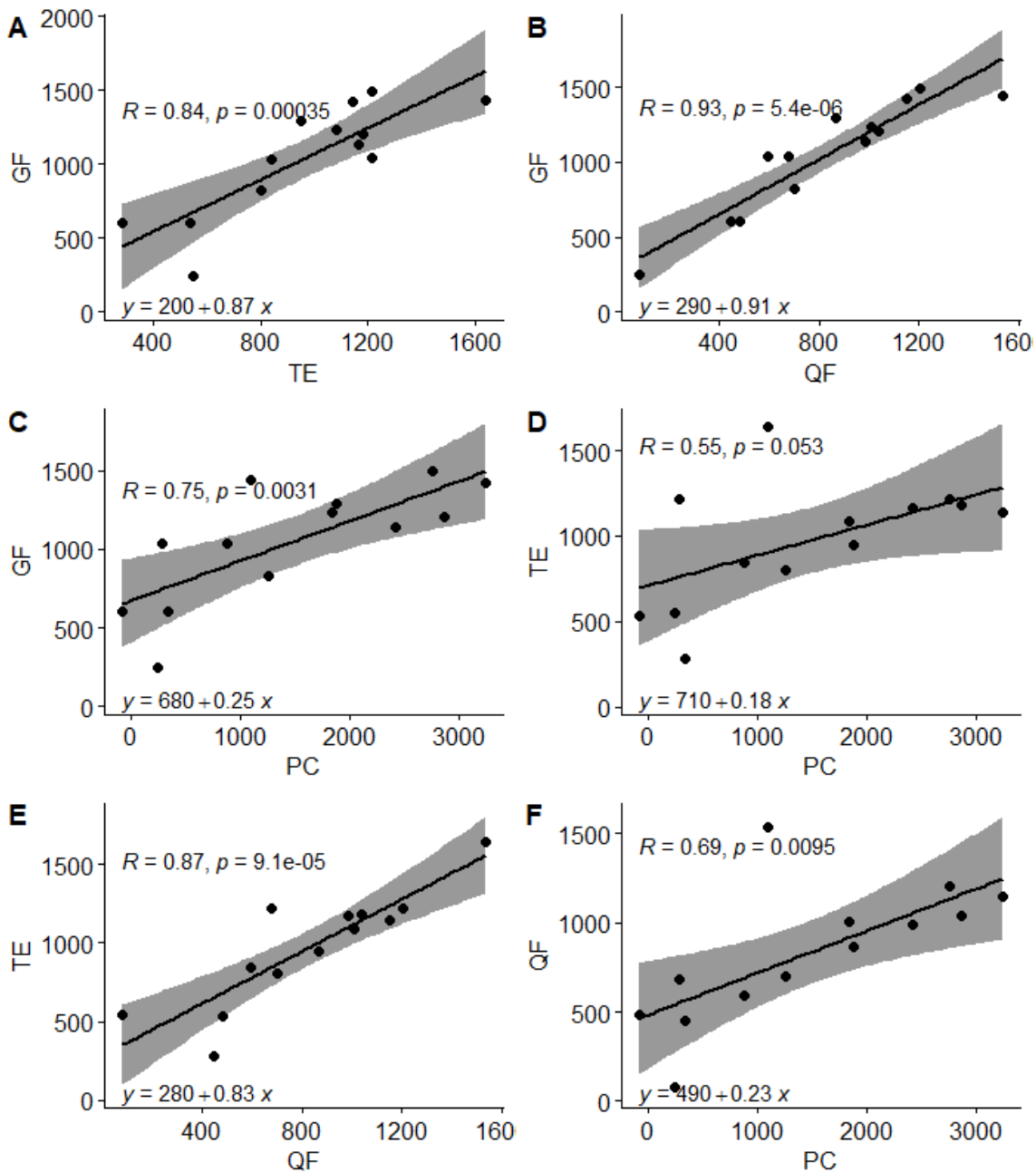
De igual manera, la gran diferencia en la distribución de los valores de PC en relación con los demás filtros amerita realizar pruebas de correlación entre los valores de POv obtenidos, para así determinar si existen diferencias entre los distintos tipos de filtros utilizados. Al igual que con los valores de POM, se realizó una prueba de correlación de Pearson, obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 13.** Valores de r obtenido bajo la prueba de correlación de Pearson para POv.

