



Centro Mario Molina • Chile

Monitoreo y Caracterización química del Material Particulado en la Región Metropolitana

Informe Final

Centro Mario Molina Chile

19/12/2011

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN EJECUTIVO

PRESENTACIÓN	5
1 INTRODUCCIÓN	6
1.1 <i>Antecedentes</i>	6
1.2 <i>Objetivo del estudio</i>	8
2 ACTIVIDADES REALIZADAS EN EL ESTUDIO	9
3 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MP FINO DE LAS PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN Y LA RESPONSABILIDAD DE ESTAS FUENTES EN LA FORMACIÓN DE AEROSOLES.	10
3.1 <i>Distribución espacial de gases precursores de MP_{2,5}</i>	10
3.2 <i>Concentración de MP_{2,5}</i>	11
3.3 <i>Caracterización de Aerosoles Secundarios</i>	12
4 CONCLUSIONES	17

INFORME FINAL

PRESENTACIÓN	19
5 INTRODUCCIÓN	20
5.1 <i>Antecedentes</i>	20
5.2 <i>Química de los principales componentes del MP_{2,5}</i>	21
5.3 <i>Caracterización Química de MP_{2,5} en la RM</i>	24
5.4 <i>Tendencias del Material Particulado</i>	24
5.5 <i>Carbono Fósil y Carbono no fósil o Moderno</i>	27
5.6 <i>Impactos Asociados a la Salud</i>	29
5.7 <i>Objetivo del estudio</i>	30
6 ACTIVIDADES REALIZADAS EN EL ESTUDIO	32
6.1 <i>Elección de los sitios de monitoreo</i>	32
6.2 <i>Selección del Equipamiento utilizado</i>	36
6.2.1 <i>Medición on-line equipo ACSM (medición de compuestos no refractarios de MP)</i>	36
6.2.2 <i>Medición on-line equipos Sunset y Aethalometer</i>	37

6.2.3	Mediciones en filtros para análisis químicos	37
6.2.4	Monitoreo de gases precursores por difusión	37
7	EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MP FINO DE LAS PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN Y LA RESPONSABILIDAD DE ESTAS FUENTES EN LA FORMACIÓN DE AEROSOLES.....	39
7.1	<i>Distribución espacial de gases precursores de MP_{2.5}</i>	39
7.2	<i>Concentración de MP_{2.5}</i>	42
7.3	<i>Caracterización de Aerosoles Secundarios</i>	47
7.3.1	Resultados continuos ACSM.....	47
7.3.2	Comparación con Resultados discretos Filterpack	57
8	CONCLUSIONES	61
9	REFERENCIAS	63
	ANEXO I: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN	65
	ANEXO II: DESCRIPCIÓN DEL INSTRUMENTAL	71
	<i>Filter Pack</i>	71
	<i>Aerosol Chemical Spectrometer Monitor (ACSM)</i>	73
	<i>Muestreadores Pasivos</i>	78

RESUMEN EJECUTIVO

PRESENTACIÓN

Se entrega a continuación el Resumen Ejecutivo correspondiente al proyecto “Monitoreo y Caracterización Química del Material Particulado en la Región Metropolitana”, licitación demandada por el Ministerio del Medio Ambiente.

Este informe se encuentra en formato digital e impreso. Solo en formato digital se entregan las bases de datos utilizada para la ejecución del proyecto.

El proyecto contempla la internación de instrumental altamente especializado en el monitoreo de caracterización química de $MP_{2,5}$.

Este proyecto formará parte de un primer diagnóstico para el desarrollo de este tipo de mediciones en la RM, información esencial para el mayor conocimiento sobre los procesos de formación de aerosoles secundarios y un nuevo diseño de campañas de monitoreo que tengan como objetivo entregar a la autoridad la información necesaria para encontrar medidas apropiadas para la disminución del $MP_{2,5}$ en la Región Metropolitana.

El desarrollo de este proyecto considera la colaboración de expertos y profesionales del Instituto Meteorológico Finlandés (FMI) y el Instituto Sueco de Investigación Medioambiental (IVL).

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Santiago se encuentra declarado saturado por material particulado respirable MP_{10}^1 (D.S. N° 131/96), lo que dio origen a la promulgación del Plan de Prevención y Descontaminación (PPDA, D.S. N° 16/98) cuya última actualización se realizó el D.S. el D.S 66/2009.

Nuevos desafíos vendrán con la entrada en vigencia de la Norma de Material Particulado Fino ($MP_{2,5}$) a partir del 2012 (D.S N° 12/2001). Si bien, solo a contar de tal fecha se enmarcan bases legales para el control de este contaminante, gran parte de las medidas implementadas en los planes de descontaminación nombrados en el párrafo anterior se enfocaron precisamente en el control de la fracción fina del MP, entre las que destacan la desulfuración de los combustibles, mejora tecnológica del transporte público y privado, control de emisiones de la quema de biomasa, entre otras. Gracias a ello, el $MP_{2,5}$ registró en el año 2006 una reducción de un 25% respecto a 1997.

No obstante, durante los últimos 4 años se constata un estancamiento de las concentraciones, las que superan los niveles nacionales y aún más ampliamente las normas de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

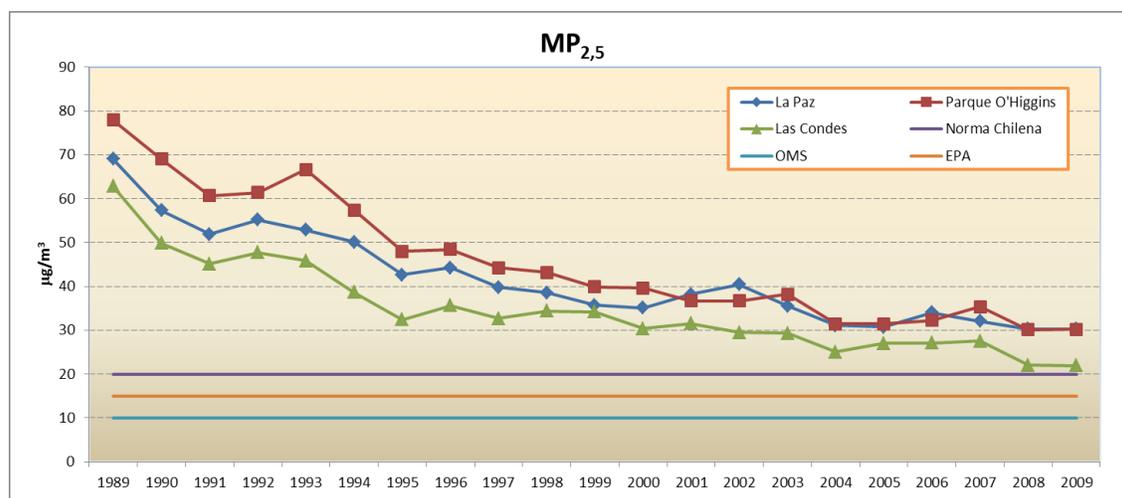


Figura 1: Promedios concentración de registrados en la estación de monitoreo de calidad del aire del Parque O'Higgins. Elaboración propia Centro Mario Molina Chile.

Se ha encontrado que la composición de las partículas varía en función de su tamaño. Mientras las partículas mayores son afectadas en alrededor de un orden de magnitud más por resuspensión de polvo (Moreno, et al., 2010) —y consecuentemente, por sus elementos y especies asociados—, las partículas más pequeñas presentan concentraciones máximas de elementos y especies trazadores de fuentes relacionadas con combustión, en forma directa y secundaria, como resultado de condensaciones desde fase gaseosa, y otros procesos.

Dada la complejidad y naturaleza secundaria del $MP_{2,5}$, metodologías e instrumental altamente especializado deberá estar disponible para el entendimiento de su química en la atmósfera. Ello deberá considerar la capacidad de medir al menos propiedades químicas, físicas y morfológicas del $MP_{2,5}$.

1 $MP_{2,5}$ y MP_{10} denotan partículas sólidas, con diferentes grados de humedad, suspendidas en el aire. El diámetro aerodinámico máximo de dichas partículas está dado por el respectivo subíndice, medido en micrones ($1 \mu = 10^{-6} m$). Nótese que el $MP_{2,5}$ forma parte del MP_{10} .

Entre los principales componentes que usualmente se estudian en el $MP_{2.5}$, se encuentra el carbono orgánico (OC), el carbono elemental (EC) y los componentes inorgánicos (nitrato, sulfato y cloruro de amonio). Una significativa proporción del $MP_{2.5}$ es de naturaleza secundaria, y los procesos atmosféricos involucrados en la generación y transformación química llegan a ser extremadamente complejos. En la Figura 8 se entrega un esquema resumido relacionado con los principales procesos y fuentes emisoras que terminan modelando la composición química del MP atmosférico.

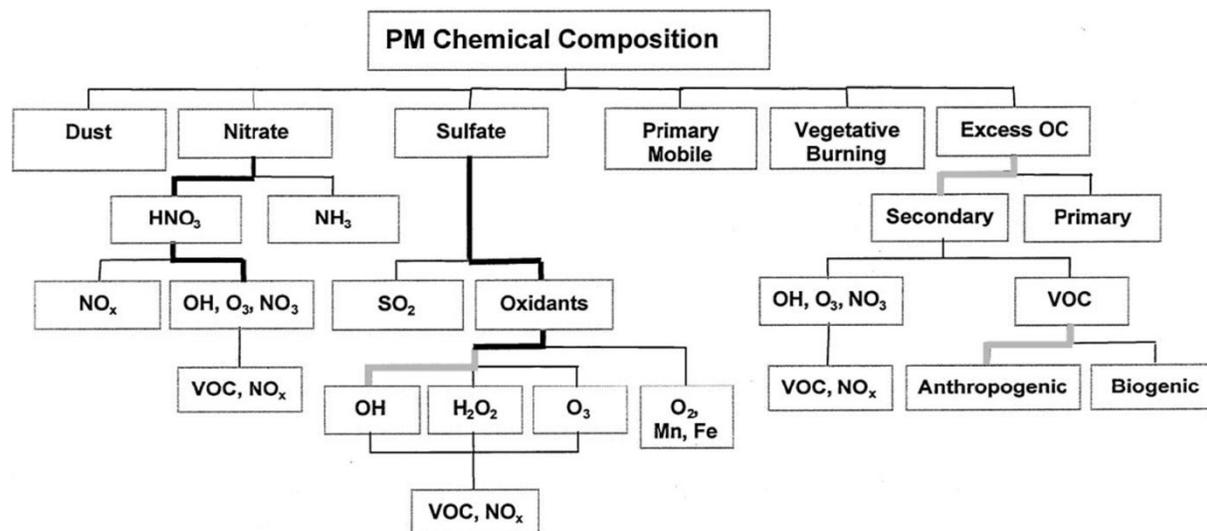


Figura 2: Precursores del $MP_{2.5}$.

Se conoce con relativa certeza que los componentes orgánicos aportan a una fracción importante del MP fino. La información disponible para la RM se ha basado en monitoreo de campañas pilotos de corta duración, y se encuentra que durante invierno en promedio un 39% corresponde al Carbono Orgánico (OC), y un 11 % de Carbono Elemental (EC) u hollín (CONAMA, 2008). Otro 50% se atribuye a componentes inorgánicos, en principalmente sulfato (8%), nitrato (17%), amonio (17%) y cloruro (4%).

El OC está compuesto por cientos o quizás miles de especies orgánicas diferentes, por lo que el detalle sobre su composición, transformación atmosférica y mecanismos de remoción no son conocidos con certeza. El hollín por su parte, es importante debido a que actúa como centro de adsorción/absorción y/o condensación para otras especies atmosféricas (orgánicas e inorgánicas).

A diferencia de la fracción orgánica del MP, la formación de componentes inorgánicos (principalmente sulfato y nitrato) se encuentra mejor estudiada (Seinfeld, et al., 2006).

Importantes cambios ha experimentado la Región Metropolitana durante los 10 últimos años. Se observa un crecimiento acelerado del parque vehicular privado especialmente durante los últimos cinco años (especialmente motocicletas y automóviles).

Un segundo hito importante en fue la reforma del transporte público Transantiago que comenzó a fines del año 2005 implicó en modificaciones importantes en el número y tecnología de los buses, lo que consistió en el progresivo retiro de buses Euro I y Euro II por nuevos vehículos de tecnología Euro III. Para los próximos años se espera la introducción de tecnología de EURO III con filtros.

Con respecto a la matriz energética, se observa un crecimiento importante de las ventas de petróleos, gasolina, kerosene y diesel a contar de inicios del 2007. Una situación opuesta experimentó el Gas Natural, cuya mayor depresión se observó entre enero 2008 y julio 2009. La razón más directa entre el crecimiento del petróleo combustible y el descenso en el gas natural estuvo en las restricciones de suministro desde Argentina. Por último la evolución del gas licuado de petróleo indica una clara estacionalidad, con mayores ventas durante los meses de invierno. Este comportamiento se debe a que este tipo de combustible es esencialmente de uso residencial.

Una de las medidas más importantes de la actualización del PPDA RM 2003 consistió en la desulfuración del combustible para la RM (hasta un nivel actual de 50 ppm), y el retiro del plomo en las gasolinas. Hoy en día en la RM se expande combustible limpio de estándar internacional.

Mediciones de radiocarbono han sido utilizadas ampliamente para construir contribuciones por fuentes de aerosol de carbono. Los resultados encontrados indican que en los sectores rurales, parte importante es de origen nuevo (quema de biomasa o leña). En el sector urbano el transporte influencia mayormente el alto porcentaje de carbono fósil.

1.2 OBJETIVO DEL ESTUDIO

El objetivo general de este proyecto consiste en realizar un monitoreo para material particulado, aerosoles inorgánicos y orgánicos para determinar los factores que influyen en la formación del $MP_{2.5}$ y determinar la composición química del material particulado fino en la Región Metropolitana, de manera de apoyar el seguimiento de la evolución de la calidad del aire por material particulado fino y evaluar los impactos de la implementación del PPDA.

2 ACTIVIDADES REALIZADAS EN EL ESTUDIO

USACH y Peñaflores (Figura 3) fueron dos sitios escogidos para la ejecución del estudio, los que han sido catalogados como de nivel Background Urbano y sitio Rural respectivamente. La categorización “Background” se utiliza nivel internacional, y se refiere a un sitio de monitoreo capaz de representar las “condiciones de fondo”. Un sitio que cumple con los criterios Background se permite evaluar la suma del impacto o el aporte sinérgico de las diferentes fuentes emisoras de un área determinada.

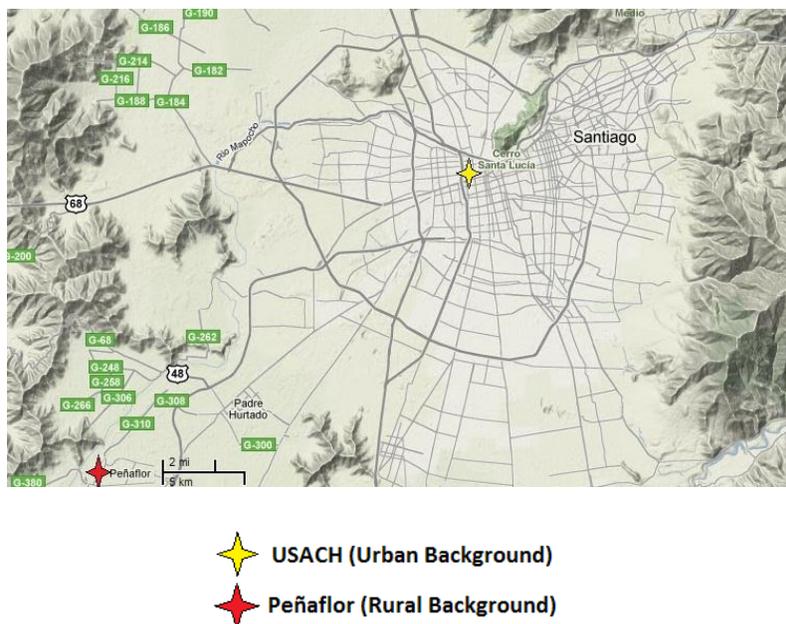


Figura 3: Sitios de monitoreo.

La campaña de monitoreo implicó la ejecución de mediciones con equipamiento discreto, continuo y pasivo para la determinación de concentración de componentes inorgánicos del $MP_{2.5}$. La Tabla 1 resume el equipamiento utilizado.

Tabla 1: Equipamiento utilizado, campaña de monitoreo invierno 2011, Región Metropolitana.

EQUIPO	PARÁMETROS	PRINCIPIO
Filterpack	Gases NH_3 , SO_2 y HNO_3 Particulado NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} .	Colección de MP en filtros, para análisis químicos en el IVL.
ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)	Particulado NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , y aerosoles orgánicos.	Análisis in-situ de MP ultrafino mediante espectrometría de masas.
Tubos pasivos	Gases NH_3 , SO_2 , NO_x .	Muestreo por difusión. Análisis químicos en el IVL.
SUNSET*	Carbono Orgánico (OC) y	Colección de $MP_{2.5}$ en

	Carbono Elemental (EC)	filtros para la diferenciación térmica entre OC y EC.
Aethalometer*	BC (Black Carbon)	Absorción de radiación IR.

La campaña de monitoreo se realizó entre el 15 de agosto hasta el 30 de septiembre del año 2011. Los períodos de medición en cada sitio se describen en la sección siguiente.

3 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MP FINO DE LAS PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN Y LA RESPONSABILIDAD DE ESTAS FUENTES EN LA FORMACIÓN DE AEROSOL.

3.1 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE GASES PRECURSORES DE MP_{2.5}

En la Tabla 2 se entregan las concentraciones puntuales medidas por los muestreadores pasivos. Las concentraciones de SO₂ variaron entre 0.7 µg/m³ (Lo Barnechea) a 1.96 µg/m³ (Santa Rosa) con un promedio de 1.12. Los niveles de NH₃ variaron entre 7.5 µg/m³ (Lo Barnechea) y 21.5 µg/m³ (Huechuraba), con un promedio de 14.61 µg/m³. Finalmente el NO y el NO₂ presentan similar distribución, con mayores concentraciones en Las Condes y menores en Peñaflor, variando 99.3-35.2 µg/m³ para NO y 58-14.9 µg/m³ para NO₂.

Tabla 2: Concentraciones de Gases Precursores de muestreadores Pasivos. Tsp indica condiciones de presión y temperatura estándar.

UBICACIÓN	SO ₂ µg/m ³ STP	NH ₃ µg/m ³ STP	NO µg/m ³ STP	NO ₂ µg/m ³ STP
Las Condes	0.79	13.7	99.3	58.0
Santiago	1.45	12.6	65.6	55.7
Quilicura	0.85	15.4	89.3	51.3
USACH	1.43	12.5	93.0	50.0
La Florida	0.87	13.7	75.6	38.8
Pudahuel	<0.7	16.5	69.3	38.2
La Farfana	0.86	14.1	71.9	35.0
Ciudad Satelite	1.16	14.0	70.3	34.9
Peñaflor	0.81	13.7	35.2	14.9
Huechuraba	1.38	21.5		
El Bosque	1.61	19.2		
Sta. Rosa	1.96	19.1		
La Granja	1.22	15.2		

Cerrillos	1.02	14.4		
Penalolen	1.04	10.7		
Lo Barnechea	<0.7	7.5		
PROMEDIO	1.12	14.61	74.39	41.87

En resumen se indica que las concentraciones de NH₃ y SO₂ presentan una distribución espacial semejante, con mayores niveles en el hacia el sur y norte de la región, mientras que la distribución de NO/NO₂ indica mayores concentraciones hacia el sector alto (oriente) de la RM.

3.2 CONCENTRACIÓN DE MP_{2,5}

En la estación USACH durante la ejecución de la campaña se dispuso de monitoreo de concentración de 24 hrs de MP_{2,5} utilizando filtros.

Históricamente, la estación MACAM de Pudahuel es la estación con mayores niveles de concentración de MP, y se encuentra aproximadamente a 6.5 kms al oeste de USACH. Por otra parte la estación de Parque O'Higgins está ubicada a menor distancia, 2.8 kms hacia el sureste. Es importante mencionar que el equipo instalado en USACH realiza mediciones por atenuación de rayos beta (SM200, OPSIS AB), en tanto que los instrumentos de las estaciones MACAM utilizan mediciones TEOM. Los datos de concentración de MP_{2,5} de las estaciones MACAM fueron obtenidos desde el portal SINCA (Sistema Nacional de Calidad del Aire).

De igual manera, las concentraciones medidas en Talagante se utilizaron como información de apoyo a las mediciones realizadas en Peñaflor.

En la Tabla 3 se entrega un resumen estadístico para las concentraciones de MP de las estaciones de Pudahuel, Parque O'Higgins y Talagante. Para el MP₁₀ se observa un gradiente de concentración de Parque>Pudahuel>Talagante, con un rango promedio de 65.9-40.3 µg/m³. La situación para MP_{2,5} indica mayor similitud entre Pudahuel (O) y Parque (N) (23.6 y 22.6 µg/m³, respectivamente) y significativamente más alta que Talagante (T) (18.4 µg/m³).

Tabla 3: Estadística descriptiva de la concentración de MP₁₀, MP_{2,5}, para las estaciones de Parque O'Higgins, Pudahuel y Talagante. "N" indica número de datos y "σ" indica desviación estándar.

PARÁMETRO	N	Promedio (µg/m ³)	σ (µg/m ³)	Mínimo (µg/m ³)	Máximo (µg/m ³)	Rango (µg/m ³)
MP _{2,5} P O'Higgins	2159	23.6	18.26	0.50	129.50	129.00
MP _{2,5} Pudahuel	2146	22.6	21.25	0.50	212.50	212.00
MP _{2,5} Talagante	2164	18.4	15.60	0.50	129.50	129.00
MP ₁₀ P O'Higgins	2160	65.9	48.26	0.50	428.50	428.00
MP ₁₀ Pudahuel	2155	58.5	44.08	0.50	363.50	363.00
MP ₁₀ Talagante	2175	40.3	29.42	0.50	276.00	275.50

Para remover el efecto meteorológico se analizó el perfil diario del cociente $MP_{2.5}/MP_{10}$ en las tres estaciones anteriores. Mayores relaciones $MP_{2.5}/MP_{10}$ se observan en la estación rural, alcanzando en algunas horas casi el 64%. Los valores en Parque y Pudahuel tienden a ser semejantes.