<i>Corr. Pearson</i>	<b>TE</b>	<b>QF</b>	<b>GF</b>	<b>PC</b>
<b>TE</b>	-	0,87	0,84	0,55
<b>QF</b>	0,87	-	0,93	0,87
<b>GF</b>	0,84	0,93	-	0,75
<b>PC</b>	0,55	0,87	0,55	-

Para analizar mejor la información descrita en la tabla, se realizaron gráficos de filtro vs filtro, adjuntando el valor de la prueba de correlación de Pearson ( $r$ ) y el valor  $p$  de las pruebas, además de incluir la ecuación de las rectas.

**Figura 12.** Gráficos de correlación de valores de POv entre tipos de filtros.



Así, se observa que la correlación más fuerte es la que se observa entre los filtros de GF y QF, obteniendo el valor más alto de la pendiente de la recta, y R de Pearson, fuera de esto, entre los filtros de TE, GF y QF se observan correlaciones fuertes, situación que cambia al analizar la relación que tienen estos filtros con el de PC donde los filtros de PC mostraron una tendencia a tener valores más elevados que los demás, esto se puede explicar debido a los problemas de flujo que hubieron con los filtros, donde el MP muestreado no se afirma que sea únicamente MP<sub>2.5</sub>, por lo cual, pueden haber existido especies que sean más sensibles al método en estos filtros.

## **4. Discusión y Proyecciones**

### **4.1. Masa y Flujos**

La masa obtenida por los distintos tipos de filtros confirma los resultados obtenidos por Perrino et al (2013) en relación con el rendimiento de los filtros de TE y QF, donde se evidencia que no existen diferencias significativas entre ambos filtros. El filtro de fibra de vidrio demostró tener un leve mejor rendimiento que el filtro de fibra de cuarzo en relación con la recolección de masa de MP, es necesario hacer un análisis más detallado de la composición del MP recolectado para analizar posibles factores que puedan explicar este fenómeno, aunque se ha demostrado que el filtro de GF presenta mejor rendimiento de muestreo para la recolección de partículas de rango 0.035–1  $\mu\text{m}$ , donde GF tiene un rendimiento de un 99-99,9%, mientras que QF tiene un rendimiento de 84%-99,9%. (Chow, 2022).

En relación con los flujos observados, el hecho de que el filtro de PC se sature a las 20 horas de muestreo, hace que este filtro no sea adecuado para mediciones de PO, debido a que como se puede observar en la tabla 13 realizada por Molina (2020) incluida en el anexo, todas las mediciones realizadas de PO, tanto para POm como para POv encontradas en la literatura son de 24 horas de muestreo. Sumado a esto, al igual cómo se ha mencionado anteriormente, al disminuir el flujo de muestreo, las partículas que se depositan en el filtro no serán únicamente de MP<sub>2.5</sub>, teniendo como consecuencia una sobredimensión de los valores de PO obtenidos.

#### **4.2. Efecto matriz por tipo de filtro**

Como se pudo observar, el efecto matriz varió en relación con los distintos tipos de filtros, observando que el que presentó un mayor efecto matriz fue el filtro de PC. Comparando los otros tipos de filtros, se destaca al filtro de QF, cual presenta un mayor efecto matriz que el de TE y GF, esto se debe principalmente a las características químicas de este tipo de filtro, cual puede contener Al y Si, además de que algunos cargamentos presentan la presencia de otros tipos de metales, fuera de esto, este filtro puede adsorber vapores orgánicos, además de HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, y SO<sub>2</sub> (Baldorj et al., 2015), factores que podrían alterar la medición de PO, debido a que pueden actuar como agentes oxidantes, y por lo tanto, amplificar los valores obtenidos. Sin embargo, los resultados posteriores nos demuestran que si bien existen diferencias estadísticamente significativas entre el efecto matriz por tipo de filtro, esta no termina siendo significativa a la hora de calcular tanto POm como POv.

### 4.3. POm y POv

Los valores anteriormente analizados de POm y POv muestran tendencias similares en relación con el comportamiento de los filtros y las correlaciones obtenidas, se descarta al filtro de PC de las conclusiones y correlaciones que se puedan realizar debido a que como se mencionó anteriormente, al disminuir el flujo de muestreo no se puede acreditar que solo existan partículas de MP<sub>2.5</sub> en el filtro, existiendo la posibilidad de que hayan otro tipo de partículas de tamaños mayores que puedan interferir con los valores de POm o POv.

Se descarta que existan diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos tanto para POm como para POv para cada tipo de filtro, pero si se observa que existen diferencias entre las correlaciones observadas entre los valores de POv y POm de cada tipo de filtro, observando que en ambas mediciones los filtros de GF, QF y TE están altamente correlacionados. El tema del filtro de PC en relación con los demás filtros y los muestreos puede ser un indicio de que el problema que se observa para el filtro viene más de la mano de los componentes muestreados que de la naturaleza de la parcela de aire, debido a que este filtro no presenta correlaciones con ninguno de los otros filtros para POm, mientras que se correlaciona de manera fuerte con los otros filtros para POv.

Finalmente, cabe destacar que los valores encontrados tanto para POm y POv fueron comparados con valores obtenidos en el mismo laboratorio en mediciones de los años 2018 y 2019 para el mismo tipo de muestra (MP<sub>2.5</sub>) en el sitio JGM, encontrando que los valores obtenidos para este seminario fueron mayores para POm y menores para POv, en tiempos de medición de 24 horas, debido a que se midió en esa escala temporal

anteriormente, mientras que en este seminario se utilizaron variaciones temporales de 24, 40, 48 y 56 horas, siendo el promedio para 24 horas de POM  $18,22 \text{ pmol DTT min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ , valor levemente mayor a los  $15 \pm 4 \text{ pmol DTT min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$  obtenidos en los años anteriores en el mismo periodo de medición, en el caso del POV, se observó que el promedio de 24 horas fue de  $348,40 \text{ pmol DTT min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ , valor incluso menor al obtenido el año 2019, cual fue de  $379 \pm 174 \text{ DTT min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ , por lo cual no se observa una variación notoria en relación al rango de valores obtenidos de POM y POV.

#### **4.4. Proyecciones para la investigación.**

Si bien se ha logrado observar que existen algunas diferencias entre los tipos de filtros ya sea en el muestreo de MP, el efecto matriz de estos o los valores obtenidos de POM y POV, sería interesante poder hacer la misma investigación en ciudades de Chile que presenten una distinta naturaleza del origen del MP, por ejemplo, en ciudades como Coyhaique, ubicada en la región de Aysén, ha sido reconocida en los últimos años como una de las ciudades con peor calidad de aire en Chile. Donde los orígenes de la contaminación por  $\text{MP}_{2.5}$  en esta ciudad están definidos principalmente por las fuentes de energía utilizadas para las actividades diarias de la población, según el Diagnostico de caracterización económica de la región de Aysen elaborado por el gobierno regional de Aysen, donde se determinaron las principales fuentes de energía para distintas actividades, se encontró que para la actividad de cocina, el 34.6% de la población utiliza leña y derivados, el resto utiliza gas. Para calefacción, el 93.8% utiliza leña y derivados, mientras el resto se dividen entre parafina o petróleo y gas, y finalmente, para agua caliente, un 10.9% utiliza leña y derivados, mientras la mayoría utiliza gas. (GORE, 2018).



Sumado a lo anterior, una limitación de esta investigación fue la no realización de muestreos de 12 horas, cuales podrían integrar al filtro de PC, cual mostró un comportamiento en relación con el flujo de muestreo similar a los otros filtros, para así comparar si este filtro puede llegar a tener un mejor rendimiento en la medición del PO en comparación a los otros filtros.