Por lo tanto es posible identificar dos períodos con alta generación de $MP_{2.5}$ a partir del perfil promedio diario. El primero se da durante la madrugada, y un segundo al medio día. Este comportamiento obedece a la emisión de fuentes específicas de $MP_{2.5}$ (principalmente combustión) y también a la formación de aerosoles secundarios.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE AEROSOL SECUNDARIOS

El instrumental ACSM entrega concentraciones on-line componentes inorgánicos no refractarios del MP. Está configurado para medir $MP_{1.0}$.

En la estación de Pudahuel (Figura 4) se pueden identificar cuatro períodos de altos niveles de concentración de $MP_{2.5}$.

- I. El primero se encuentra entre los días 20 y 21 de agosto, que se caracteriza por una alta oscilación diaria de humedad y temperatura. Este incremento está dominado por los componentes orgánicos.
- II. Entre el 25 y 27 de agosto se aprecian altas concentraciones de todos los componentes no refractarios, cuya meteorología se caracteriza por presentar bajas temperaturas y alta humedad.
- III. Entre el 31 y 2 de septiembre se observan concentraciones moderadamente altas de $MP_{2.5}$, sin embargo para tal período no se dispone de la información completa de mediciones de ACSM, sin embargo la forma de la serie parece indicar un período especialmente con altas concentraciones de componentes inorgánicos. La meteorología durante este período de transición desde días con temperaturas altas hacia períodos con baja temperatura.
- IV. Durante el 12 de septiembre la serie de $MP_{2.5}$ pareciera indicar un evento de alta contaminación. Durante este periodo las temperaturas fueron altas (y baja humedad), y se distingue un incremento significativo de cloruro y compuestos orgánicos.

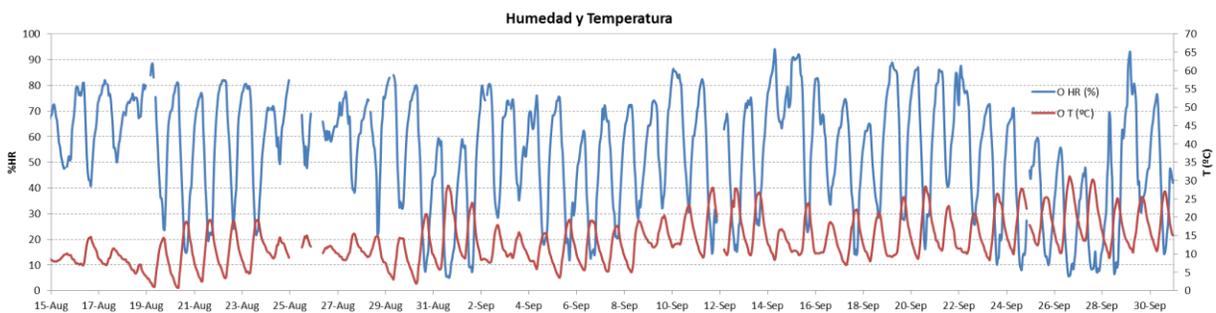
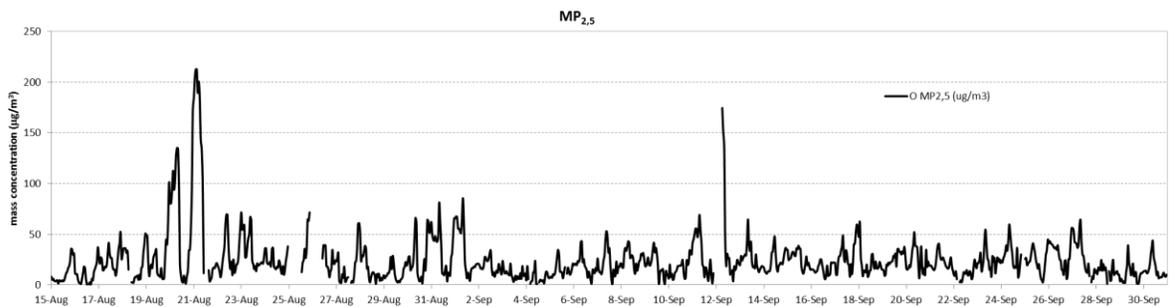
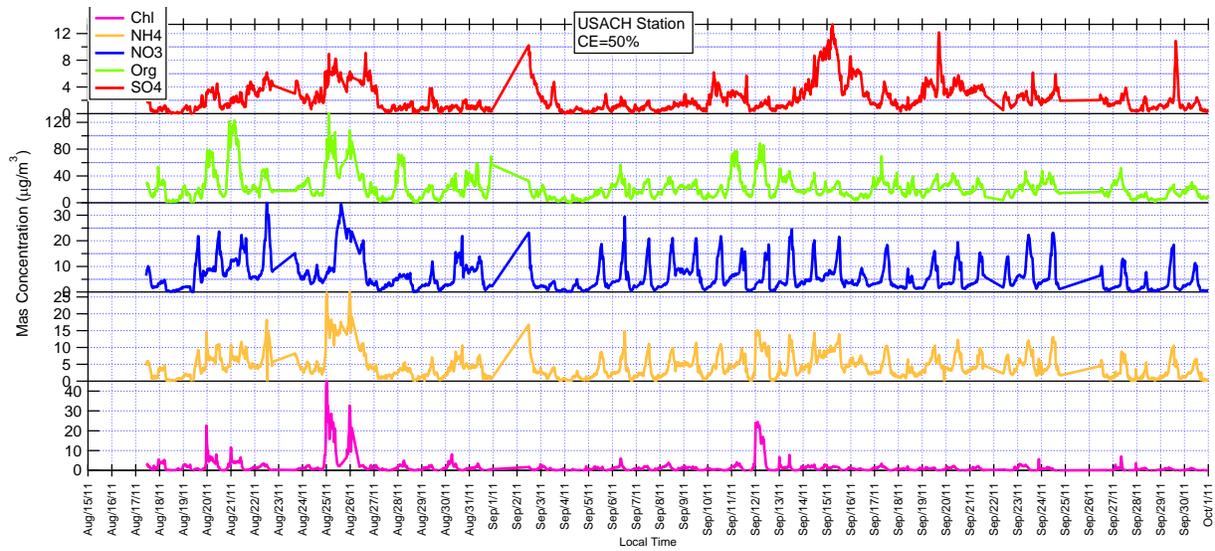


Figura 4: Serie de tiempo de concentración de componentes inorgánicos medidos en la estación de USACH y concentración horaria de $\text{MP}_{2.5}$, Temperatura y humedad en Parque O'Higgins.

El mismo análisis anterior se aplicó para el sector rural, el cual es mostrado en la Figura 5. En este caso se encuentra un evento de alta concentración de componentes inorgánicos durante el 24 y 25 de agosto. Este evento también se registró en USACH, por lo que es un fenómeno de escala regional en donde la mayor humedad favoreció la formación de aerosoles inorgánicos secundarios. En Peñaflor previo a este período se encontraron altas concentraciones de Cl durante todo el ciclo, mientras que posterior al evento se registran bajas concentraciones. Producto que los componentes orgánicos también disminuyen se postula que existió una variación en la fuerza de las emisiones de quema de biomasa. En efecto durante los últimos días se encuentran períodos con mayores temperaturas. Es conveniente

mencionar que durante el periodo considerado se encontraron altas concentraciones de aerosoles orgánicos oxigenados, tanto en USACH como en Peñaflor.

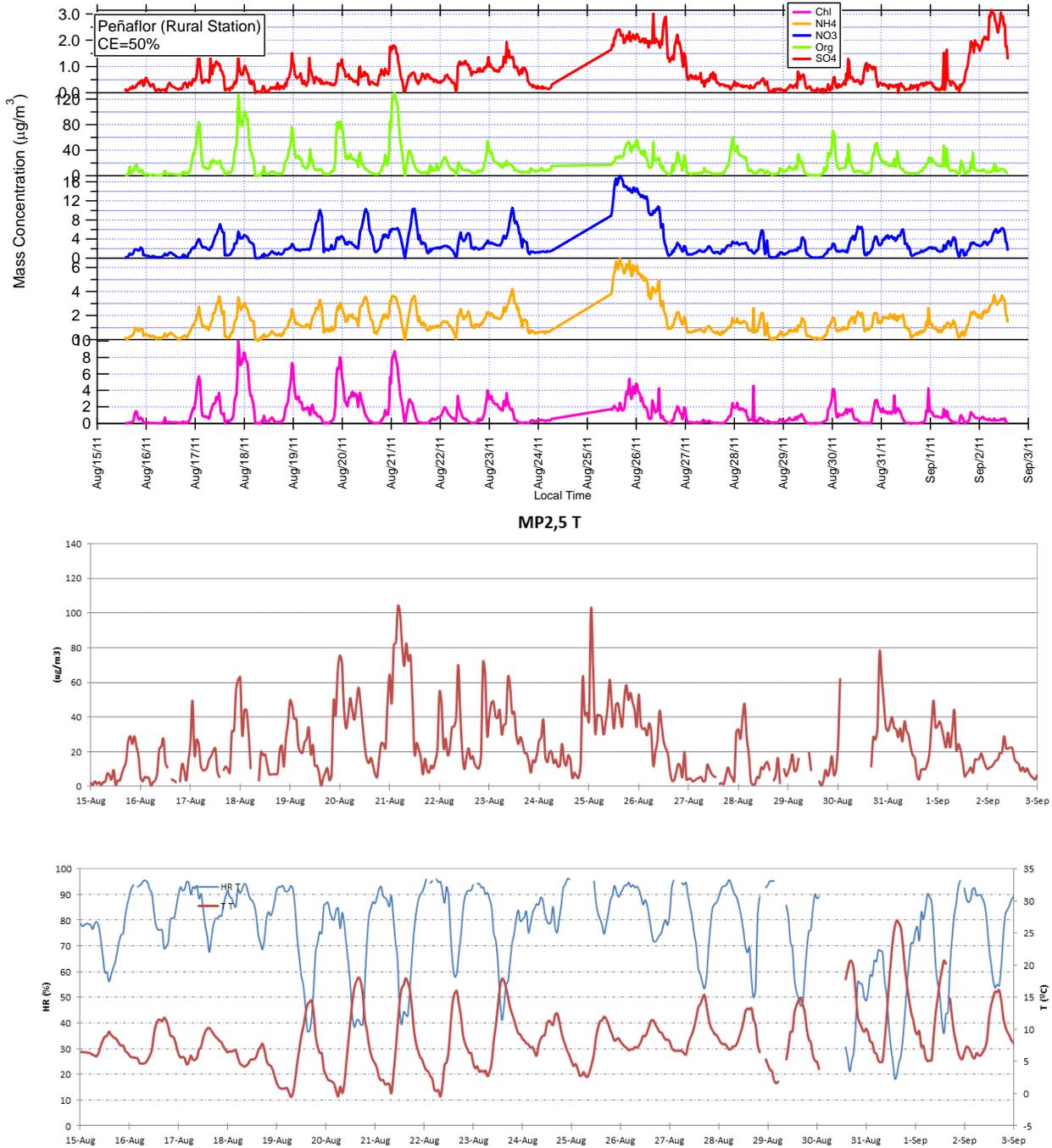


Figura 5: Serie de tiempo de concentración de componentes inorgánicos medidos en la estación de Peñaflor y concentración horaria de MP_{2,5}, Temperatura y Humedad en Talagante.

A continuación se analiza el perfil promedio diario de concentración de gases NO/NO₂ y O₃ y de MP_{2,5} para las estaciones de Pudahuel y Talagante.

El perfil diario de $MP_{2.5}$ presenta un máximo agudo a las 8 AM en Pudahuel, mientras que Talagante lo hace aproximadamente dos horas más tarde (10 AM). En ambas estaciones se observan altas concentraciones nocturnas debido al descenso de la inversión térmica de subsidencia y emisiones locales.

El perfil diario de NO se caracteriza por un máximo a las 7 hrs el que se presenta en ambas estaciones. Esto es consecuencia del incremento del flujo vehicular. Cabe mencionar que el máximo en Talagante indica una amplitud horaria mayor, entre las 7 y las 10 hrs, a diferencia del que exhibe Pudahuel el cual es agudo.

La oxidación del NO a NO_2 da origen al perfil diario en Talagante y Pudahuel, mostrando un máximo en torno a las 10 hrs. No obstante un incremento de las concentraciones nocturnas especialmente en la estación Pudahuel, producido por el cese de la producción del radical OH, debido a la falta de luz solar.

El perfil del ozono indica mayor concentración durante las horas de mayor radiación solar, indicando generación a partir de reacciones fotoquímicas.

Los perfiles de BC presentan similitud, con altas concentraciones durante la noche y también en la mañana, cercano a las 8hrs.

El perfil de concentración de SO_4 indica altas concentraciones en torno a las 9AM-12PM debido generación de sulfato a partir de la oxidación del SO_2 por el radical OH. Posteriormente se sigue un descenso de las concentraciones debido a que las mayores velocidades de viento durante la tarde facilitan la dispersión de las partículas. Sin embargo, es conveniente mencionar que el comportamiento de SO_4 presenta ciertos períodos (días) con eventos de alta generación, los cuales están caracterizados por alta humedad. Esto indica que durante estos días se forma sulfato a partir de la solubilización del gas.

El perfil de concentración de amonio y nitrato presentan comportamiento semejante, presentando altas concentraciones entre las 10 y 14 hrs respectivamente. Esto es consecuencia de la oxidación sucesiva del NO liberado por las emisiones vehiculares principalmente, pasando a NO_2 , y posteriormente a HNO_3 . El aumento de amonio a la misma hora obedece a la neutralización del ácido para la formación de la sal NH_4NO_3 . Posteriormente se percibe un descenso de las concentraciones producido por la evaporación de estas partículas debido al incremento de temperatura. Cabe mencionar que se identifican altas concentraciones de NH_4 en la estación de USACH, producido por leves aumentos de sulfato nocturno.

Finalmente el perfil de cloruro indica algunas diferencias importantes en USACH y en Peñaflo. En ambos sitios se observan concentraciones máximas durante la noche, y un segundo máximo en torno a las 9 AM. Bajas concentraciones se encuentran cuando la temperatura sube, consecuencia de la evaporación de cloruro de amonio debido a su alta volatilidad. Los aumentos durante la noche pueden estar relacionados con emisiones de leña, especialmente en el sector rural.

En la Figura 6 se entrega el aporte relativo de cada componente determinado en el $MP_{2.5}$. Se encuentra predominancia en ambos sitios de componentes orgánicos y de BC.

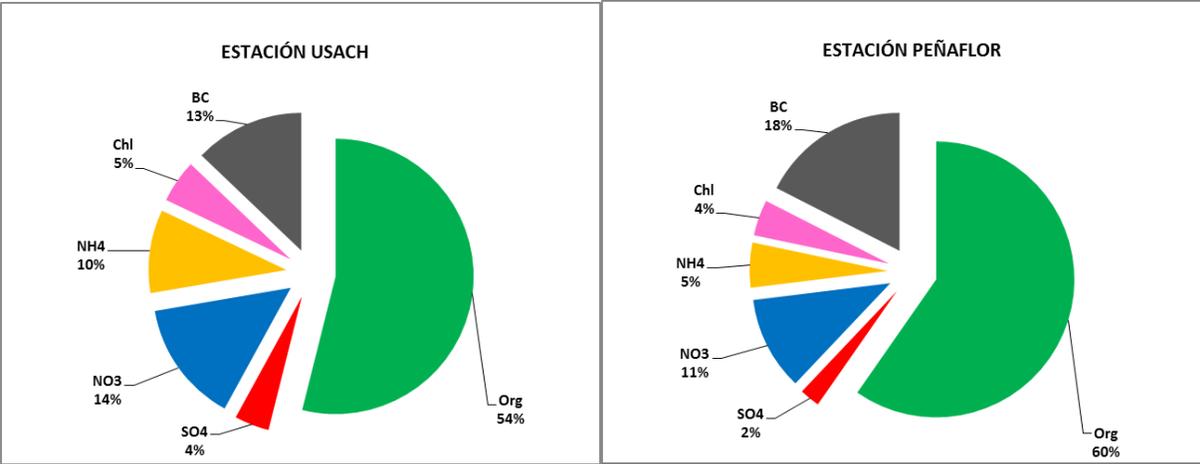


Figura 6: Aporte relativo de los principales componentes del $MP_{2.5}$ medido en la RM, 2011.

4 CONCLUSIONES

- Este estudio ha creado un nuevo concepto de monitoreo introduciendo estaciones de mediciones de background rural y urbano que permiten con mayor claridad entender el comportamiento de los precursores de aerosoles secundarios y la formación de estos.
- Queda en evidencia que la actual red MACAM puede reducir el número de estaciones y que debe modernizarse.
- Información meteorológica de calidad debe considerarse en la modernización de la red, ya que es primordial para explicar los procesos de transformación atmosférica del $MP_{2,5}$.
- Las estaciones background rural (Peñaflor) y background urbano (USACH) deben alcanzar el status de “Super Site”.
- Estaciones similares a las denominadas “Super Site” deben instalarse en sitios que representen en forma idónea el tráfico vehicular, sector industrial y urbano residencial.
- Se ha constatado que parte de la variación diaria de concentración de $MP_{2,5}$ se debe a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato y cloruro de amonio). Los aerosoles inorgánicos medidos en esta campaña alcanzaron un 32% del $MP_{2,5}$ en el sector rural y un 39% el sector urbano.
- Para el período considerado se encuentra que el nitrato de amonio es formado principalmente durante el día, producido por la oxidación sucesiva de los óxidos de nitrógeno NO_x . Esto es corroborado al comparar los perfiles diurnos de los gases precursores.
- El sulfato de amonio se caracteriza por presentar “eventos” de alta concentración de duración de 1 a 2 días. Estos están relacionados con períodos de alta humedad y baja temperatura indicando formación en fase líquida.
- El cloruro de amonio principalmente es formado durante la noche, debido a que durante el día se evapora con facilidad. Cabe señalar que el cloro es generado por la combustión de leña.
- El nitrato y sulfato son mayores en USACH indicando predominancia de emisiones vehiculares e industriales.
- El perfil diurno del nitrato de amonio presenta similitud con el perfil diurno del cociente entre $MP_{2,5}/MP_{10}$, indicando relación directa con la dinámica diaria de formación componentes secundarios del MP y fuentes emisoras.
- La distribución espacial de gases precursores indica que existe predominancia de NO/ NO_x hacia el sector oriente de la RM, mientras que el SO_2 y NH_3 presentan mayores concentraciones en el sector norte y sur de la RM.
- Las mediciones en paralelo con muestreadores pasivos, continuos y discretos corresponden bien con los resultados encontrados en la campaña, indicando similitudes y representatividad de resultados analíticos como el del monitoreo.

INFORME FINAL

PRESENTACIÓN

Se entrega a continuación el informe final correspondiente al proyecto “Monitoreo y Caracterización Química del Material Particulado en la Región Metropolitana”, licitación demandada por el Ministerio del Medio Ambiente.

El proyecto contempla la internación de instrumental altamente especializado en el monitoreo de caracterización química de $MP_{2,5}$.

Este proyecto formará parte de un primer diagnóstico para el desarrollo de este tipo de mediciones en la RM, información esencial para el mayor conocimiento sobre los procesos de formación de aerosoles secundarios y un nuevo diseño de campañas de monitoreo que tengan como objetivo entregar a la autoridad la información necesaria para encontrar medidas apropiadas para la disminución del $MP_{2,5}$ en la Región Metropolitana.

El desarrollo de este proyecto considera la colaboración de expertos y profesionales del Instituto Meteorológico Finlandés (FMI) y el Instituto Sueco de Investigación Medioambiental (IVL).

5 INTRODUCCIÓN

5.1 ANTECEDENTES

Santiago se encuentra declarado saturado por material particulado respirable MP_{10}^2 (D.S. N° 131/96), lo que dio origen a la promulgación del Plan de Prevención y Descontaminación (PPDA, D.S. N° 16/98) cuya última actualización se realizó el D.S. el D.S 66/2009. Este documento ha sido el principal instrumento de gestión ambiental sobre el cual se han materializado diversas medidas y políticas medioambientales para la recuperación de la calidad del aire.

Nuevos desafíos vendrán con la entrada en vigencia de la Norma de Material Particulado Fino ($MP_{2,5}$) a partir del 2012 (D.S N° 12/2001). Si bien, solo a contar de tal fecha se enmarcan bases legales para el control de este contaminante, gran parte de las medidas implementadas en los planes de descontaminación nombrados en el párrafo anterior se enfocaron precisamente en el control de la fracción fina del MP, entre las que destacan la desulfuración de los combustibles, mejora tecnológica del transporte público y privado, control de emisiones de la quema de biomasa, entre otras. Gracias a ello, el $MP_{2,5}$ registró en el año 2006 una reducción de un 25% respecto a 1997.

No obstante, durante los últimos 4 años se constata un estancamiento de las concentraciones, las que superan los niveles nacionales y aún más ampliamente las normas de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS). La Figura 7 muestra los promedios anuales registrados en algunas de las estaciones de la Red de Monitoreo de Calidad del Aire (MACAM).