## 5. Conclusiones

- La campaña de medición realizada fue exitosa, logrando medir 14 períodos de diferente duración entre los meses de Mayo y Julio del año 2022, periodos caracterizados por condiciones climáticas variables, donde se encontraron periodos de lluvia, viento y bajas temperaturas, obteniendo un total de 54 filtros con concentraciones de  $MP_{2.5}$  lo suficientemente altas como para poder realizar mediciones de PO.
- Se realizó un control de calidad del análisis en relación con blancos y controles positivos, obteniendo valores que no muestran diferencias con controles de calidad del método realizados en años anteriores, no encontrando variaciones significativas y asegurando la calidad del método. Además, los valores de POM y POv obtenidos fueron comparados con valores obtenidos en años anteriores encontrando que para POM existió un aumento en relación con los promedios de los años 2018 y 2019 de casi  $3 \text{ pmol DTT min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ , y una leve disminución del promedio observado de los valores de POv, ambos no significativos (Menores a 5%).
- Los filtros de PC no son idóneos para mediciones de  $MP_{2.5}$  mediante la utilización del equipo Super SASS que duren más de 20 horas en los meses de Mayo, Junio y Julio, ya que los filtros de PC se saturan y dependiendo de la concentración atmosférica de MP los tiempos de saturación pueden ser incluso menores, disminuyendo el flujo de muestreo y por lo tanto, colectando partículas de mayor tamaño que el diámetro de corte del cabezal de  $MP_{2.5}$ . Este

problema no se evidenció en los otros materiales de filtración estudiados, cuyos muestreos se realizaron sin caída de flujo nominal de muestreo de  $6.7 \text{ L m}^{-1}$ .

- Se descartó un efecto de la concentración previo a la realización de los análisis de PO, demostrando que las concentraciones en masa de  $\text{MP}_{2.5}$  no presentan diferencias estadísticas significativas entre los diferentes filtros utilizados sin caída de flujo, por lo que, cualquier diferencia observada en la medición del PO a través del ensayo con DTT provendrá principalmente de la naturaleza del tipo de filtro utilizado.
- El análisis del consumo de DTT en los filtros blancos mostro que los filtros de PC y QF presentan un efecto matriz más alto que los filtros de TE y GF, siendo el filtro de GF cual presenta un menor efecto matriz de consumo de DTT. Sin embargo, se demostró que aunque exista una diferencia en los efectos matriz de los filtros, este no fue significativo a la hora de realizar las mediciones de  $\text{PO}_m$  y  $\text{PO}_v$ .
- Los análisis estadísticos utilizados de comparación de medias y mediana mostraron que no existen diferencias estadísticas significativas en las mediciones de  $\text{PO}_m$  y  $\text{PO}_v$  para los distintos tipos de filtros, por lo que, desde este punto, se afirma que el efecto de tipo de filtro utilizado no es determinante al realizar análisis de PO.

- Se evidencian fuertes correlaciones entre los valores de P<sub>Om</sub> y P<sub>Ov</sub> obtenidos entre los filtros de GF, QF y TE, por lo cual se plantea que no existiría diferencia al elegir un tipo de filtro para realizar análisis de PO.
- La hipótesis del seminario que guarda relación con las diferencias estadísticamente significativas entre las mediciones de PO en el MP atmosférico urbano efectuadas con los filtros evaluados en este seminario se descarta, evidenciando que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre estas mediciones.

## 6. Bibliografía

- Bates, J. T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R. J., Tolbert, P. E., Abrams, J. Y., Sarnat, S. E., Klein, M., Mulholland, J. A., & Russell, A. G. (2019). Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential : Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects [Review-article]. *Environmental Science & Technology*, 53, 4003–4019.
- Baldorj, B., & Sato, K. (2017). Chemical Characterization of PM<sub>2.5</sub> particles in Ulaanbaatar, Mongolia.
- Bouwmeester, H., Lynch, I., Marvin, H. J. P., Dawson, K. A., Berges, M., Braguer, D., Byrne, H. J., Casey, A., Chambers, G., Clift, M. J. D., Elia, G., Fernandes, T. F., Fjellsbø, L. B., Hatto, P., Juillerat, L., Klein, C., Kreyling, W. G., Nickel, C., Riediker, M., & Stone, V. (2011). Minimal analytical characterization of engineered nanomaterials needed for hazard assessment in biological matrices. *Nanotoxicology*, 5,(1), 1–11. <https://doi.org/10.3109/17435391003775266>
- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., & Froines, J. R.,. (2005). Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environmental Research*, 99,(1), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003>
- Dröge, W. (2002). , Free radicals in the physiological control of cell function, *Physiological reviews*, 82 (1), 47-95.
- EPA, United States Environmental Protection Agency. 2022. Efectos del material particulado (PM) sobre la salud y el medioambiente
- Fortoul, T., Rodríguez-Lara, V., Gonzalez-Villalva, A., Rojas-Lemus, M., Colin-Barenque, L., Bizarro-Nevarés, P., García-Peláez, I., Ustarroz-Cano, M., López-Zepeda, S., Cervantes-Yépez, S., López-Valdez, N., N.Meléndez-García, N., Espinosa-Zurutuza, M., & Cano-Rodríguez, G. C. a. (2015). Health Effects of Metals in Particulate Matter. In (Ed.), *Current Air Quality Issues*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/59749>

- Gallardo, E., Smith, P. (2020). Contaminación atmosférica en Coyhaique: factores condicionantes, características y comportamiento histórico espacial del MP10 y MP2.5
- Gobierno Regional de Aysén. (2018). Diagnóstico de Caracterización Socioeconómica de la Región de Aysén.
- Guo, H., Jin, L., & Huang, S. (2020). Effect of PM characterization on PM oxidative potential by acellular assays: a review. *Reviews on Environmental Health*, 35(4), 461–470. doi:10.1515/reveh-2020-0003
- Huneus, N., Urquiza A., Gayó, E., Osses, M., Arriagada, R., Valdés, M., Álamos, N., Amigo, C., Arrieta, D., Basoa, K., Billi, M., Blanco, G., Boisier, J.P., Calvo, R., Casielles, I., Castro, M., Chahuán, J., Christie, D., Cordero, L., Correa, V., Cortés, J., Fleming, Z., Gajardo, N., Gallardo, L., Gómez, L., Insunza, X., Iriarte, P., Labraña, J., Lambert, F., Muñoz, A., Opazo, M., O’Ryan, R., Osses, A., Plass, M., Rivas, M., Salinas, S., Santander, S., Seguel, R., Smith, P., Tolvett, S (2020). El aire que respiramos: pasado, presente y futuro – Contaminación atmosférica por MP2,5 en el centro y sur de Chile. Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (CR)2, (ANID/FONDAP/15110009), 102 pp. Disponible en [www.cr2.cl/contaminacion/](http://www.cr2.cl/contaminacion/)
- IQAir, Air Visual. (2021). 2020 World Quality Report: Region & City PM2.5 Ranking.
- J.T. Bates, T. Fang, V. Verma, L. Zeng, R.J. Weber, P.E. Tolbert, J.Y. Abrams, S.E. Sarnat, M. Klein, J.A. Mulholland, A.G. Russell. (2019). Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods and relationships with composition, sources, and health effects.
- Lushchak V. I. (2014). Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification. *Chemico-biological interactions*, 224, 164–175. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2014.10.016>
- Mannucci, P. (2013). Airborne pollution and cardiovascular disease: Burden and causes of an epidemic. Rao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Xie, T.; Zhou, S.; Lu, S.; Liu, X.; Lu, H.; Xiao, K.; Wang, W.; Wang, Q. (2020). Oxidative Potential Induced by Ambient Particulate Matters with Acellular Assays: A Review.