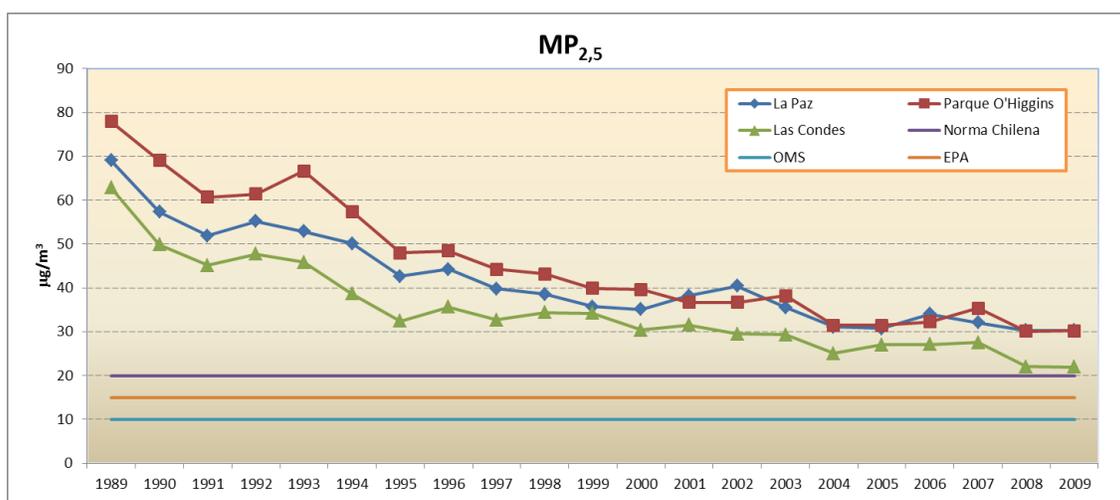


Figura 7: Promedios concentración de registrados en la estación de monitoreo de calidad del aire del Parque O'Higgins. Elaboración propia Centro Mario Molina Chile.

La principal complejidad del control y recuperación de la calidad del aire por $MP_{2,5}$ destaca en que éste es de naturaleza secundaria, es decir se forma en la atmósfera a partir de la emisión de sus precursores. Esto dificulta considerablemente la identificación de fuentes emisoras, sobre las cuales crear e implementar medidas. Para conseguir aquello, es necesario contar con una apropiada base de

2 $MP_{2,5}$ y MP_{10} denotan partículas sólidas, con diferentes grados de humedad, suspendidas en el aire. El diámetro aerodinámico máximo de dichas partículas está dado por el respectivo subíndice, medido en micrones ($1 \text{ micrón} = 1 \mu = 10^{-6} \text{ m}$). Nótese que el $MP_{2,5}$ forma parte del MP_{10} .

conocimiento sobre su composición química y su dinámica en la atmósfera. Solo entonces se podrá disponer de fundamentos para la dictación de políticas.

Se ha encontrado que la composición de las partículas varía en función de su tamaño. Mientras las partículas mayores son afectadas en alrededor de un orden de magnitud más por resuspensión de polvo (Moreno, et al., 2010) –y consecuentemente, por sus elementos y especies asociados–, las partículas más pequeñas presentan concentraciones máximas de elementos y especies trazadores de fuentes relacionadas con combustión, en forma directa y secundaria, como resultado de condensaciones desde fase gaseosa, y otros procesos.

Una caracterización química de las partículas, permite discernir el aporte de diversas fuentes, contrastando la literatura especializada, con el conocimiento de la zona en estudio. Esto es posible mediante trazadores específicos, pero también a través de análisis factoriales y métodos afines, tal como Positive Matrix Factorization (PMF)³. En este contexto, según la resolución temporal (frecuencia de muestreo), habrá dos aspectos beneficiados al aumentar la resolución temporal: En primer término, la caracterización de fuentes dará cuenta de variaciones en períodos breves, conociéndose por ejemplo con relativo detalle el perfil diario de fuentes. Una segunda consideración, es la gran cantidad de observaciones que se puede generar por período de tiempo. Como consecuencia de un número comparativamente elevado de observaciones, la precisión de las estimaciones, es estadísticamente superior, garantizando resultados proporcionalmente más ajustados a la realidad.

Dada la complejidad y naturaleza secundaria del MP_{2,5}, metodologías e instrumental altamente especializado deberá estar disponible para el entendimiento de su química en la atmósfera. Ello deberá considerar la capacidad de medir al menos propiedades químicas, físicas y morfológicas del MP_{2,5}.

Con el avance de la tecnología se han logrado automatizar muchos procedimientos de laboratorio para adecuarlos en estructuras compactas y autónomas utilizables en campañas de monitoreo de calidad del aire.

Un ejemplo de ello lo constituye el Monitor de aerosoles para especiación química, ACSM⁴. Este equipo en esencia determina los espectros de masa de los aerosoles, a partir de los cuales determina concentraciones con alta resolución temporal de NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ y así como también especies orgánicas (Org). Se ha encontrado que estas especies son los principales componentes del MP_{2,5}.

5.2 QUÍMICA DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL MP_{2,5}

Los aerosoles atmosféricos consisten en partículas sólidas o líquidas en el aire. Son formados a partir de varias fuentes de emisión y procesos de transformación atmosférica. Puede ser generado primariamente (directamente desde las emisiones) o secundariamente (a través de la conversión gas-partícula atmosférica de gases precursores).

Como se ha mencionado antes en el texto, entre los principales componentes que usualmente se estudian en el MP_{2,5}, se encuentra el carbono orgánico (OC), el carbono elemental (EC) y los componentes inorgánicos (nitrato, sulfato y cloruro de amonio). Una significativa proporción del MP_{2,5} es de naturaleza secundaria, y los procesos atmosféricos involucrados en la generación y transformación química llegan a ser extremadamente complejos. En la Figura 8 se entrega un esquema resumido relacionado con los principales procesos y fuentes emisoras que terminan modelando la composición química del MP atmosférico.

³ Ver: <http://www.epa.gov/heasd/products/pmf/pmf.html>

⁴ Equipo diseñado y comercializado por Aerodyne Research, Inc. MA USA.

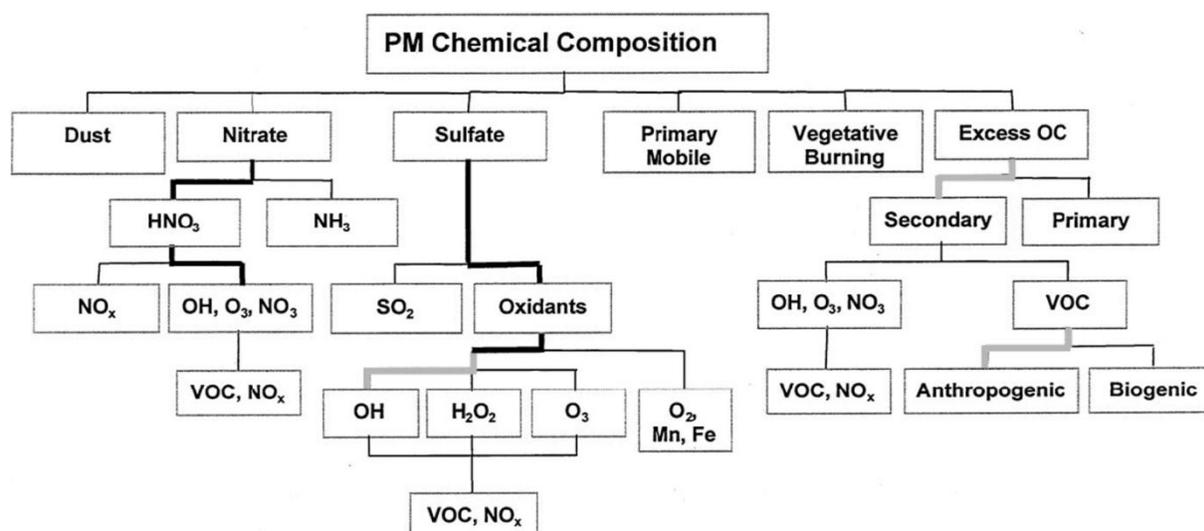


Figura 8: Precursores del MP_{2.5}.

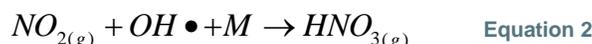
Se conoce con relativa certeza que los componentes orgánicos aportan a una fracción importante del MP fino. La información disponible para la RM se ha basado en monitoreo de campañas pilotos de corta duración, y se encuentra que durante invierno en promedio un 39% corresponde al Carbono Orgánico (OC), y un 11 % de Carbono Elemental (EC) u hollín (CONAMA, 2008). Otro 50% se atribuye a componentes inorgánicos, en principalmente sulfato (8%), nitrato (17%), amonio (17%) y cloruro (4%).

El OC está compuesto por cientos o quizás miles de especies orgánicas diferentes, por lo que el detalle sobre su composición, transformación atmosférica y mecanismos de remoción no son conocidos con certeza. El hollín por su parte, es importante debido a que actúa como centro de adsorción/absorción y/o condensación para otras especies atmosféricas (orgánicas e inorgánicas).

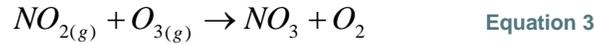
A diferencia de la fracción orgánica del MP, la formación de componentes inorgánicos (principalmente sulfato y nitrato) se encuentra mejor estudiada (Seinfeld, et al., 2006). El nitrato de amonio es formado a partir de la reacción entre el amoníaco atmosférico y el ácido nítrico.



Mientras que el amoníaco atmosférico es emitido directamente a la atmósfera a partir de las fuentes emisoras (industriales, actividades ganaderas, etc), la formación del ácido nítrico involucra reacciones fotoquímicas, en especial durante el día.

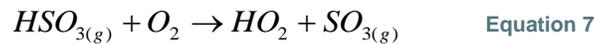
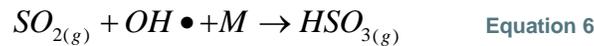


Durante la noche esta reacción se ve desfavorecida debido a que no existe producción del radical OH. Sin embargo existe producción nocturna de ácido nítrico a partir de la reacción de oxidación del NO₂ por O₃ y consecutiva formación de pentóxido de dinitrógeno.



El nitrato de amonio formado puede existir como una sal sólida o en solución, y puede disociarse retornando hacia el estado gas. Esta reacción depende de la humedad relativa y la temperatura, y puede experimentar significativos cambios de orden de magnitud a condiciones atmosféricas.

La producción secundaria de sulfato involucra la oxidación del SO₂ en fase gas o acuosa. En la fase gas es oxidado principalmente por el radical OH, acorde como sigue:

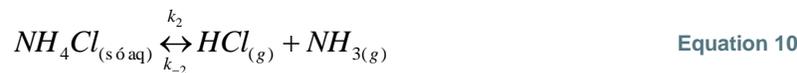
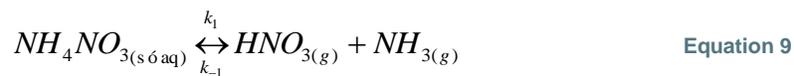


El ácido sulfúrico formado tiene una baja presión de vapor y rápidamente condensa en partículas preexistentes o forma partículas nuevas. Un segundo mecanismo de formación de sulfatos es a partir de la solubilización del SO₂, para formar ácido sulfúrico y posteriormente bisulfito. Éste último forma sulfato en fase acuosa en donde involucra la reacción con radicales hidroxilos y catalizadas por sales metálicas (Fe y Mg).

El amonio es el gas alcalino de mayor abundancia en la atmósfera, y toma un papel clave en la neutralización de los gases ácidos atmosféricos (SO₂, NO/NO₂).

Se ha postulado que el amonio es neutralizado en primer lugar por el ácido sulfúrico para formar sulfato de amonio o bisulfato de amonio. Parte del exceso del NH₃ puede reaccionar con el ácido nítrico para formar NH₄NO₃ y con ácido clorhídrico para formar NH₄Cl (McMurry, et al., 1983).

Sin embargo, el NH₄NO₃ y el NH₄Cl son termodinámicamente inestables en condiciones atmosféricas, presentando un equilibrio reversible entre la fase gaseosa y sólida/acuosa.



De los componentes inorgánicos anteriores, el NH₄Cl es el más volátil, por lo tanto a una misma concentración de amoniaco en la atmósfera, el HCl puede ser 1.5-2 veces más alta que el HNO₃ (Pio, et al., 1987). No obstante, se ha documentado que en algunas atmósferas urbanas más del 50% del nitrato y del cloruro se encuentran en la fase sólida (Cheng, et al., 2010).

Ahora bien, las constantes de equilibrio de ambas reacciones ($K_{NH_4NO_3}$ y K_{NH_4Cl}) incrementan con la temperatura pero decrecen con la humedad relativa. Por lo tanto, la conversión partícula a gas del NH_4NO_3 y NH_4Cl se ve favorecida a altas temperaturas y baja humedad relativa.

A pesar de lo bien modelada que se conoce de los componentes inorgánicos secundarios, no se disponen de antecedentes en la RM para la elucidación y dinámica horaria y temporal de ellos. De ahí la ventaja de contar con instrumentos de caracterización fisicoquímica del MP en tiempo real.

5.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE $MP_{2,5}$ EN LA RM

En la RM se ha encontrado la siguiente caracterización de MP: el amonio (NH_4^+), sulfato (SO_4^-), nitrato (NO_3^-) y cloruro (Cl^-) alcanzan contenidos importantes en el $MP_{2,5}$, los que son exclusivamente secundarios inorgánicos. Del mismo modo, el OC y EC pueden llegar hasta un 50% durante invierno (Tabla 4). En términos generales ambos están asociados con fuentes de combustión, sin embargo una parte no menor del OC es secundaria.

Tabla 4: Contribución porcentual de distintos componentes del $MP_{2,5}$ medido en la RM durante invierno en diferentes sitios. OC y EC se refieren a Carbono Orgánico y Carbono Elemental, respectivamente. Fuente: "Caracterización Físicoquímica, Monitoreo y Distribución del Material Particulado Fino y Grueso en la Región Metropolitana", Informe preparado por la Universidad de Santiago para CONAMA RM. 2005.

COMPONENTE	P O'HIGGINS			PUDAHUEL			LAS CONDES
	2005	2003	2001	2005	2003	2001	2005
Cl^- (%)	3,4	2,0	0,5	4,1	3,3	3,5	2,0
NO_3^- (%)	16,0	14,9	18,8	12,5	14,9	18,5	17,1
SO_4^- (%)	6,8	5,5	7,8	6,7	5,4	8,9	6,6
NH_4^+ (%)	15,1	7,3	12,5	11,6	7,8	26,7	14,6
EC (%)	10,2	10,2	23,4	8,8	15,7	19,3	7,5
OC (%)	33,1	32,1	14,9	33,2	40,6	17,6	32,6
Otros (%)	15,4	28,1	22,0	23,1	12,3	5,5	19,7
$MP_{2,5}$ ($\mu g/m^3$)	57,5	71,3	57,6	65,95	64,3	55	40,74

5.4 TENDENCIAS DEL MATERIAL PARTICULADO

Importantes cambios ha experimentado la Región Metropolitana durante los 10 últimos años. Se observa un crecimiento acelerado del parque vehicular privado especialmente durante los últimos cinco años (motocicletas y automóviles, Figura 9). Un segundo hito importante en fue la reforma del transporte público Transantiago que comenzó a fines del año 2005 implicó en modificaciones importantes en el número y tecnología de los buses, lo que consistió en el progresivo retiro de buses Euro I y Euro II por nuevos vehículos de tecnología Euro III. Para los próximos años se espera la introducción de tecnología de EURO III con filtros acorde como se observa en la Figura 10.

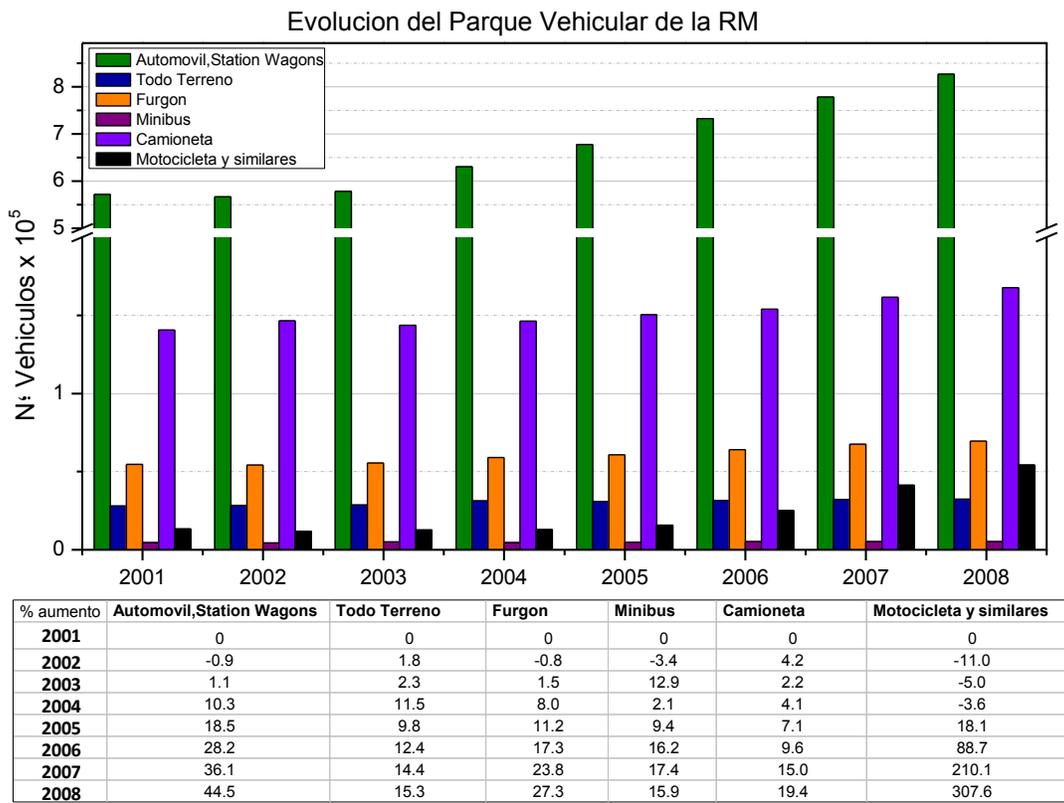


Figura 9: Evolución del parque vehicular privado en la Región Metropolitana (gráfico de barras). En la tabla adjunta se muestra el aumento anual con respecto al año 2001. Fuente: Elaboración propia a partir de datos del INE.

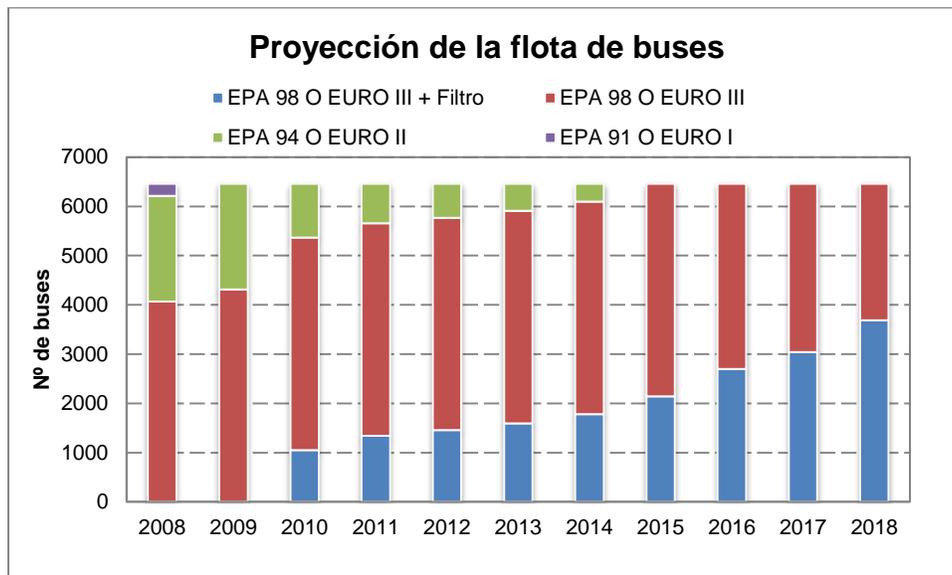


Figura 10: Proyección de la flota de buses de Transantiago. Fuente: Estudio "Diseño Integral de un Sistema de Compensación de Emisiones Atmosféricas para la Región Metropolitana de Santiago" elaborado por Centro Mario Molina Chile para el Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo. 2009.

Con respecto a la matriz energética, se observa un crecimiento importante de las ventas de petróleos, gasolina, kerosene y diesel a contar de inicios del 2007 (Figura 11). Una situación opuesta experimentó el Gas Natural, cuya mayor depresión se observó entre enero 2008 y julio 2009. La razón más directa entre el crecimiento del petróleo combustible y el descenso en el gas natural estuvo en las restricciones de suministro desde Argentina. Por último la evolución del gas licuado de petróleo indica una clara estacionalidad, con mayores ventas durante los meses de invierno. Este comportamiento se debe a que este tipo de combustible es esencialmente de uso residencial.

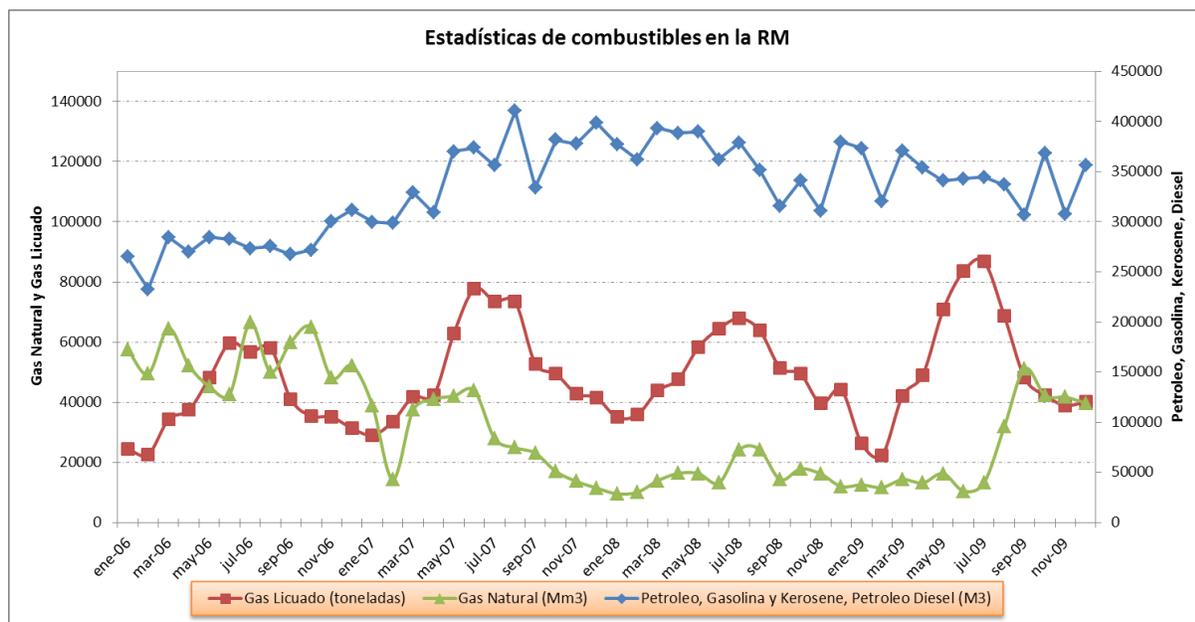


Figura 11: Estadísticas de combustibles expendidos en la RM. La serie de Petróleo, Gasolina, Kerosene y Diesel⁵ corresponde a las ventas totales de combustible de ENAP y Compañías distribuidoras. La serie de Gas Licuado corresponde a las ventas en la RM. La Serie de Gas natural corresponde al valor distribuido en la RM. Datos extraídos desde la Subsecretaría de Electricidad y combustibles. Elaboración Propia.

Una de las medidas más importantes de la actualización del PPDA RM 2003 consistió en la desulfuración del combustible para la RM (hasta un nivel actual de 50 ppm), y el retiro del plomo en las gasolinas. Hoy en día en la RM se expande combustible limpio de estándar internacional (Figura 12).

⁵ Esta serie corresponde a la suma de las ventas en la RM de Gasolina de 93, 95, 97 octanos, Gasolina y Kerosene de aviación, Kerosene doméstico, Petróleo combustible (Nº 180, 5 y 6), Petróleo Diesel (A1, A2, B, e Invernal), conforme con las clasificaciones de las bases de datos.

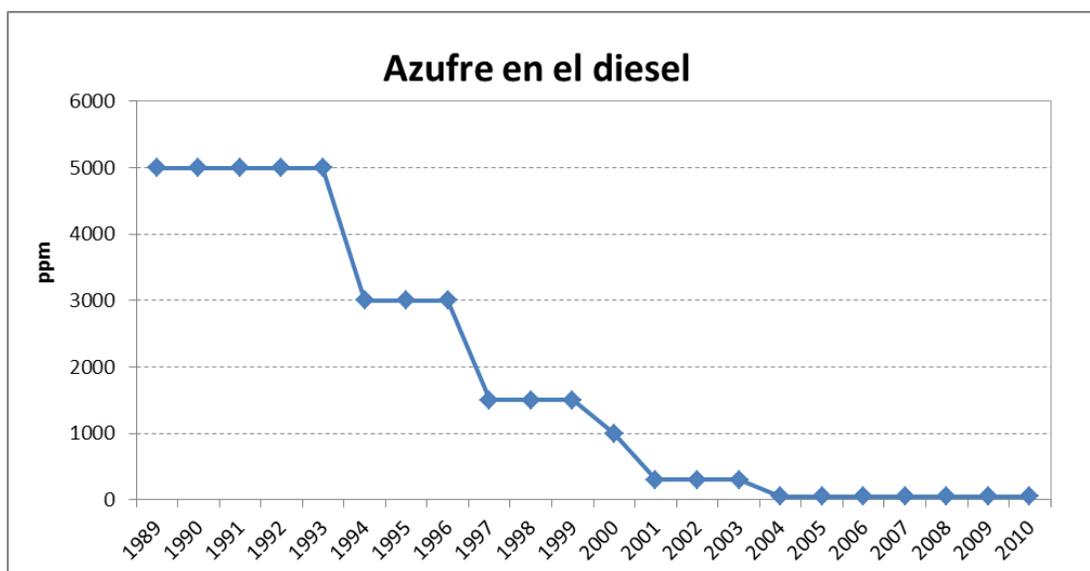


Figura 12: Evolución del contenido de azufre en el diesel expandido en la RM.

Una publicación científica reciente⁶ estudió la evolución de las principales fuentes emisoras en base a la aplicación de un modelo receptor (análisis factorial) sobre los resultados de elementos medidos en Parque O'Higgins para los años 1998-2007. Se identificaron con fuentes importantes: suelo, motores vehiculares, aceites residuales, aerosol marino y sulfatos secundarios.

El factor "suelo" corresponde a aproximadamente el 24.6% del $MP_{2.5}$. El factor "motores vehiculares" explica aproximadamente el 12%. El factor "aceite residual" explica aproximadamente el 14% de la variabilidad del $MP_{2.5}$, e incluye lubricantes y diesel de motores. La fuente de "sulfatos" explican entre un 15 a 20%, mostrando un comportamiento estacional durante el año. Los aerosoles marinos se agrupan en un último factor y pueden ser identificados debido a la estacionalidad que presentan y su alta ponderación en Cl y Na.

5.5 CARBONO FÓSIL Y CARBONO NO FÓSIL O MODERNO

Como se mencionó anteriormente, cerca del 50% del $MP_{2.5}$ corresponde a lo que se denomina aerosol de carbono, no obstante, son muchas las fuentes emisoras las que se encuentran asociadas a estos componentes. Dos campañas de monitoreo realizada durante el año 2010 indican tanto el OC como el EC siguen adquiriendo parte importante del $MP_{2.5}$.

⁶ Modification in the soil and traffic-related source of particle matter between 1998 and 2007 in Santiago de Chile. F. Moreno, E. Gramsch, P Oyola, M.A. Rubio (2010). Journal of the Air & Waste Management Association. In Press.

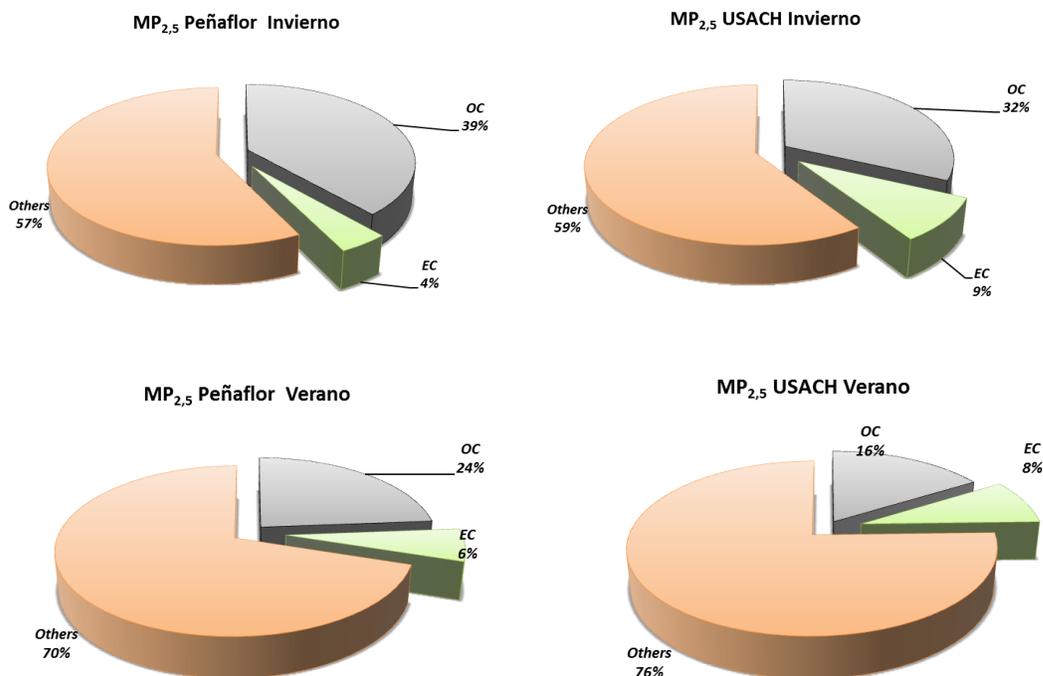


Figura 13: Determinación de OC y EC en el MP_{2,5}, campañas de monitoreo 2010.

Mediciones de radiocarbono han sido utilizadas ampliamente para construir contribuciones por fuentes de aerosol de carbono. Por definición se considera que la determinación de ¹⁴C en muestras atmosféricas permite la diferenciación directa entre carbono moderno (biomasa) y carbono fósil. Para esto se asume un modelo simple basado solo en dos tipos de fuentes emisoras: modelo fósil-biomasa (o también conocido como modelo fósil-no fósil).

El modelo asume que existe un intercambio constante de isótopos de carbono entre la atmósfera y un organismo vivo, de manera que la proporción ¹⁴C/¹²C del CO₂ atmosférico⁷ se considera igual a la proporción ¹⁴C/¹²C en el organismo mientras éste se encuentre con vida. Ahora bien, cuando el organismo muere, el intercambio de isótopos de carbono cesa, y la proporción de ¹⁴C en el organismo va disminuyendo con el tiempo, debido a la desintegración del ¹⁴C cuya vida media es de 5730 años.

Los resultados encontrados son expresados en la Figura 14, observándose diferencias significativas en Peñaflores y USACH. En los sectores rurales, parte importante es de origen nuevo (quema de biomasa o leña). En el sector urbano el transporte influencia mayormente el alto porcentaje de carbono fósil.

⁷ El isótopo de ¹⁴CO₂ proviene de la interacción de los rayos cósmicos con el nitrógeno atmosférico.

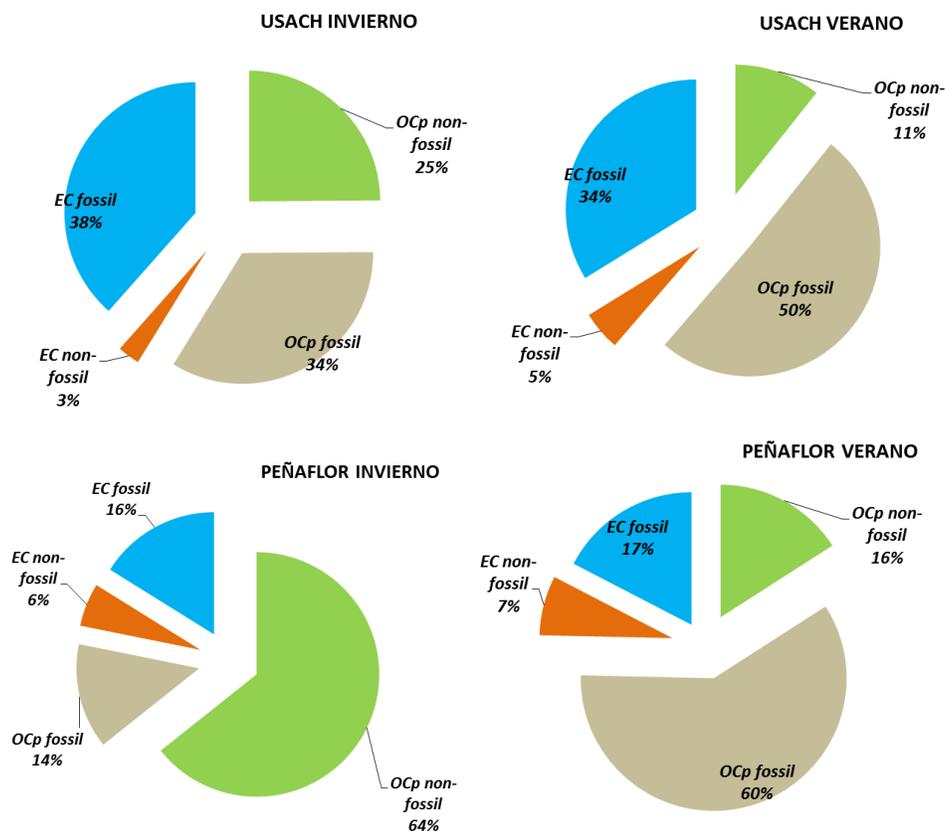


Figura 14: diferenciación entre Carbono nuevo y carbono fósil RM (2010).

5.6 IMPACTOS ASOCIADOS A LA SALUD

Por otra parte, considerando el impacto que el MP tiene sobre la salud pública en función del tamaño de las partículas, se debe tener en cuenta su capacidad de penetrar el tracto respiratorio, en relación inversa al tamaño de las mismas. De este modo, aquellas superiores a 10 μm no alcanzan en general más allá de las fosas nasales, sin embargo, las pertenecientes a la fracción fina (inferiores a 2,5 μm) pueden llegar a bronquios y alvéolos, donde se depositan por períodos prolongados, hasta ser fagocitadas por macrófagos alveolares, vía por la que llegan al torrente sanguíneo, desde donde se depositan en distintos órganos.

Se cuenta con numerosos estudios que han documentado el daño celular, mutagénesis y cáncer asociado a especies altamente reactivas, presentes en las partículas, que forman enlaces covalentes con proteínas, DNA y RNA. Se ha correlacionado en forma significativa la exposición a atmósferas con altas concentraciones de partículas, con desórdenes gestacionales, reducción de fertilidad (Silbergeld, et al., 2005) y epilepsia (Cakmak, et al., 2010), entre otros. Asimismo, especialmente en la fracción fina, las partículas presentan cantidades apreciables de metales pesados como plomo, cadmio, manganeso, cobre, arsénico, etc. Respecto a efectos inmediatos sobre la salud, existe evidencia avalada por una amplia literatura de estudios epidemiológicos (Dockery, et al., 1994), que establecen la incidencia de la

exposición a atmósferas con altas concentraciones de MP sobre enfermedades del sistema respiratorio y cardiopulmonar (Brook, et al., 2004), como la enfermedad pulmonar de obstrucción crónica (EPOC).

El mayor impacto en salud asociado a la fracción fina, hace relevante conocer qué proporción de las partículas respirables (MP_{10}), corresponden a la fracción fina ($MP_{2.5}$). Esta proporción varía, llegando a un máximo de la masa del MP_{10} correspondiente a partículas pequeñas en los meses de máxima concentración. Esto se observa en la Figura 15, donde se presenta la evolución de MP_{10} y $MP_{2.5}$. Al estar suavizados mediante curvas de Bézier los valores extremos resultan menos acentuados, especialmente los máximos invernales, donde tiene lugar un máximo relativo y absoluto de partículas finas, el máximo relativo corresponde a la proporción del total del MP_{10} , que alcanza alrededor de un 50%. El máximo absoluto, en concentración, supera los $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

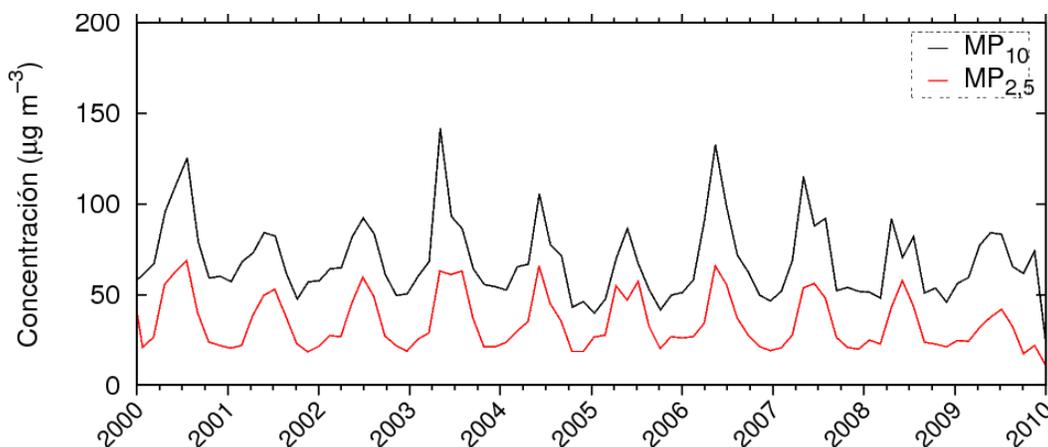


Figura 15: Concentración registrada en la estación de monitoreo de calidad del aire del Parque O'Higgins de MP_{10} y $MP_{2.5}$. Elaboración propia Centro Mario Molina Chile.

La Figura 15 ilustra cómo las fluctuaciones anuales, especialmente las alzas invernales, donde tienen lugar los episodios críticos del contaminación por material particulado, están fuertemente influenciados por lo que ocurre en la fracción fina.

5.7 OBJETIVO DEL ESTUDIO

El objetivo general de este proyecto consiste en realizar un monitoreo para material particulado, aerosoles inorgánicos y orgánicos para determinar los factores que influyen en la formación del $MP_{2.5}$ y determinar la composición química del material particulado fino en la Región Metropolitana, de manera de apoyar el seguimiento de la evolución de la calidad del aire por material particulado fino y evaluar los impactos de la implementación del PPDA.

A continuación se describen los objetivos específicos

- Realizar el monitoreo de material particulado que permita determinar los aerosoles secundarios inorgánicos en la Región Metropolitana.

- Realizar el monitoreo de material particulado que permita determinar los aerosoles secundarios orgánicos en la Región Metropolitana.
- Determinar los factores que influyen en la formación del $MP_{2.5}$ en la Región Metropolitana.
- Determinar la contribución de las fuentes que impactan al material particulado fino en la Región Metropolitana.
- Determinar las concentraciones y distribución del aporte de las fuentes de material particulado fino, de acuerdo a los resultados obtenidos.
- Generación de un documento de los análisis obtenidos.

6 ACTIVIDADES REALIZADAS EN EL ESTUDIO

6.1 ELECCIÓN DE LOS SITIOS DE MONITOREO

USACH y Peñaflor (Figura 16) fueron dos sitios escogidos para la ejecución del estudio, los que han sido catalogados como de nivel Background Urbano y sitio Rural respectivamente. La categorización “Background” se utiliza nivel internacional, y se refiere a un sitio de monitoreo capaz de representar las “condiciones de fondo”. Un sitio que cumple con los criterios Background se permite evaluar la suma del impacto o el aporte sinérgico de las diferentes fuentes emisoras de un área determinada.

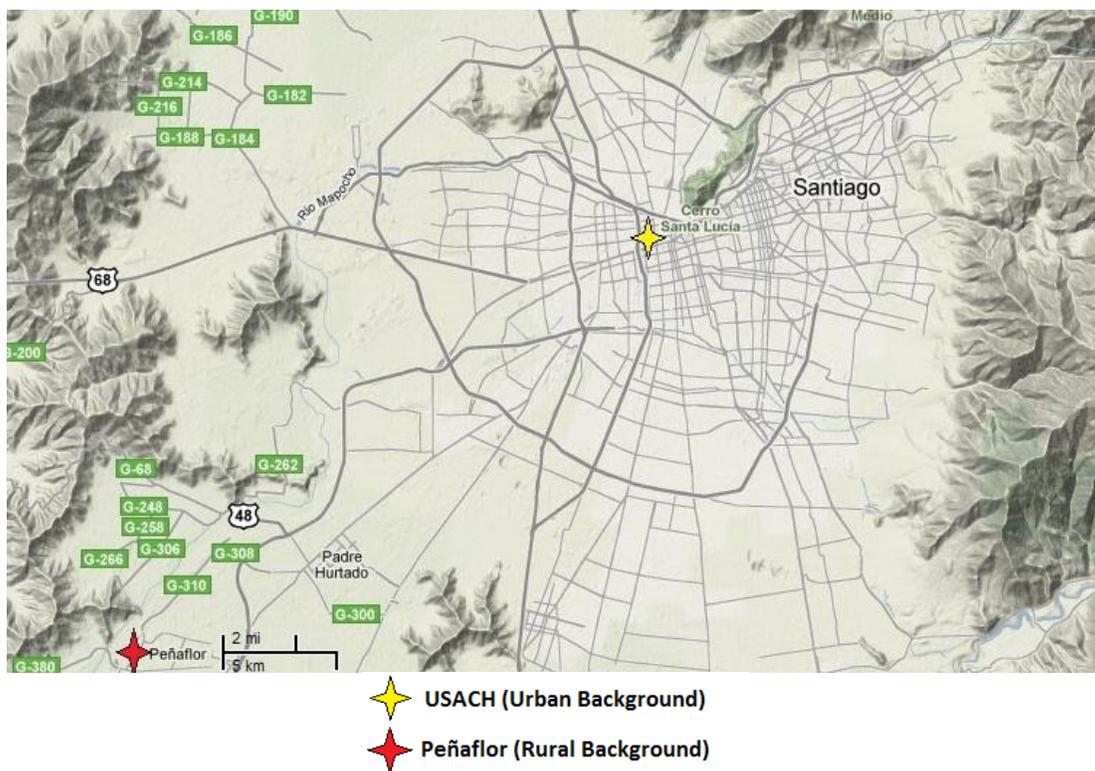


Figura 16: Sitios de monitoreo.

En ambos sitios de monitoreo se emplazaron casetas en donde se instalaron los instrumentos respectivos.

Peñaflor-Background Rural (33° 37.126' S 70° 54.037' W): Área abierta alejada de sectores industriales y carreteras. Se ha emplazado una estación monitorea en el patio de una casa de un condominio cerrado, operada por personal calificado. La avenida principal, bajo nombre de Vicuña Mackenna, está a una distancia de 0,83 km y más alejada aún está la Autopista del Sol a 3,88 km. En la sección de antecedentes se mencionó que existen antecedentes que indican que la quema de biomasa en invierno es especialmente importante.



Figura 17: Estación de monitoreo Peñaflo.



Figura 18: Alrededores de la estación de monitoreo Peñaflo.