- Ministerio del Medio Ambiente. (2018). Establece plan de descontaminación atmosférica para la ciudad de Coyhaique y su zona circundante.
- MMA, Ministerio de Medio Ambiente. (2019). Informe Consolidado De Emisiones y Transferencias De Contaminantes. 2005-2017.
- MMA, Ministerio de Medio Ambiente. 2021. Sexto Reporte del Estado del Medio Ambiente 2021.
- MMA, Ministerio de Medio Ambiente. 2022. Balance histórico PPDA.
- MMA, Ministerio de Medio Ambiente. 2022. Glosario de Términos.
- Molina, C., Andrade, C., Manzano, C. A., Richard Toro, A., Verma, V., & Leiva-Guzmán, M. A. (2020). Dithiothreitol-based oxidative potential for airborne particulate matter: an estimation of the associated uncertainty. *Environmental Science and Pollution Research*, 27,(23), 29672–29680.
- Molina, C., Andrade, C., Manzano, C.A. et al. Dithiothreitol-based oxidative potential for airborne particulate matter: an estimation of the associated uncertainty. *Environ Sci Pollut Res* 27, 29672–29680 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09508-3>
- Molina Arias, M. (2017). ¿Qué significa realmente el valor de p?. *Pediatría Atención Primaria*, 19(76), 377-381.
- Nieri, P., Carpi, S., Fogli, S. et al. Cholinesterase-like organocatalysis by imidazole and imidazole-bearing molecules. *Sci Rep* 7, 45760 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep45760>
- OMS, Organización Mundial de la Salud. (2016). Exposure to ambient air pollution from particulate matter for 2016.
- Ott, M., Gogvadze, V., Orrenius, S. et al. Mitochondria, oxidative stress and cell death. *Apoptosis* 12, 913–922 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10495-007-0756-2>
- Piacentini, D., Falasca, G., Canepari, S., & Massimi, L.,. 2019. Potential of PM-selected components to induce oxidative stress and root system alteration in a plant model organism. *Environment International*, 132, (August), 105094. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105094>
- Rao, L., Zhang, L., Wang, X., Xie, T., Zhou, S., Lu, S., Liu, X., et al. (2020). Oxidative Potential Induced by Ambient Particulate Matters with Acellular Assays: A Review. *Processes*, 8(11), 1410. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/pr8111410>

- Rodríguez-Cotto, R. (2015). Contaminación por material particulado, estrés oxidativo e inflamación.
- Shi, L., Zanobetti, A., Kloog, I., Coull, B. A., Koutrakis, P., Melly, S. J., & Schwartz, J. D., (2016) . Low-concentration PM2.5 and mortality: Estimating acute and chronic effects in a population-based study. *Environmental Health Perspectives*, 124,(1), 46–52. <https://doi.org/10.1289/ehp.1409111>
- Tian, S., Pan, Y., Wang, J., & Wang, Y. (2016). Concurrent measurements of size-segregated particulate sulfate, nitrate and ammonium using quartz fiber filters, glass fiber filters and cellulose membranes. *Atmospheric Environment*, 145, 293-298.
- Tian, S., Pan, Y., Wang, J., Wang, Y. (2016). Concurrent measurements of size-segregated particulate sulfate, nitrate and ammonium using quartz fiber filters, glass fiber filters and cellulose membranes.
- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Fiotakis, K., & Loridas, S. (2013). Pulmonary oxidative stress, inflammation and cancer: respirable particulate matter, fibrous dusts and ozone as major causes of lung carcinogenesis through reactive oxygen species mechanisms. *International journal of environmental research and public health*, 10(9), 3886–3907. <https://doi.org/10.3390/ijerph10093886>
- White, A. J., O'Brien, K. M., Niehoff, N. M., Carroll, R., & Sandler, D. P., (2019). Metallic Air Pollutants and Breast Cancer Risk in a Nationwide Cohort Study. *Epidemiology*, 30,(1), 20–28. <https://doi.org/10.1097/EDE.0000000000000917>
- WHO. (2016). Global Urban Ambient Air Pollution Database. Update.
- WHO. (2021). Las nuevas Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire tienen como objetivo evitar millones de muertes debidas a la contaminación del aire.
- Yadav, S., & Phuleria, H. C. (2020). Oxidative potential of particulate matter: a prospective measure to assess PM toxicity. In *Measurement, analysis and remediation of environmental pollutants* (pp. 333-356). Springer, Singapore.



- Yang, A., Jedynska, A., Hellack, B., Kooter, I., Hoek, G., Brunekreef, B., Kuhlbusch, T. A. J., Cassee, F. R., & Janssen, N. A. H. (2014). Measurement of the oxidative potential of PM2.5 and its constituents: The effect of extraction solvent and filter type. *Atmospheric Environment*, 83(Complete), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.049>

## 7. Anexos.

**Tabla 14.** Valores registrados en literatura para POM y POv en distintos sitios de muestreo y periodos. Fuente: Molina, 2020.