USACH-Background Rural (33° 26.632' S 70° 41.049' W): los equipos en USACH se instalaron a 30 m de altura, en el interior de una caseta de monitoreo ubicada en el techo del departamento de mecánica de la Universidad de Santiago de Chile. Esta configuración evita el impacto de fuentes emisoras directas (emisiones frescas) y favorece el monitoreo de las “condiciones de fondo” o de background. Las

avenidas más cercanas fueron Avenida Libertador Bernardo O'Higgins y Avenida General Velásquez, aproximadamente a 0,70 km de cada una.



Figura 19: Fotografías de la estación USACH.

Los antecedentes que justifican la elección de USACH y Peñaflor como sitios background y emisiones de leña, respectivamente; están basados en mediciones de distribución por tamaño de MP (Coordinación Transantiago, 2010). Si el monitoreo se realiza a escasos metros de la fuente emisora (en este caso calles Alameda y La Cisterna) se miden las emisiones frescas del transporte encontrándose una acumulación importante de partículas ultrafinas centradas 14 y 24 nm. Por el contrario, cuando la toma de muestra está alejada de la fuente emisora (en este caso USACH), las partículas atraviesan distancias mayores antes de ingresar a la toma de muestra del instrumento, aumentando la probabilidad de colisión y facilitando los procesos de aglomeración/acumulación. Por otro lado, este efecto se ve incrementado en atmósferas saturadas como es el caso de Santiago en época de invierno. Asimismo, el monitoreo captura un aerosol relativamente “viejo” de mayor tamaño y menor en número, mostrando sólo un modo de acumulación centrado entre 80nm.

SITIOS BACKGROUND

SITIOS IMPACTADOS POR EMISIONES FRESCAS DE TRANSPORTE

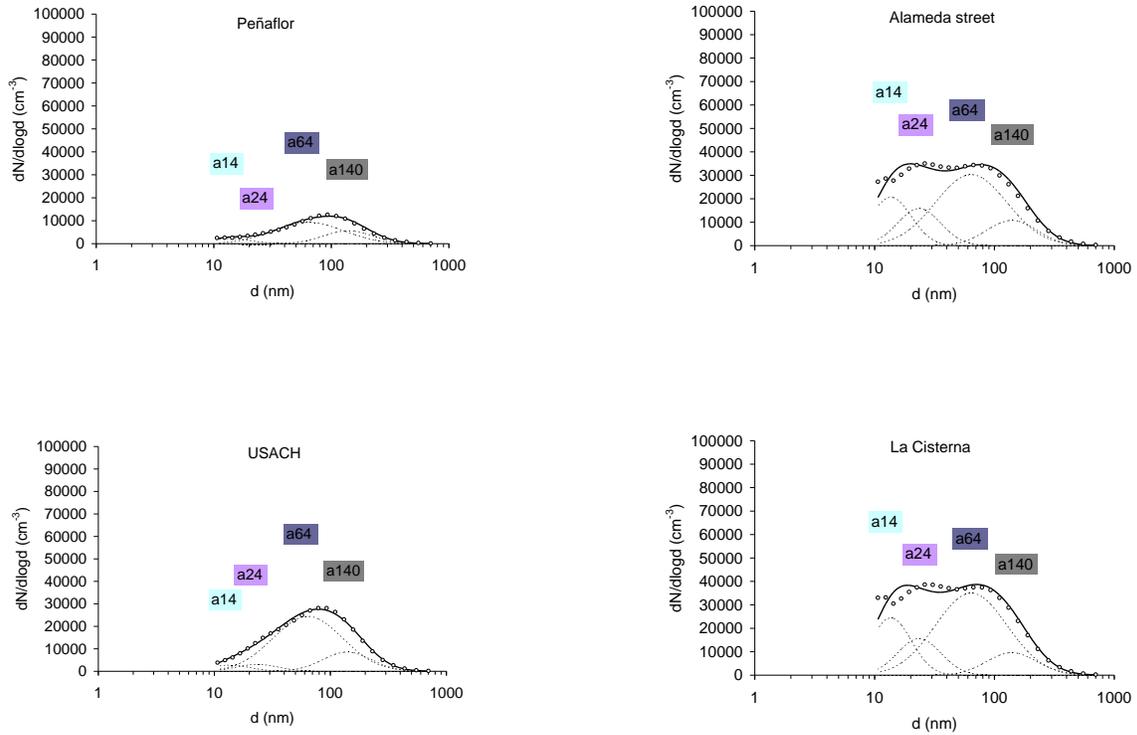


Figura 20: Distribución de tamaño del número de partículas en Peñaflor, USACH, La Cisterna y Alameda durante campañas de invierno 2009 (Coordinación Transantiago 2009). También son mostrados la contribución de los cuatro modos log normales centrados en 14nm, 24nm, 64nm, y 140m respectivamente.

6.2 SELECCIÓN DEL EQUIPAMIENTO UTILIZADO

La campaña de monitoreo implicó la ejecución de mediciones con equipamiento discreto, continuo y pasivo para la determinación de concentración de componentes inorgánicos del MP_{2,5}. La Tabla 5 resume el equipamiento utilizado.

Tabla 5: Equipamiento utilizado, campaña de monitoreo invierno 2011, Región Metropolitana.

EQUIPO	PARÁMETROS	PRINCIPIO
Filterpack	Gases NH ₃ , SO ₂ y HNO ₃ Particulado NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻ .	Colección de MP en filtros, para análisis químicos en el IVL.
ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)	Particulado NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , y aerosoles orgánicos.	Análisis in-situ de MP ultrafino mediante espectrometría de masas.
Tubos pasivos	Gases NH ₃ , SO ₂ , NO _x .	Muestreo por difusión. Análisis químicos en el IVL.
SUNSET*	Carbono Orgánico (OC) y Carbono Elemental (EC)	Colección de MP _{2,5} en filtros para la diferenciación térmica entre OC y EC.
Aethalometer*	BC (Black Carbon)	Absorción de radiación IR.

La campaña de monitoreo se realizó entre el 15 de agosto hasta el 30 de septiembre del año 2011. Los períodos de medición en cada sitio se describen en la sección siguiente.

6.2.1 MEDICIÓN ON-LINE EQUIPO ACSM (MEDICIÓN DE COMPUESTOS NO REFRACTARIOS DE MP).

El monitoreo on-line de compuestos no refractarios de MP (Nitrato, Sulfato, Cloruro y Amonio) se realizó utilizando dos instrumentos ACSM, instalados en USACH y Peñaflor, respectivamente. Cada uno de ellos tiene un tiempo de resolución aproximado de 30 minutos. El período de funcionamiento de en cada sitio fue el siguiente:

- Estación Peñaflor: desde el 16 de agosto hasta el 2 de septiembre del año 2011.
- Estación USACH: desde el 15 de agosto hasta el 30 de septiembre del año 2011.

La supervisión de los equipos se realizó diariamente.

Durante el inicio de las mediciones en ambos sitios, ambos instrumentos fueron calibrados, actividad llevada a cabo en conjunto con los expertos del Instituto Finlandés de Meteorología (FMI).

6.2.2 MEDICIÓN ON-LINE EQUIPOS SUNSET Y AETHALOMETER.

Un equipo de monitoreo SUNSET estuvo funcionando durante la campaña de monitoreo en la estación USACH.

En la estación de Peñaflor estuvo funcionando el equipo Aethalometer.

Cabe mencionar que la supervisión del funcionamiento de estos equipos estuvo a cargo de la empresa SETEC Ltda. El trabajo del Centro Mario Molina Chile consiste en el procesamiento de éstos, una vez validados.

6.2.3 MEDICIONES EN FILTROS PARA ANÁLISIS QUÍMICOS

En paralelo con el funcionamiento de los instrumentos ACSM, se llevaron a cabo mediciones discretas con filtepack. El protocolo desarrollado en la estación USACH fue el siguiente.

- 25 de agosto hasta el 1 de septiembre utilizando un recambio de muestras diarias con resolución de 24 hrs.
- 1 de septiembre hasta el 30 de septiembre utilizando una resolución de 73 horas (3 días).

El protocolo desarrollado en Peñaflor fue el siguiente:

- 26 de agosto hasta el 1 de septiembre del 2011 utilizando una sustitución diaria (24 hrs).

Los análisis de los filtros se realizaron en forma integrada, es decir seleccionando muestras en función de los resultados continuos del instrumental ACSM.

Los análisis químicos de filtros se desarrollaron en el Instituto Sueco de Investigación de la Atmósfera (IVL), entidad con reconocida experticia en el desarrollo de este tipo de proyectos.

Por otra parte, la utilización del instrumental ACSM forma parte de un trabajo en conjunto con el Instituto Meteorológico Finlandés⁸, cuyo objetivo es determinar las mayores fuentes emisoras de partículas finas de Santiago.

6.2.4 MONITOREO DE GASES PRECURSORES POR DIFUSIÓN

El monitoreo pasivo de NH₃ se realizó utilizando una campaña de monitoreo de exposición semanal. Los tubos fueron instalados miércoles 30 de agosto y retirados el miércoles 5 de septiembre. Los tubos fueron instalados en todo Santiago.

La elección de los puntos de monitoreo con tubos pasivos para la medición de las concentraciones de NH₃ consideró la distribución homogénea de dichos tubos en la cuenca de Santiago. Éstos son mostrados en la Figura 21 y Tabla 6, utilizando un total de 13 tubos.

⁸ Más información sobre este proyecto se puede encontrar en <http://en.ilmatietaenlaitos.fi/press-release/431399>.

La distribución de tubos consideró la dirección predominante del viento (Sur Oeste - Este) y la cercanía a conocidas fuentes de amoniaco debido a la actividad ganadera (Zona Oeste y cercanas a punto Maipú).



Figura 21: Ubicación de los tubos pasivos RM 2011.

Tabla 6: Información georreferenciada de la estación de la ubicación de los tubos pasivos.

SITIO	LATITUD	LONGITUD
Peñaflor	33° 40,035'S	70° 55,862'W
Ciudad Satélite	33° 33,297'S	70° 47,676'W
Huechuraba	33° 22,621'S	70° 37,689'W
Santiago	33° 26,632'S	70° 38,058'W
USACH	33° 27,051'S	70° 41,049'W
La Granja	33° 29,949'S	70° 37,933'W
Las Condes	33° 24,593'S	70° 33,514'W
Peñalolén	33° 28,529'S	70° 33,074'W
La Florida	33° 32,389'S	70° 34,127'W
Lo Barnechea	33° 21,662'S	70° 29,215'W
Vespucio / Santa Rosa	33° 32,433'S	70° 38,023'W
Cerrillos	33° 29,417'S	70° 42,787'W
Pudahuel	33° 26,269'S	70° 45,007'W
La Farfana	33° 30,870'S	70° 45,536'W

7 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MP FINO DE LAS PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN Y LA RESPONSABILIDAD DE ESTAS FUENTES EN LA FORMACIÓN DE AEROSOL.

7.1 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE GASES PRECURSORES DE MP_{2.5}

En la Tabla 7 se entregan las concentraciones puntuales medidas por los muestreadores pasivos. Cabe mencionar que en USACH y Peñaflor se encuentran valores dentro de los mismos órdenes de magnitud que los medidos por los instrumentos filterpack. Para facilitar la lectura de la distribución espacial de concentración de gases se han construido mapas de isolíneas de concentración, los que son mostrados en la Figura 22-Figura 25. Las concentraciones de SO₂ variaron entre 0.7 µg/m³ (Lo Barnechea) a 1.96 µg/m³ (Santa Rosa) con un promedio de 1.12. Los niveles de NH₃ variaron entre 7.5 µg/m³ (Lo Barnechea) y 21.5 µg/m³ (Huechuraba), con un promedio de 14.61 µg/m³. Finalmente el NO y el NO₂ presentan similar distribución, con mayores concentraciones en Las Condes y menores en Peñaflor, variando 99.3-35.2 µg/m³ para NO y 58-14.9 µg/m³ para NO₂.

Tabla 7: Concentraciones de Gases Precursores de muestreadores Pasivos. Tsp indica condiciones de presión y temperatura estándar.

UBICACIÓN	SO ₂ µg/m ³ STP	NH ₃ µg/m ³ STP	NO µg/m ³ STP	NO ₂ µg/m ³ STP
Las Condes	0.79	13.7	99.3	58.0
Santiago	1.45	12.6	65.6	55.7
Quilicura	0.85	15.4	89.3	51.3
USACH	1.43	12.5	93.0	50.0
La Florida	0.87	13.7	75.6	38.8
Pudahuel	<0.7	16.5	69.3	38.2
La Farfana	0.86	14.1	71.9	35.0
Ciudad Satellite	1.16	14.0	70.3	34.9
Peñaflor	0.81	13.7	35.2	14.9
Huechuraba	1.38	21.5		
El Bosque	1.61	19.2		
Sta. Rosa	1.96	19.1		
La Granja	1.22	15.2		
Cerrillos	1.02	14.4		
Penalolen	1.04	10.7		
Lo Barnechea	<0.7	7.5		
PROMEDIO	1.12	14.61	74.39	41.87

En resumen se indica que las concentraciones de NH₃ y SO₂ presentan una distribución espacial semejante, con mayores niveles en el hacia el sur y norte de la región, mientras que la distribución de NO/NO₂ indica mayores concentraciones hacia el sector alto (oriente) de la RM.

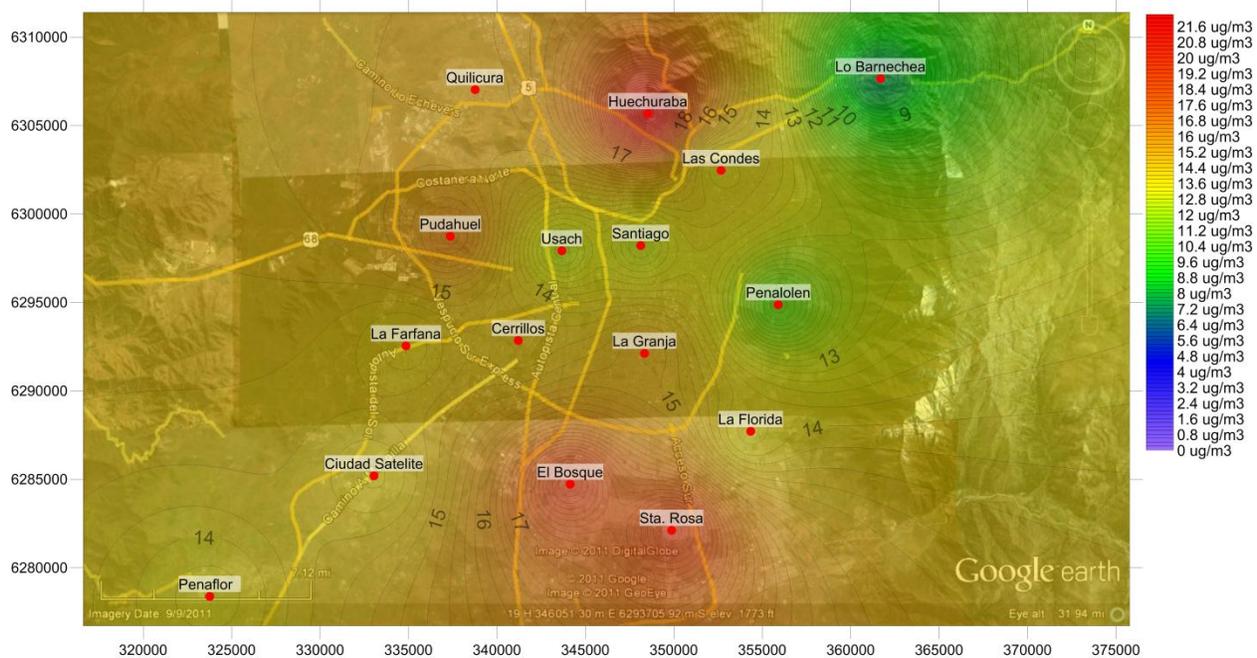


Figura 22 : Distribución espacial de concentración NH₃, RM 2011.

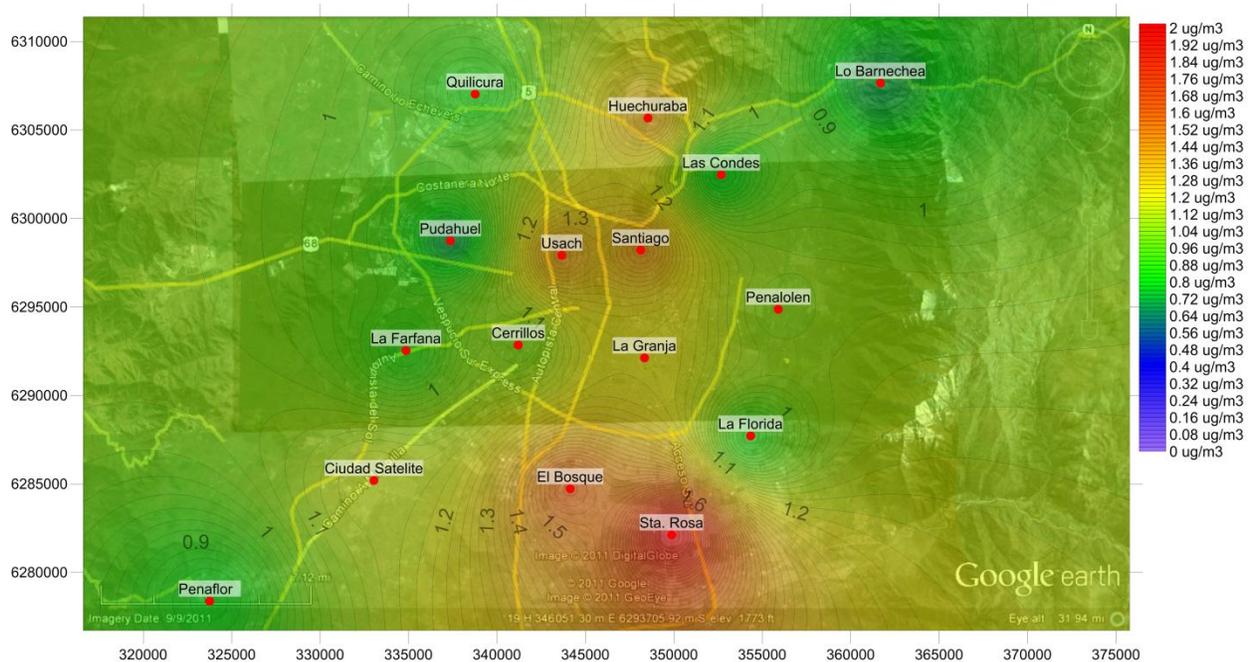


Figura 23: Distribución espacial de concentración SO₂, RM 2011.

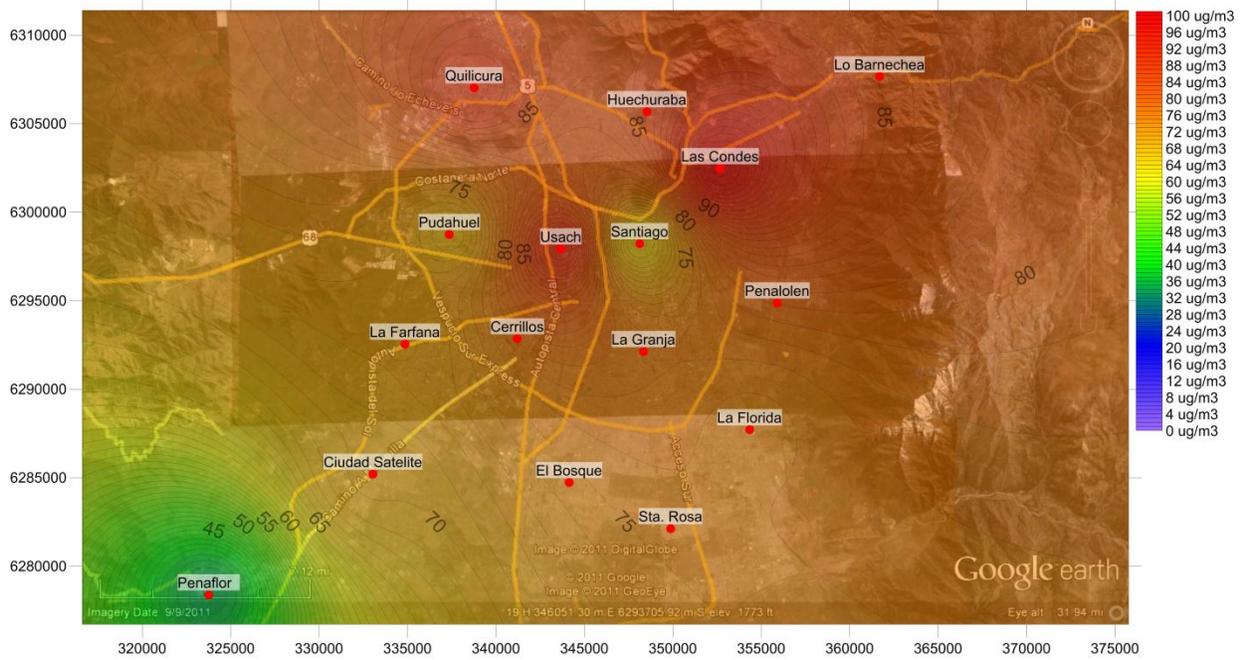


Figura 24: Distribución espacial de concentración NO, RM 2011.

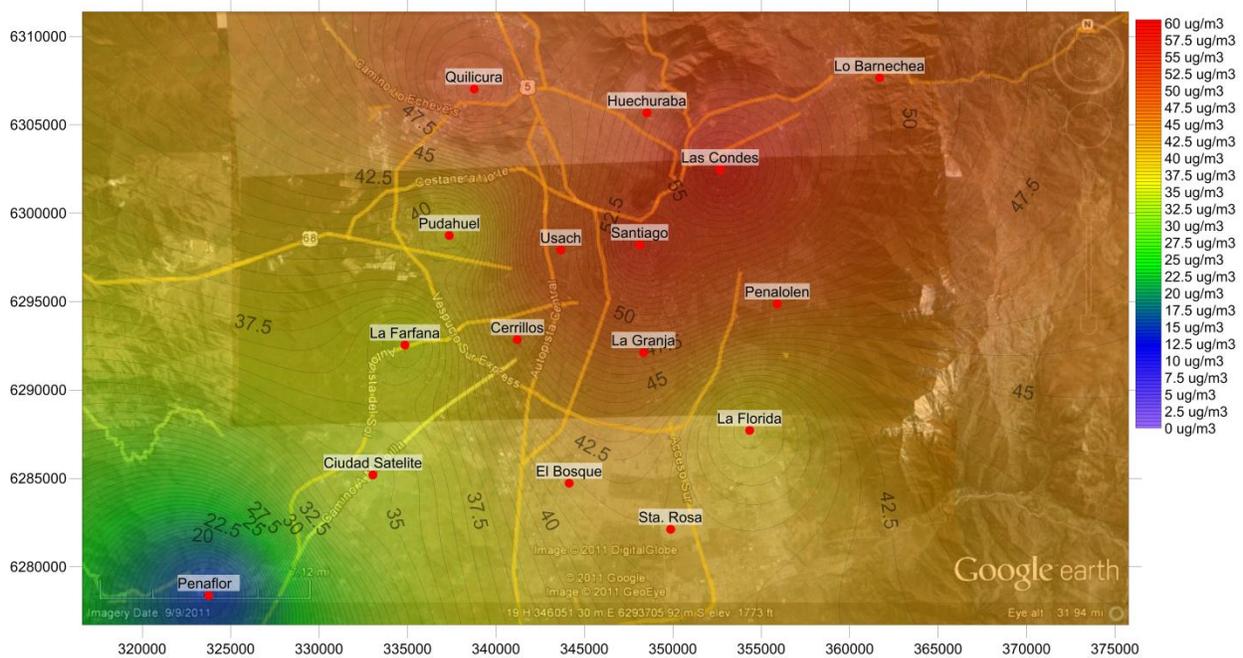


Figura 25: Distribución espacial de concentración NO₂, RM 2011..

7.2 CONCENTRACIÓN DE MP_{2,5}

En la estación USACH durante la ejecución de la campaña se dispuso de monitoreo de concentración de 24 hrs de MP_{2,5} utilizando filtros.

Históricamente, la estación MACAM de Pudahuel es la estación con mayores niveles de concentración de MP, y se encuentra aproximadamente a 6.5 kms al oeste de USACH. Por otra parte la estación de Parque O'Higgins está ubicada a menor distancia, 2.8 kms hacia el sureste. La serie de concentración comparada para las tres estaciones nombradas se entrega en la Figura 26. Es importante mencionar que el equipo instalado en USACH realiza mediciones por atenuación de rayos beta (SM200, OPSIS AB), en tanto que los instrumentos de las estaciones MACAM utilizan mediciones TEOM. Los datos de concentración de MP_{2,5} de las estaciones MACAM fueron obtenidos desde el portal SINCA (Sistema Nacional de Calidad del Aire).

En general se observa una respuesta común en todas las estaciones, sin embargo se observan algunas concentraciones visiblemente altas en la estación de Pudahuel (19 y 20 de agosto).

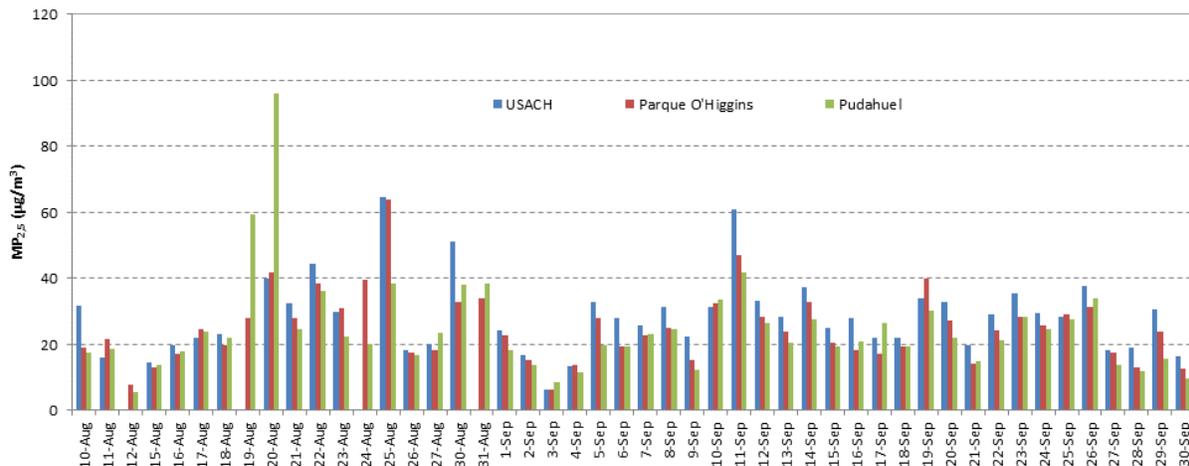


Figura 26: Concentración promedio de 24 hrs de MP_{2,5} para la estación USACH (equipo SM200, lector de atenuación beta), y estaciones MACAM Parque O'Higgins y Pudahuel (equipo TEOM).

Una regresión por mínimos cuadrados facilita la identificación de las diferencias entre las estaciones de monitoreo, la que se entrega en la Figura 27. Alto coeficiente de correlación se observa para P O'Higgins v/s USACH ($R^2=0.84$) en comparación con el análisis de Pudahuel v/s USACH ($R^2=0.39$). La baja correlación en Pudahuel se debe a los altos valores observados los días 18 y 19 de agosto, indicando la presencia de algún factor local (por ejemplo fuente emisora local). La eliminación de estos valores hace que el coeficiente de correlación muestre un valor similar al de Parque O'Higgins ($R^2=0.75$).

En ambos casos las concentraciones medidas en la Red MACAM tienden a ser entre un 17-40% más bajas que las medidas en USACH, debido probablemente a la utilización de diferentes metodologías de medición.

En consecuencia, este análisis permite utilizar la estación de Parque O'Higgins y Pudahuel como información de apoyo a las mediciones realizadas en USACH.

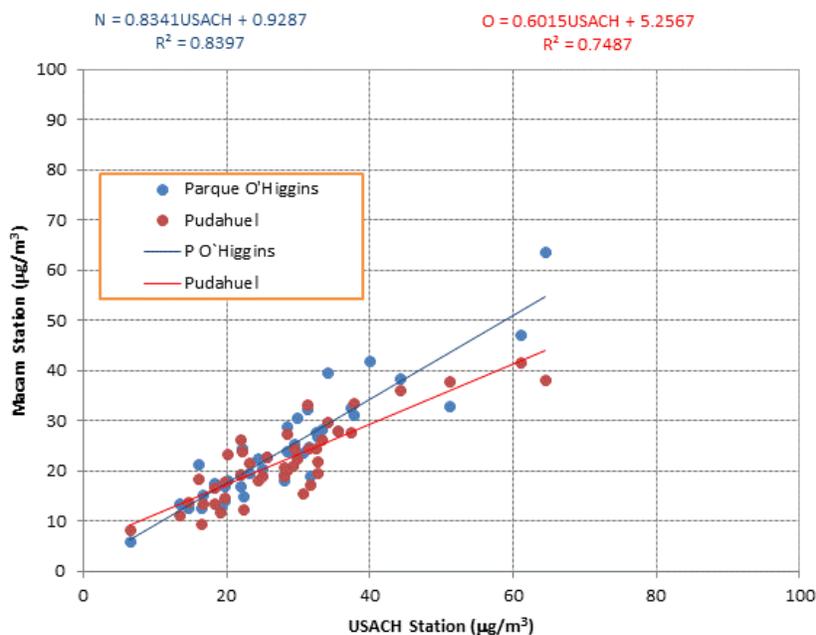


Figura 27: Regresión lineal por mínimos cuadrados entre las concentraciones de $MP_{2.5}$ medidas en USACH con Parque O'Higgins (N) y Pudahuel (O).

De igual manera, las concentraciones medidas en Talagante se utilizaron como información de apoyo a las mediciones realizadas en Peñaflor. El análisis entrega un coeficiente de correlación alto ($R^2=0.79$) indicando que ambos instrumentos responden a una variabilidad común (ver Figura 28). Sin embargo, sin embargo se encuentra un coeficiente de intercepción alto ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y en general las concentraciones medidas en Talagante son cerca de 38% más bajas que las medidas en Peñaflor (Figura 29).

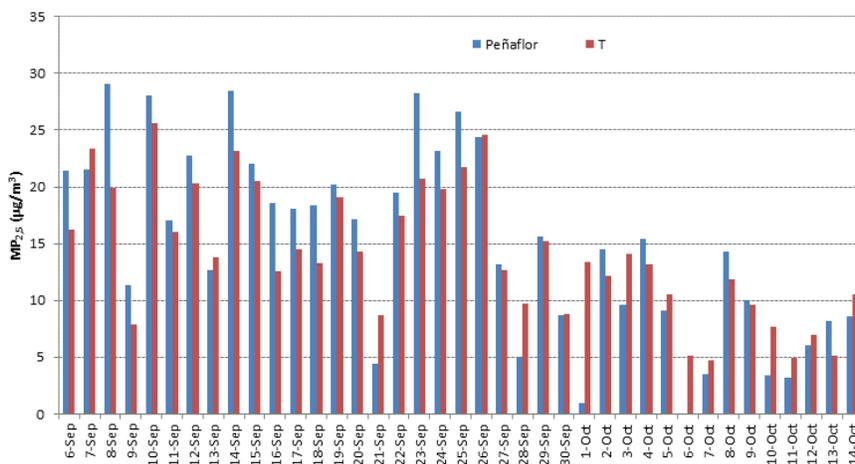


Figura 28: Concentración promedio de 24 hrs de MP_{2,5} para la estación Peñaflores (equipo SM200, lector de atenuación beta), y estación MACAM Talagante (T) (equipo TEOM).

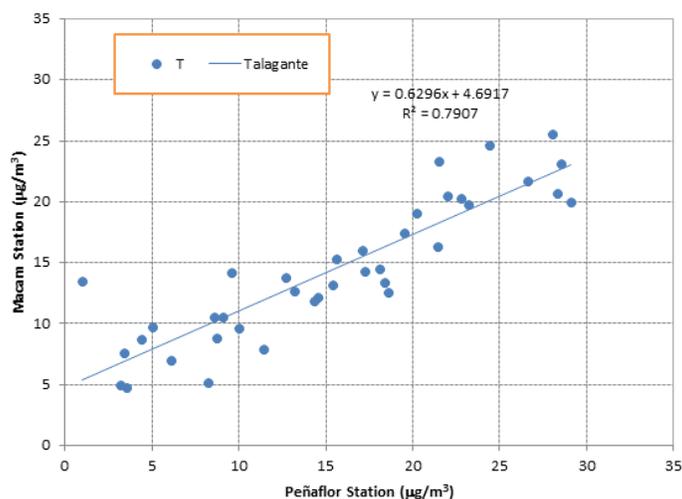


Figura 29: Regresión lineal por mínimos cuadrados entre las concentraciones de MP_{2,5} medidas en Peñaflores con Talagante.

A continuación se realiza un análisis de las concentraciones horarias de Parque O'Higgins, Pudahuel y Talagante, que posteriormente serán comparadas con las mediciones de iones inorgánicos medidos en cada sitio (USACH y Peñaflores respectivamente). El análisis se realizó para los meses de agosto y septiembre del año 2011.

En la Tabla 8 se entrega un resumen estadístico para las concentraciones de MP de las estaciones de Pudahuel, Parque O'Higgins y Talagante.

Tabla 8: Estadística descriptiva de la concentración de MP₁₀, MP_{2,5}, para las estaciones de Parque O'Higgins, Pudahuel y Talagante. "N" indica número de datos y "σ" indica desviación estándar.

PARÁMETRO	N	Promedio (µg/m ³)	σ (µg/m ³)	Mínimo (µg/m ³)	Máximo (µg/m ³)	Rango (µg/m ³)
MP _{2,5} P O'Higgins	2159	23.6	18.26	0.50	129.50	129.00
MP _{2,5} Pudahuel	2146	22.6	21.25	0.50	212.50	212.00
MP _{2,5} Talagante	2164	18.4	15.60	0.50	129.50	129.00
MP ₁₀ P O'Higgins	2160	65.9	48.26	0.50	428.50	428.00
MP ₁₀ Pudahuel	2155	58.5	44.08	0.50	363.50	363.00
MP ₁₀ Talagante	2175	40.3	29.42	0.50	276.00	275.50

Para el MP₁₀ se observa un gradiente de concentración de Parque>Pudahuel>Talagante, con un rango promedio de 65.9-40.3 µg/m³. La situación para MP_{2,5} indica mayor similitud entre Pudahuel (O) y Parque (N) (23.6 y 22.6 µg/m³, respectivamente) y significativamente más alta que Talagante (T) (18.4

$\mu\text{g}/\text{m}^3$). A pesar de la similitud entre las estaciones urbanas, diferencias importantes se encuentran en la dispersión de concentración. Para esto se han construido gráficos de caja para MP_{10} y $\text{MP}_{2,5}$, los que se entregan en la Figura 30 y Figura 31, respectivamente. Se puede observar que las mayores concentraciones horarias se encuentran la estación de Pudahuel, lo que podría estar indicando impacto de fuentes locales que se presentan bajo determinadas condiciones.

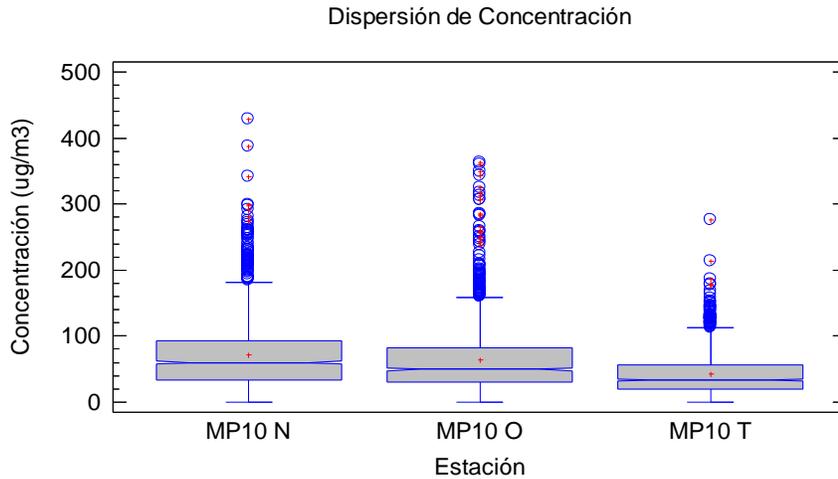


Figura 30: Concentración de MP_{10} para los meses de agosto y septiembre del año 2011.

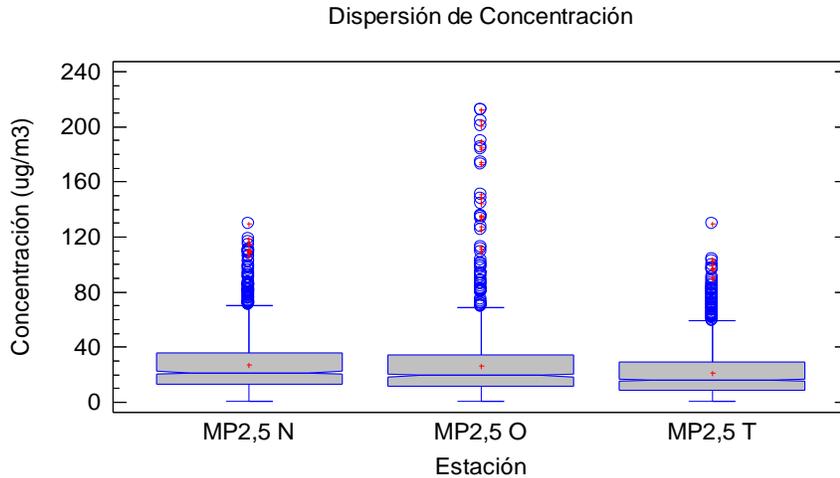


Figura 31: Concentración de $\text{MP}_{2,5}$ para los meses de agosto y septiembre del año 2011.

La concentración de los contaminantes se ve influenciada principalmente por la altura de la capa de mezcla, la que varía en función del día (producto del calentamiento de la superficie terrestre). Además mayores vientos favorecen la dispersión de contaminantes, ejerciendo que las concentraciones bajen. Para remover el efecto meteorológico se realizó un análisis del cociente $\text{MP}_{2,5}/\text{MP}_{10}$ en las tres estaciones anteriores. Este ejercicio permite evaluar el aporte del $\text{MP}_{2,5}$ al MP_{10} , y cambios en este cociente se relacionan con fuentes específicas de ellos (primarias y/o secundarias). Se evaluó el perfil promedio diario, el cual es mostrado en la Figura 32-Figura 34.

Mayores relaciones $MP_{2,5}/MP_{10}$ se observan en la estación rural, alcanzando en algunas horas casi el 64%. Los valores en Parque y Pudahuel tienden a ser semejantes.

El cociente $MP_{2,5}/MP_{10}$ muestra un máximo en Talagante a las 3 hrs, en tanto que en Parque y Pudahuel el máximo se observa a las 4-5 hrs (una hora más tarde aproximadamente). Un segundo máximo se presenta al medio día en todas las estaciones, el cual es más claro en la estación rural. Los valores más bajos se encuentran en las horas de la tarde (aproximadamente a las 17 hrs), momento en el cual comienzan a subir.

Por lo tanto es posible identificar dos períodos con alta generación de $MP_{2,5}$ a partir del perfil promedio diario. El primero se da durante la madrugada, y un segundo al medio día. Este comportamiento obedece a la emisión de fuentes específicas de $MP_{2,5}$ (principalmente combustión) y también a la formación de aerosoles secundarios.

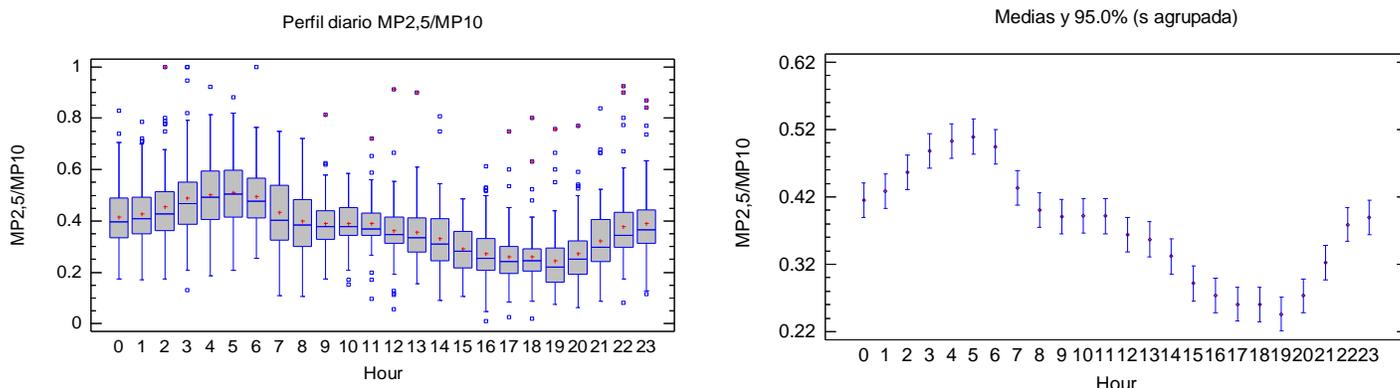


Figura 32: Perfil diario de $MP_{2,5}/MP_{10}$, para la estación Parque O'Higgins (agosto-septiembre 2011).

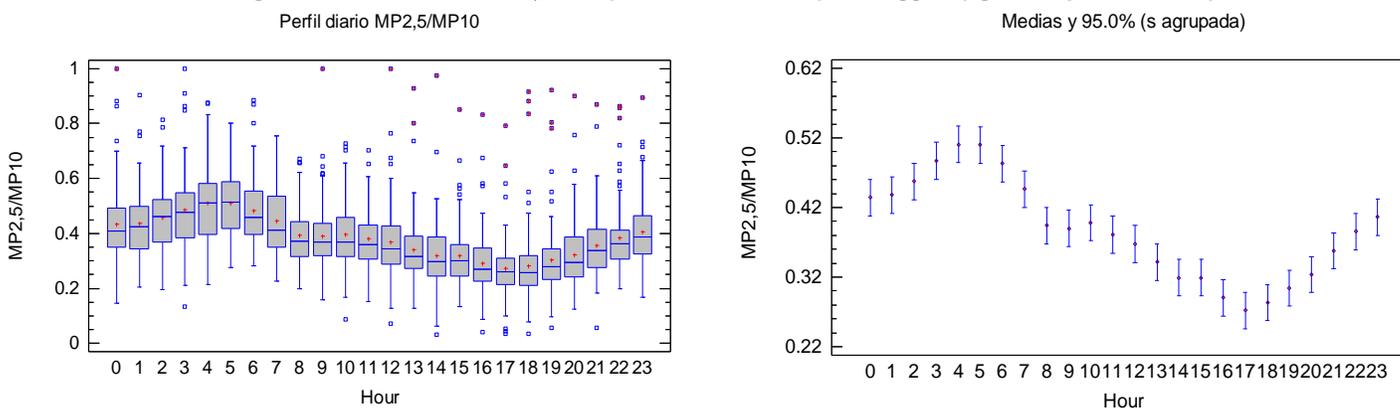


Figura 33: Perfil diario de $MP_{2,5}/MP_{10}$, para la estación Pudahuel (agosto-septiembre 2011).