Sitio, País	Sitio	Tiempo de recolección	Periodo de muestreo	Tamaño	POM nmol min <sup>-1</sup> μg <sup>-1</sup> (promedio ± DS (min-max))	POv nmol min <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> (promedio ± DS (min-max))	Estudio
Beijing, China		24 - 48 h	Mayo 2015 a abril 2016	MP <sub>2,5</sub>	0,13 ± 0,10	12,26 ± 6,82	Yu , S. et al., 2019
Xi'an, China		23,5 h	Invierno 2017	MP <sub>2,5</sub>	0,11 (0,08-0,16)	0,64 (0,43-1,10)	Chen et al., 2019
			Primavera 2017		0,13 (0,08-0,21)	0,53 (0,19-0,85)	
			Verano 2017		0,14 (0,10-0,20)	0,50 (0,24-0,80)	
			Otoño 2017		0,11 (0,08-0,15)	0,40 (0,24-0,74)	
			Promedio anual		0,12	0,51	
Hangzhou, China	Urbano	23 y 12 h	Primavera (marzo a abril 2017)	MP <sub>2,5</sub>	0,006 (0,002-0,023)	0,68 (0,22-1,66)	Wang et al., 2019
			Verano (mayo a junio 2017)		0,005 (0,002-0,009)	0,56 (0,18-1,14)	
			Invierno (diciembre 2016 a enero 2017)		0,007 (0,004-0,013)	0,62 (0,11-1,2)	
			Otoño (octubre a noviembre 2017)		0,008 (0,004-0,013)	0,61 (0,19-1,19)	
			Promedio anual		0,006 (0,002-0,022)	0,62 (0,11-1,66)	
	Jinzhou	24 h	Mayo 2015 a abril 2016	MP <sub>2,5</sub>	0,035 ± 0,018	4,4 ± 2,6	et al., 2018
Bohai Sea, China	Tianjin				0,049 ± 0,016	6,8 ± 3,4	
	Yantai				0,030 ± 0,016	4,2 ± 2,7	
Gwangju, Corea del sur	Urbano	-	Octubre 2015 a enero 2017	MP <sub>2,5</sub>	0,037		Borzala et al., 2018
	Tráfico				0,034		
Manila, Filipinas			Enero a octubre 2016		0,040		
Mount Abu, India			Invierno (diciembre a enero)	MP <sub>10</sub>	0,014 ± 0,008	0,76 ± 0,52	Patel & Rastogi, 2018
			Primavera (febrero a abril)		0,014 ± 0,007	1,44 ± 0,48	
			pre monzón (mayo a junio)		0,010 ± 0,007	1,04 ± 0,57	
			Post monzón (octubre a noviembre)		0,023 ± 0,009	1,69 ± 0,80	
			Anual (marzo 2014 a mayo 2015)		0,015 ± 0,009	1,23 ± 0,68	
Tehran, Irán		24 h	Febrero, 2014	MP <sub>2,5</sub>	0,039	9,3	Al et al., 2019
			Abril, 2014		0,036	4,1	
			Mayo, 2014		0,030	4,1	
			Junio, 2014		0,022	2,1	
			Julio, 2014		0,034	7,1	
			Agosto, 2014		0,035	5,8	
			Septiembre, 2014		0,042	6,3	
			Octubre, 2014		0,033	4,1	
			Noviembre, 2014		0,042	9,1	
			Diciembre, 2014		0,004	6	
			Enero, 2015		0,038	9,2	
Italia	Adige, industrial		Febrero a noviembre 2015 y abril a mayo 2016	MP <sub>10</sub>	0,06 ± 0,03	0,61 ± 0,23	Pietrogrande et al., 2018a
	Treno, urbano				0,05 ± 0,03	0,58 ± 0,22	