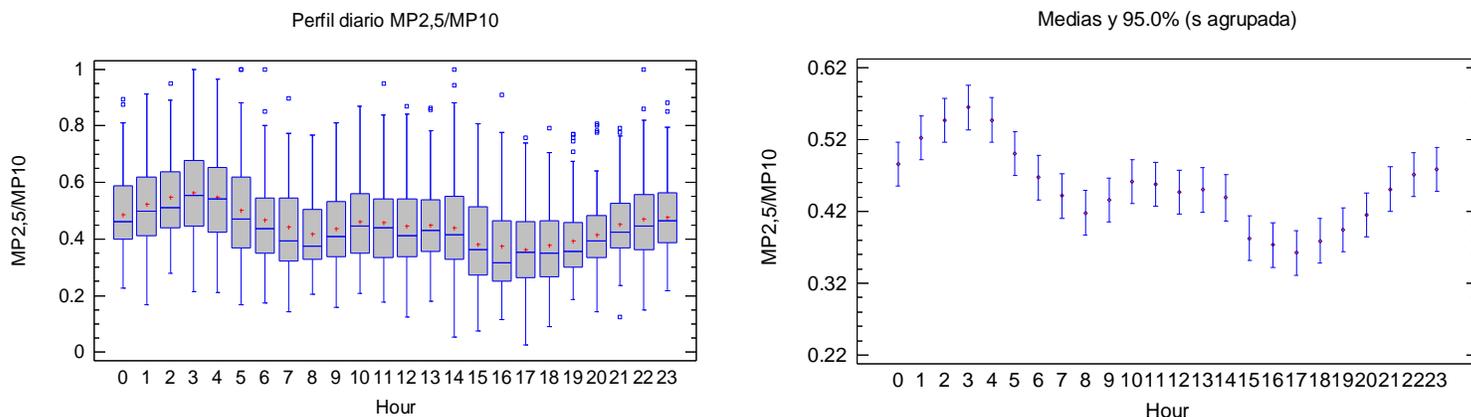


Figura 34: Perfil diario del cociente $MP_{2,5}/MP_{10}$, para la estación Talagante (agosto-septiembre 2011).

7.3 CARACTERIZACIÓN DE AEROSOL SECUNDARIOS

7.3.1 RESULTADOS CONTINUOS ACSM

El instrumental ACSM entrega concentraciones on-line componentes inorgánicos no refractarios del MP. Está configurado para medir $MP_{1,0}$. Así, componentes inorgánicos tales como NaCl y KCl no son medidos por este instrumento, sin embargo estos componentes suelen aportar en baja proporción al MP. En efecto, (Sun, et al., 2011) encontró que los principales componentes de $MP_{1,0}$ en New York son los aerosoles orgánicos (OA) y sulfatos, aportando con un 54% y un 24% respectivamente. Indicó también un ciclo diurno, en donde tanto los OA y los sulfatos mostraron un máximo de concentración en torno al medio día producto de la actividad fotoquímica. Mediante la aplicación del modelo receptor PMF (Positive Matrix Factorization) a los espectros de masas de alta resolución permitió identificar entre dos fuentes primarias (POA): tráfico y cocina; y tres componentes orgánicos secundarios (SOA): altamente oxidados (regionales de baja volatilidad), menos oxidados (semivolátiles) y enriquecidos con nitrógeno (compuestos tipo aminos).

Es conveniente también mencionar que el instrumental ACSM posee una eficiencia de colección de partículas del 50% ($CE=0.5$), acorde con lo presentado en (Sun, et al., 2011). Esto se explica debido a que existen pérdidas de partículas por el rebote de ellas en el vaporizador (Matthew et al. 2008) y/o también debido a que ocurre una transmisión parcial de partículas por en el lente (Aiken, et al., 2009). Estudios especializados recomiendan utilizar una CE de 50% para el monitoreo de aerosoles atmosféricos urbanos, como el caso de la RM.

En la Figura 35 y Figura 36 se entregan las concentraciones de $MP_{2,5}$ y la suma de los principales componentes del $MP_{2,5}$ ($Org+SO_4^-+NO_3^-+NH_4^++Cl^-+BC$) determinado en el sector urbano y rural respectivamente. Se observa que ambas estaciones responden a una variabilidad común temporal indicando representatividad de las mediciones.

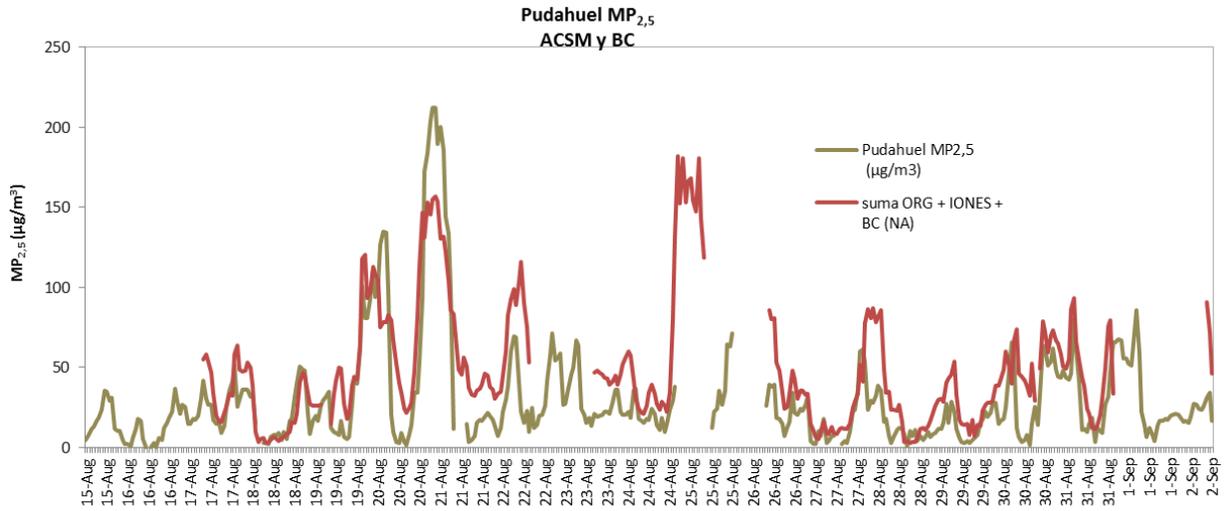


Figura 35: Serie de tiempo de concentración de Talagante comparada con la suma de los compuestos no refractarios medidos por el instrumento ACSM (Org+SO4+NO3+Cl+NH4) más la determinaciones de BC de Peñaflor.

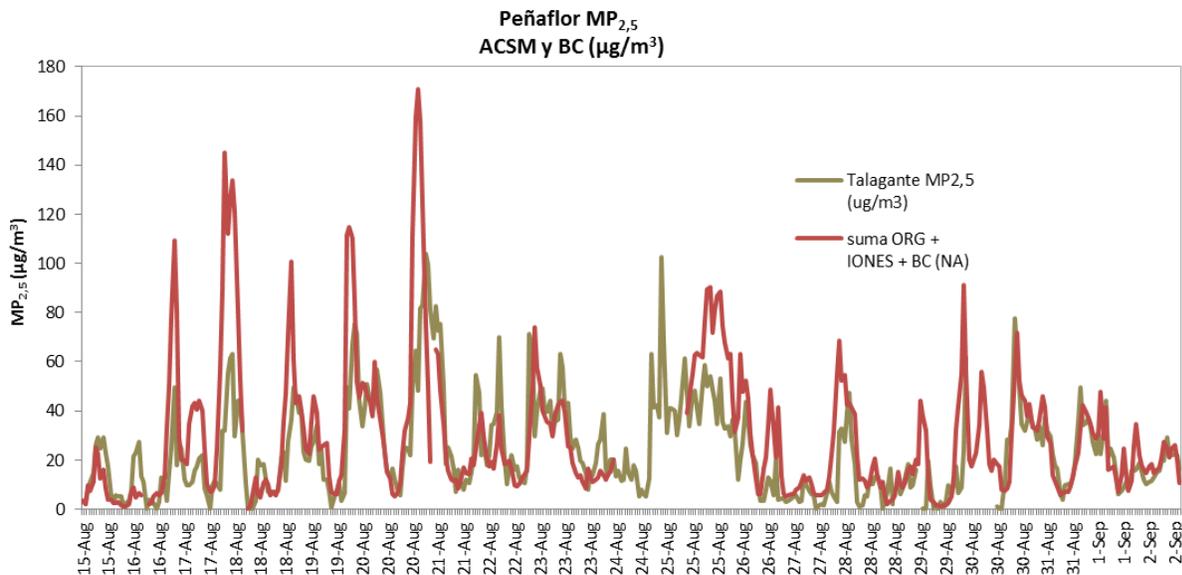


Figura 36: Serie de tiempo de concentración de Pudahuel comparada con la suma de los compuestos no refractarios medidos por el instrumento ACSM (Org+SO4+NO3+Cl+NH4) más la determinaciones de BC de USACH.

En la estación de Pudahuel (Figura 37) se pueden identificar cuatro períodos de altos niveles de concentración de $MP_{2,5}$.

- V. El primero se encuentra entre los días 20 y 21 de agosto, que se caracteriza por una alta oscilación diaria de humedad y temperatura. Este incremento está dominado por los componentes orgánicos.

- VI. Entre el 25 y 27 de agosto se aprecian altas concentraciones de todos los componentes no refractarios, cuya meteorología se caracteriza por presentar bajas temperaturas y alta humedad.
- VII. Entre el 31 y 2 de septiembre se observan concentraciones moderadamente altas de $MP_{2.5}$, sin embargo para tal período no se dispone de la información completa de mediciones de ACSM, sin embargo la forma de la serie parece indicar un período especialmente con altas concentraciones de componentes inorgánicos. La meteorología durante este período de transición desde días con temperaturas altas hacia períodos con baja temperatura.
- VIII. Durante el 12 de septiembre la serie de $MP_{2.5}$ pareciera indicar un evento de alta contaminación. Durante este periodo las temperaturas fueron altas (y baja humedad), y se distingue un incremento significativo de cloruro y compuestos orgánicos.

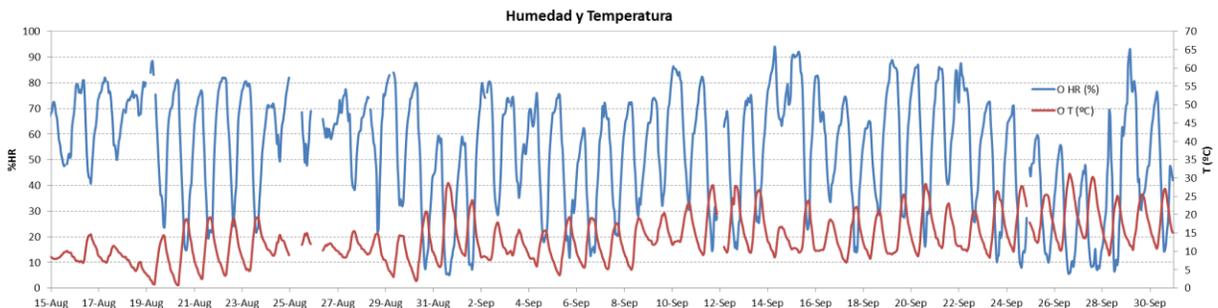
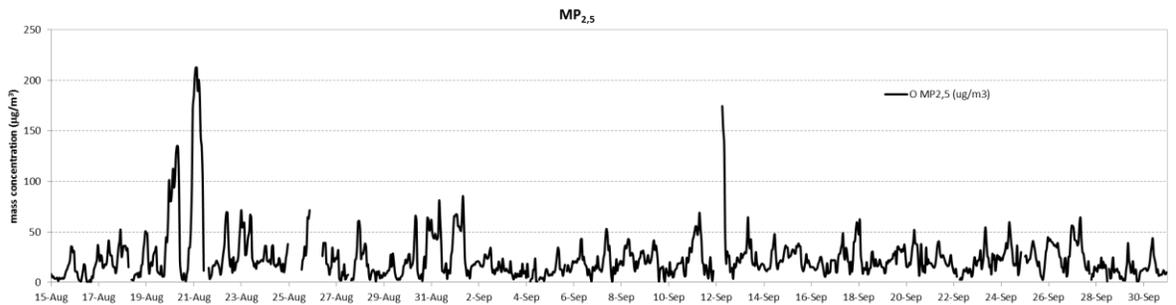
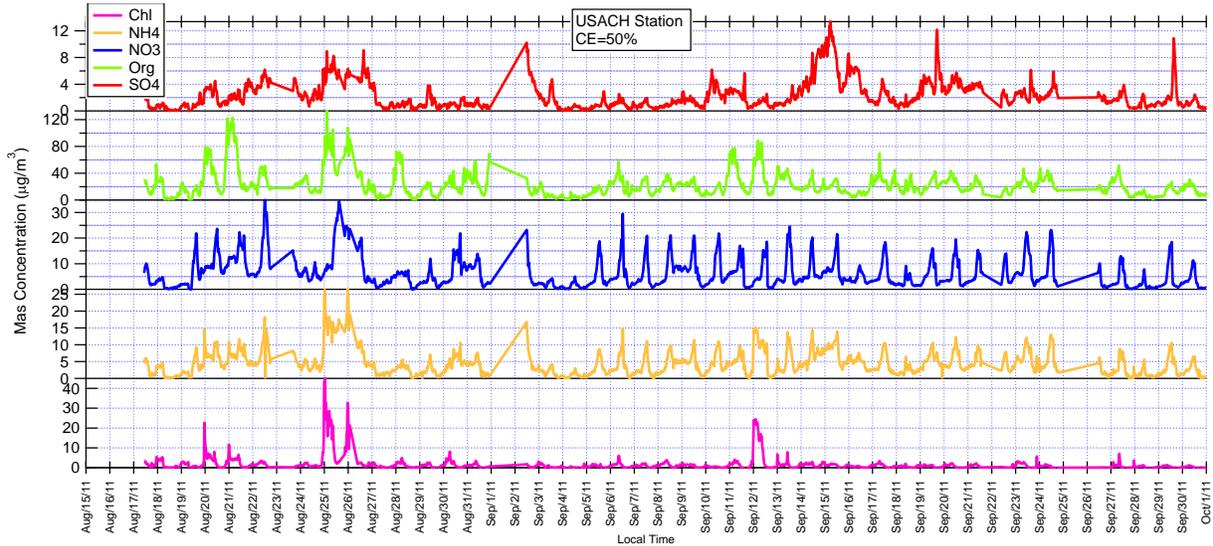
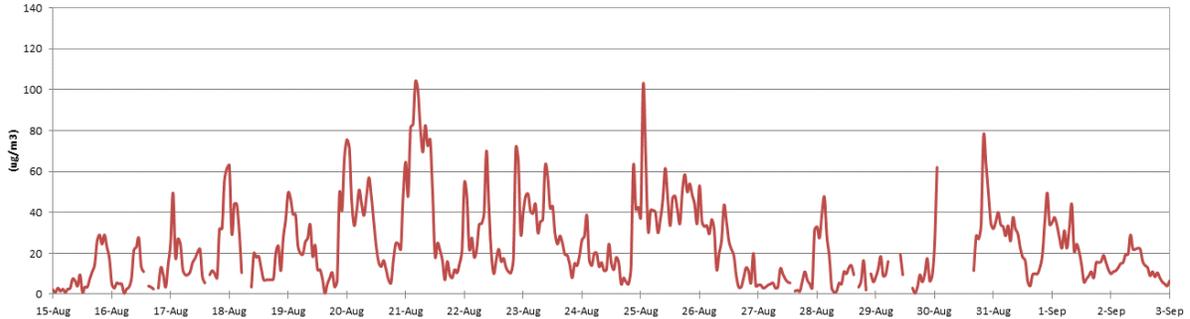
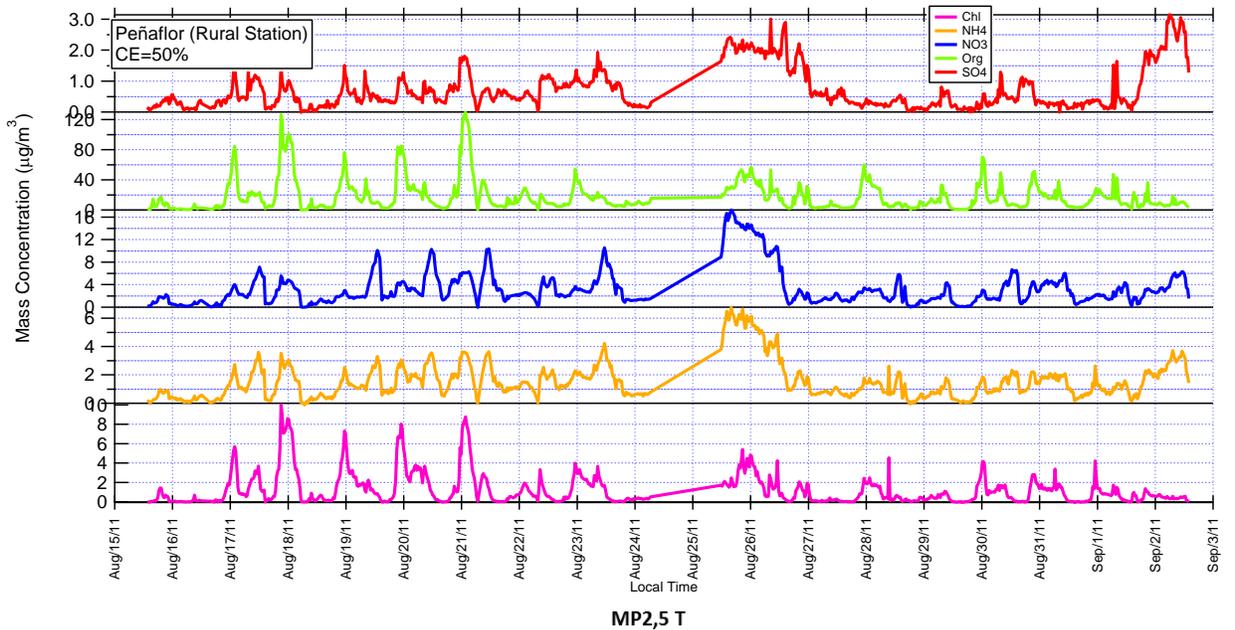


Figura 37: Serie de tiempo de concentración de componentes inorgánicos medidos en la estación de USACH y concentración horaria de MP_{2,5}, Temperatura y humedad en Parque O'Higgins.

El mismo análisis anterior se aplicó para el sector rural, el cual es mostrado en la Figura 38. En este caso se encuentra un evento de alta concentración de componentes inorgánicos durante el 24 y 25 de agosto. Este evento también se registró en USACH, por lo que es un fenómeno de escala regional en donde la mayor humedad favoreció la formación de aerosoles inorgánicos secundarios. En Peñaflor previo a este período se encontraron altas concentraciones de Cl durante todo el ciclo, mientras que posterior al evento se registran bajas concentraciones. Producto que los componentes orgánicos también disminuyen se postula que existió una variación en la fuerza de las emisiones de quema de biomasa. En efecto durante los últimos días se encuentran períodos con mayores temperaturas. Es conveniente mencionar que durante el periodo considerado se encontraron altas concentraciones de aerosoles orgánicos oxigenados, tanto en USACH como en Peñaflor, tal como lo muestra la Figura 39.



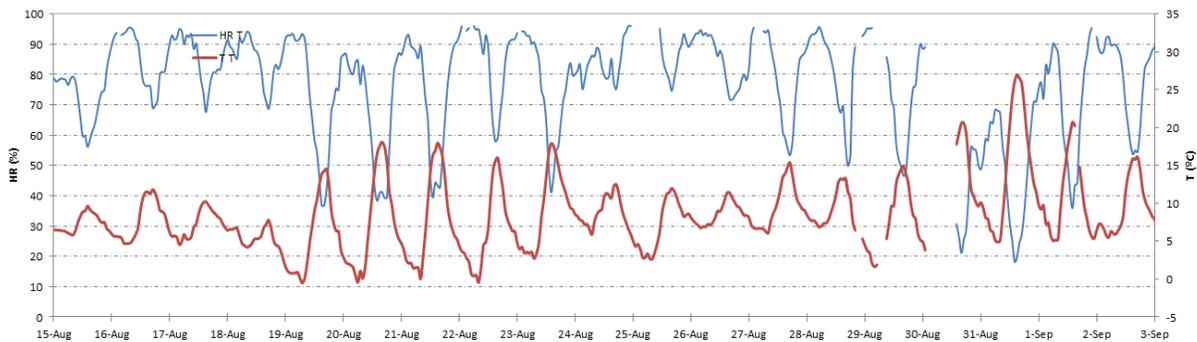


Figura 38: Serie de tiempo de concentración de componentes inorgánicos medidos en la estación de Peñaflores y concentración horaria de MP_{2.5}, Temperatura y Humedad en Talagante.