Bareggio, Italia			Frío (diciembre 2018 a febrero 2019)	MP <sub>2,5</sub>		3,38 ± 0,46	Hakimzadeh et al., 2020
			Cálido (mayo a julio 2019)			0,85 ± 0,10	
Lecce, Italia		24 h	Septiembre a diciembre 2017	MP <sub>10</sub>	0,010 (0,007–0,016)	0,29 (0,15–0,45)	Lionetto et al., 2019
Lecce, Italia	Urbano		Otoño e invierno, 2013 a 2016	MP <sub>10</sub>	0,011 ± 0,007	0,46 ± 0,27	Chirizzi et al., 2017
				MP <sub>2,5</sub>	0,015 ± 0,008	0,40 ± 0,26	
Salento, Italia	Suburbano	24 h	Primavera y Verano (abril a septiembre 2015)	MP <sub>2,5</sub>	0,010 ± 0,001	0,19 ± 0,02	Perrone et al., 2019
			Otoño e invierno (diciembre 2014 a marzo 2015 y octubre 2015)		0,011 ± 0,001	0,29 ± 0,03	
			Primavera y Verano	MP <sub>10</sub>	0,008 ± 0,001	0,22 ± 0,2	
			Otoño e invierno		0,007 ± 0,001	0,24 ± 0,04	
Salento, Italia	Suburbano	24 h	Diciembre 2014 a octubre 2015	MP <sub>10</sub>	0,008 ± 0,004	0,24 ± 0,12 (0,02–0,53)	Pietrogrande et al., 2018b
			Primavera y Verano		0,008 ± 0,004	0,22 ± 0,09	
			Otoño e invierno		0,007 ± 0,003	0,26 ± 0,15	
Sarno, Italia		24 h	Enero a marzo 2018	MP <sub>2,5</sub>	0,012 ± 0,008	0,19 ± 0,10	Cesari et al., 2019
Chamonix, Francia	Urbano, alpino	24 h	Noviembre 2013 a octubre 2014	MP <sub>10</sub>		2,32 ± 0,86	Calas et al., 2019
Grenoble, Francia	Urbano, alpino		Noviembre 2013 a octubre 2014			2,23 ± 0,80	
Marnaz, Francia	Urbano, alpino		Noviembre 2013 a octubre 2014			1,8 ± 0,68	
Nice, Francia	Urbano, mediterráneo		Junio 2014 a mayo 2015			2,23 ± 0,35	
Passy, Francia	Urbano, alpino		Noviembre 2013 a octubre 2014			4,43 ± 2,10	
Port de Bouc, Francia	Urbano, mediterráneo		Junio 2014 a mayo 2015			1,75 ± 0,21	
Talence, Francia	Urbano, oceánico		Junio 2014 a mayo 2015			1,85 ± 0,52	
Oslo, Noruega				MP <sub>2,5</sub>		0,13 (0,06–0,25)	Jedynska et al., 2017
Helsinki/Turku, Finlandia						0,15 (0,09–0,43)	
Copenhague, Dinamarca						0,21 (0,08–0,31)	
London/Oxford, Reino Unido						0,14 (0,08–0,19)	
Países Bajos						0,20 (0,13–0,29)	
Munich/Augsburg, Alemania						0,20 (0,00–0,45)	
París, Francia						0,23 (0,1–0,36)	
Cataluña, España						0,23 (0,07–0,69)	
Roma, Italia						0,23 (0,11–0,34)	
Atenas, Grecia						0,28 (0,17–0,43)	
Thissio, Atenas, Grecia	Urbano	24 h	Julio 2016 a julio 2017	MP <sub>2,5</sub>	0,028 ± 0,014 (0,006–0,106)	0,33 ± 0,20 (0,02–1,16)	Paraskevopoulou et al., 2019
			Medio año			0,10 ± 0,09 (0,01–0,52)	
Atlanta, EE. UU.	Urbano	24h	Enero a diciembre 2017	MP <sub>2,5</sub>	0,024 ± 0,008	0,22 ± 0,07	Gao et al., 2020
Atlanta, EE. UU.	Mixto, industrial y urbano	23 h	Junio 2012 a abril 2013	MP <sub>2,5</sub>		0,32	Abrams et al., 2017
Norte de Ecuador	Industrial	24 h	Enero 2015 a diciembre 2016	MP <sub>10</sub>		1,63–1,83	Barraza et al., 2020
Honduras		24 h	Marzo a abril 2015	MP <sub>2,5</sub>		9,38 (0,460–31,8)	Berg et al., 2020