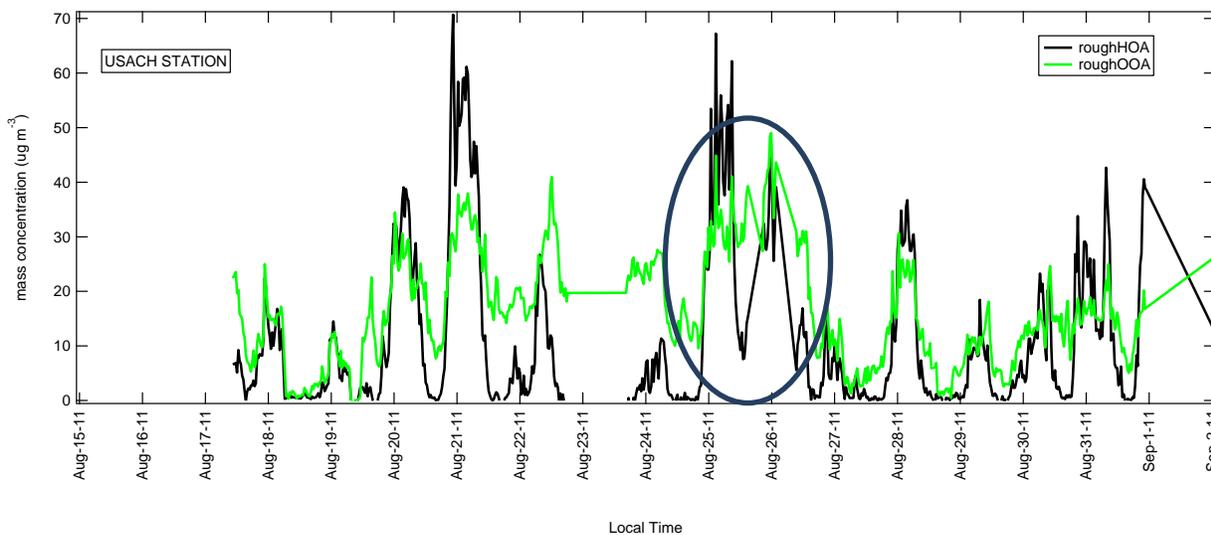
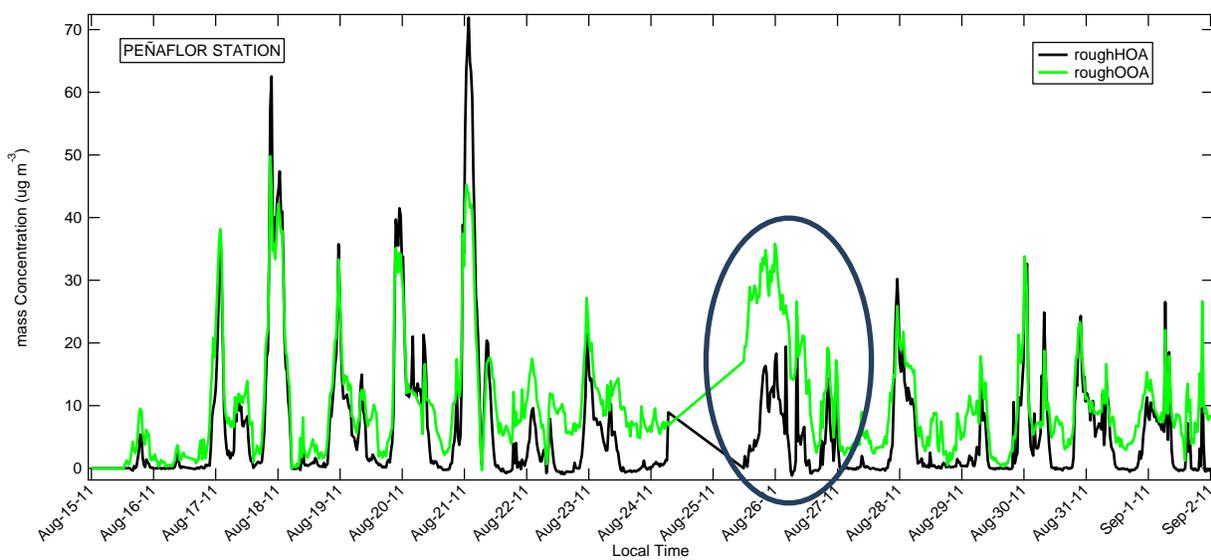


Figura 39: Serie de tiempo de concentración de aerosoles orgánicos hidrogenados (HOA) y aerosoles orgánicos oxigenados (OOA). En azul se observa un episodio con alta generación de componentes oxigenados orgánicos.

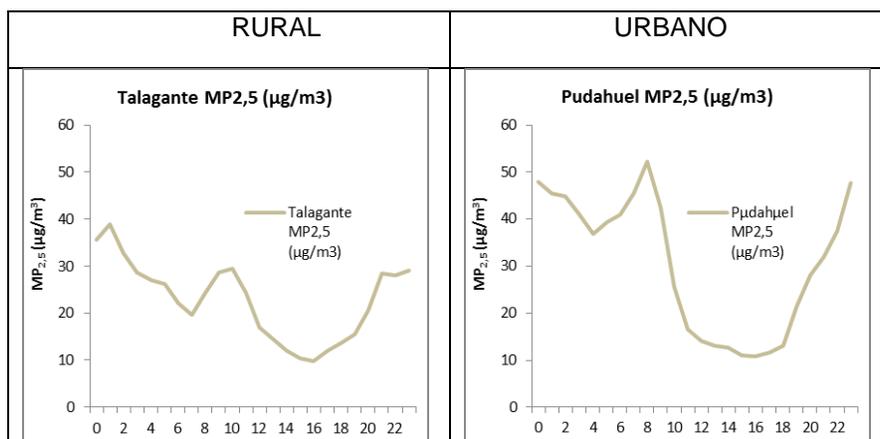
A continuación se analiza el perfil promedio diario de concentración de gases NO/NO₂ y O₃ y de MP_{2,5} para las estaciones de Pudahuel y Talagante. Cabe mencionar que los datos no se encuentran validados por la autoridad, y existe una alta probabilidad de mediciones no representativas durante algunos períodos conforme con valores anómalos que se observan en las respectivas series de tiempo. Éstas se entregan en el ANEXO II. Los perfiles promedios diarios son comparados con las mediciones realizadas en las estaciones de USACH y Peñaflores con el instrumental ACSM. Para tal propósito, el cálculo del promedio se ha limitado al período en el cual se disponen de mediciones simultáneas en ambas estaciones. Este análisis se resume en la Figura 40.

El perfil diario de MP_{2,5} presenta un máximo agudo a las 8 AM en Pudahuel, mientras que Talagante lo hace aproximadamente dos horas más tarde (10 AM). En ambas estaciones se observan altas concentraciones nocturnas debido al descenso de la inversión térmica de subsidencia y emisiones locales.

El perfil diario de NO se caracteriza por un máximo a las 7 hrs el que se presenta en ambas estaciones. Esto es consecuencia del incremento del flujo vehicular. Cabe mencionar que el máximo en Talagante indica una amplitud horaria mayor, entre las 7 y las 10 hrs, a diferencia del que exhibe Pudahuel el cual es agudo.

La oxidación del NO a NO₂ da origen al perfil diario en Talagante y Pudahuel, mostrando un máximo en torno a las 10 hrs. No obstante un incremento de las concentraciones nocturnas especialmente en la estación Pudahuel, producido por el cese de la producción del radical OH, debido a la falta de luz solar.

El perfil del ozono indica mayor concentración durante las horas de mayor radiación solar, indicando generación a partir de reacciones fotoquímicas.



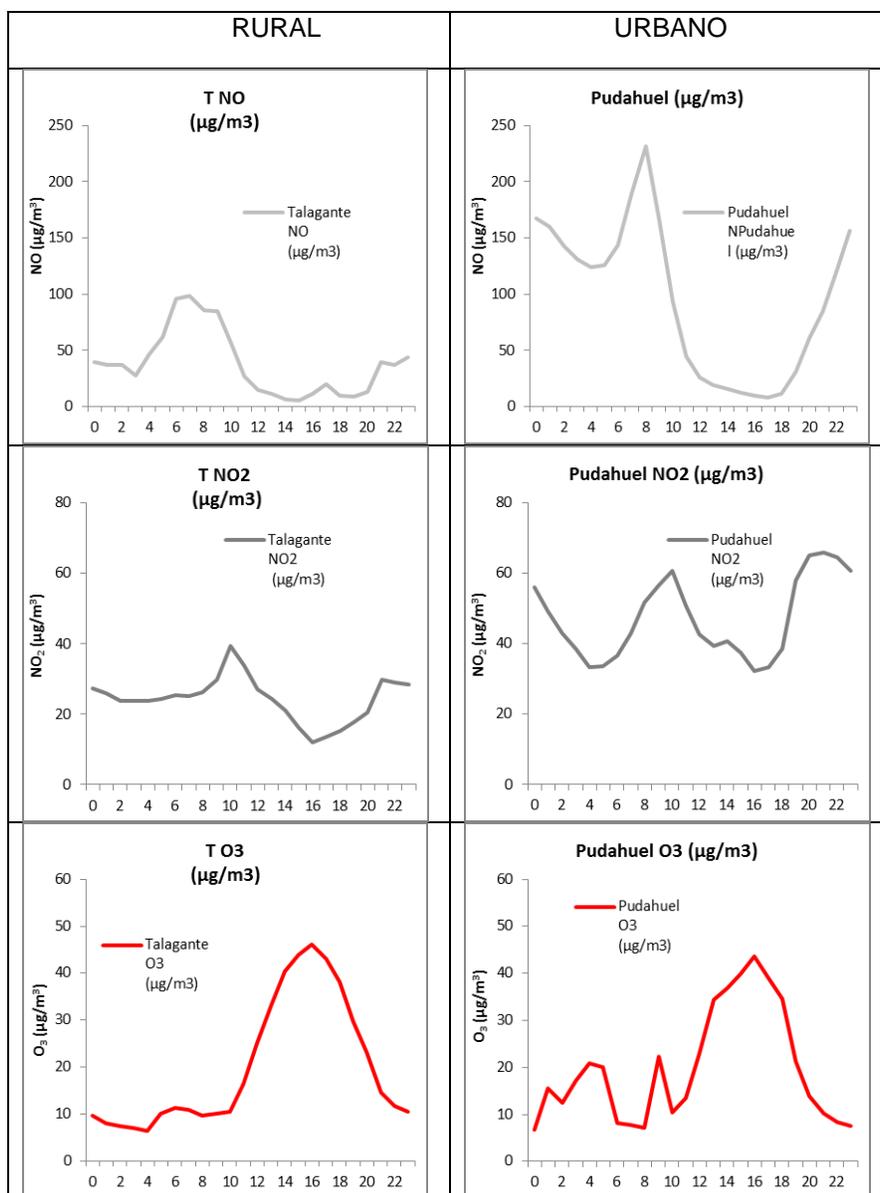


Figura 40: Perfil promedio diario de los principales gases precursores de MP_{2,5} estaciones de Peñaflor y USACH.

En la Figura 41 se entregan los perfiles promedios diarios de concentración de los componentes medidos en MP_{2,5}. El perfil diario de componentes orgánicos indica altas concentraciones durante la noche tanto en el sector urbano como rural. En Peñaflor se distingue un máximo agudo también a las 8 hrs.

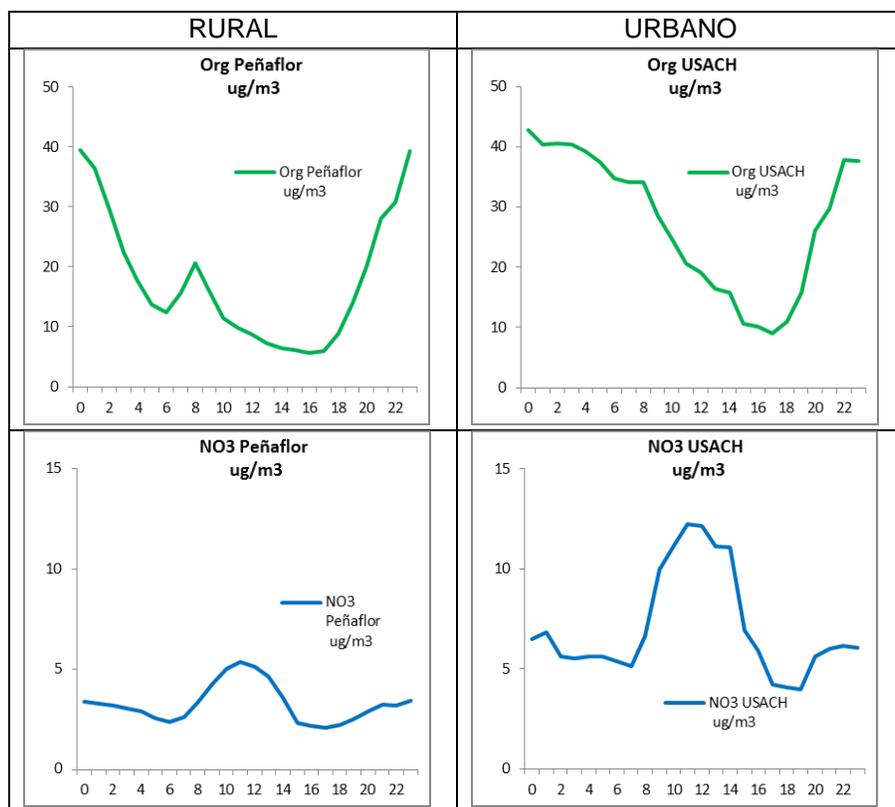
Los perfiles de BC presentan similitud, con altas concentraciones durante la noche y también en la mañana, cercano a las 8hrs.

El perfil de concentración de SO₄ indica altas concentraciones en torno a las 9AM-12PM debido a la generación de sulfato a partir de la oxidación del SO₂ por el radical OH. Posteriormente se sigue un descenso de las concentraciones debido a que las mayores velocidades de viento durante la tarde

facilitan la dispersión de las partículas. Sin embargo, es conveniente mencionar que el comportamiento de SO_4 presenta ciertos períodos (días) con eventos de alta generación, los cuales están caracterizados por alta humedad. Esto indica que durante estos días se forma sulfato a partir de la solubilización del gas (ver series de tiempo de la Figura 37 y Figura 38).

El perfil de concentración de amonio y nitrato presentan comportamiento semejante, presentando altas concentraciones entre las 10 y 14 hrs respectivamente. Esto es consecuencia de la oxidación sucesiva del NO liberado por las emisiones vehiculares principalmente, pasando a NO_2 , y posteriormente a HNO_3 . El aumento de amonio a la misma hora obedece a la neutralización del ácido para la formación de la sal NH_4NO_3 . Posteriormente se percibe un descenso de las concentraciones producido por la evaporación de estas partículas debido al incremento de temperatura. Cabe mencionar que se identifican altas concentraciones de NH_4 en la estación de USACH, producido por leves aumentos de sulfato nocturno.

Finalmente el perfil de cloruro indica algunas diferencias importantes en USACH y en Peñaflo. En ambos sitios se observan concentraciones máximas durante la noche, y un segundo máximo en torno a las 9 AM. Bajas concentraciones se encuentran cuando la temperatura sube, consecuencia de la evaporación de cloruro de amonio debido a su alta volatilidad. Los aumentos durante la noche pueden estar relacionados con emisiones de leña, especialmente en el sector rural.



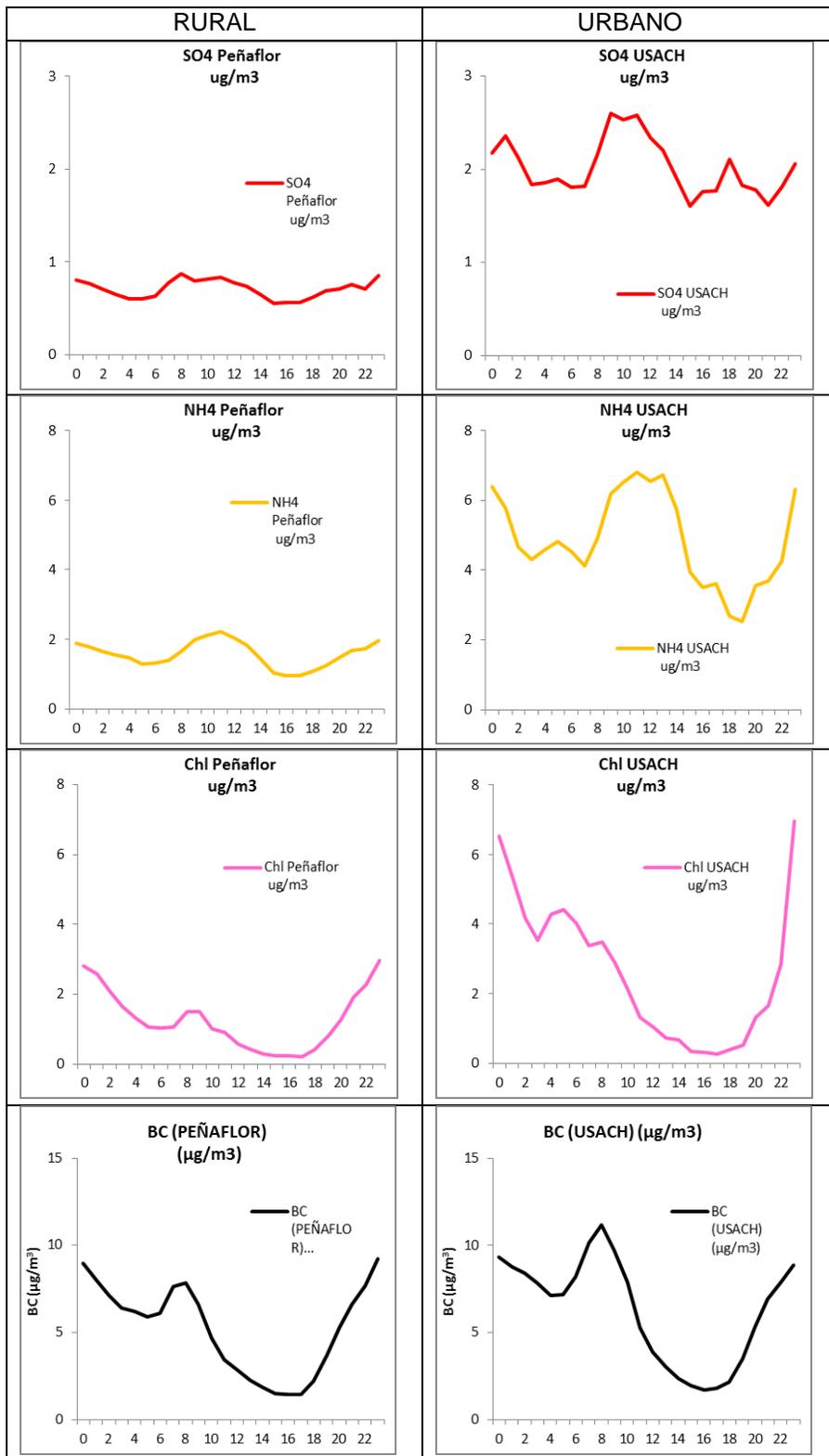


Figura 41: Perfil promedio diario de los principales componentes de MP_{2,5} estaciones de Peñaflor y USACH.

Un resultado destacable se encuentra a analizar paralelamente los perfiles de BC medidos en Peñaflor. Las mediciones de BC se realizan por metodología óptica, relacionada con la absorción de la muestra a 880 nm (canal IR). Sin embargo, también se puede medir en el espectro ultravioleta, esto es a 370 nm. Se asume que en el canal IR, solo el carbono elemental es el que absorbe (de ahí que éste sea el canal de referencia para el cálculo de la concentración). Ahora bien ciertos compuestos relacionados con las emisiones de quema de biomasa son orgánicos, y presentan una absorción en el UV. Así, la comparación entre UV e IR permite la identificación cualitativa de períodos en donde puede existir emisiones de quema de leña. La Figura 42 entrega este análisis, y se encuentran diferencias significativas durante gran parte del día. Producto que las mediciones UV son mayores que el canal IR, indican emisión de carbono elemental más compuestos orgánicos. Por lo tanto, este perfil identifica períodos con mayor consumo de leña en Peñaflor.

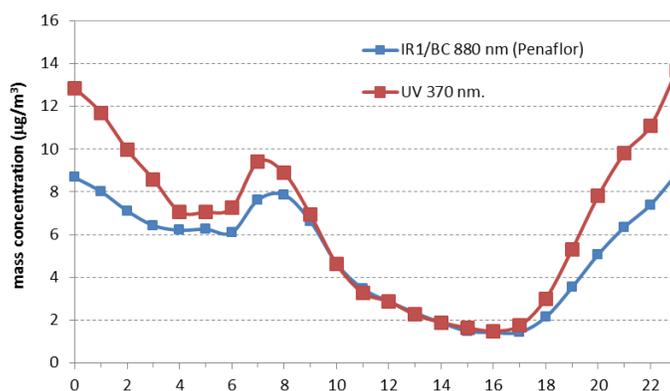


Figura 42: Perfil promedio diario de concentración de BC medida en el Infrarrojo (880nm) y canal UV (370).

En la Figura 43 se entrega el aporte relativo de cada componente determinado en el $MP_{2.5}$. Se encuentra predominancia en ambos sitios de componentes orgánicos y de BC.

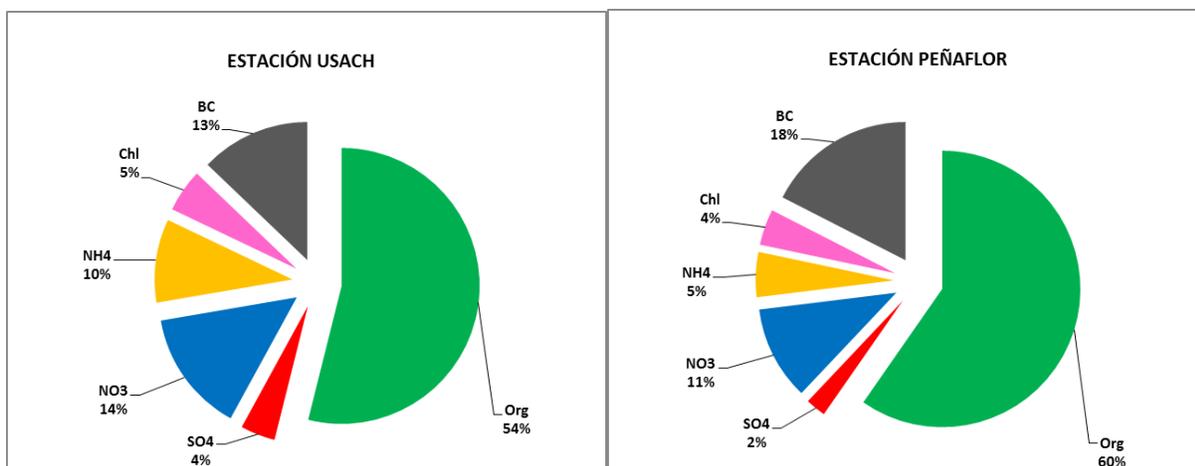
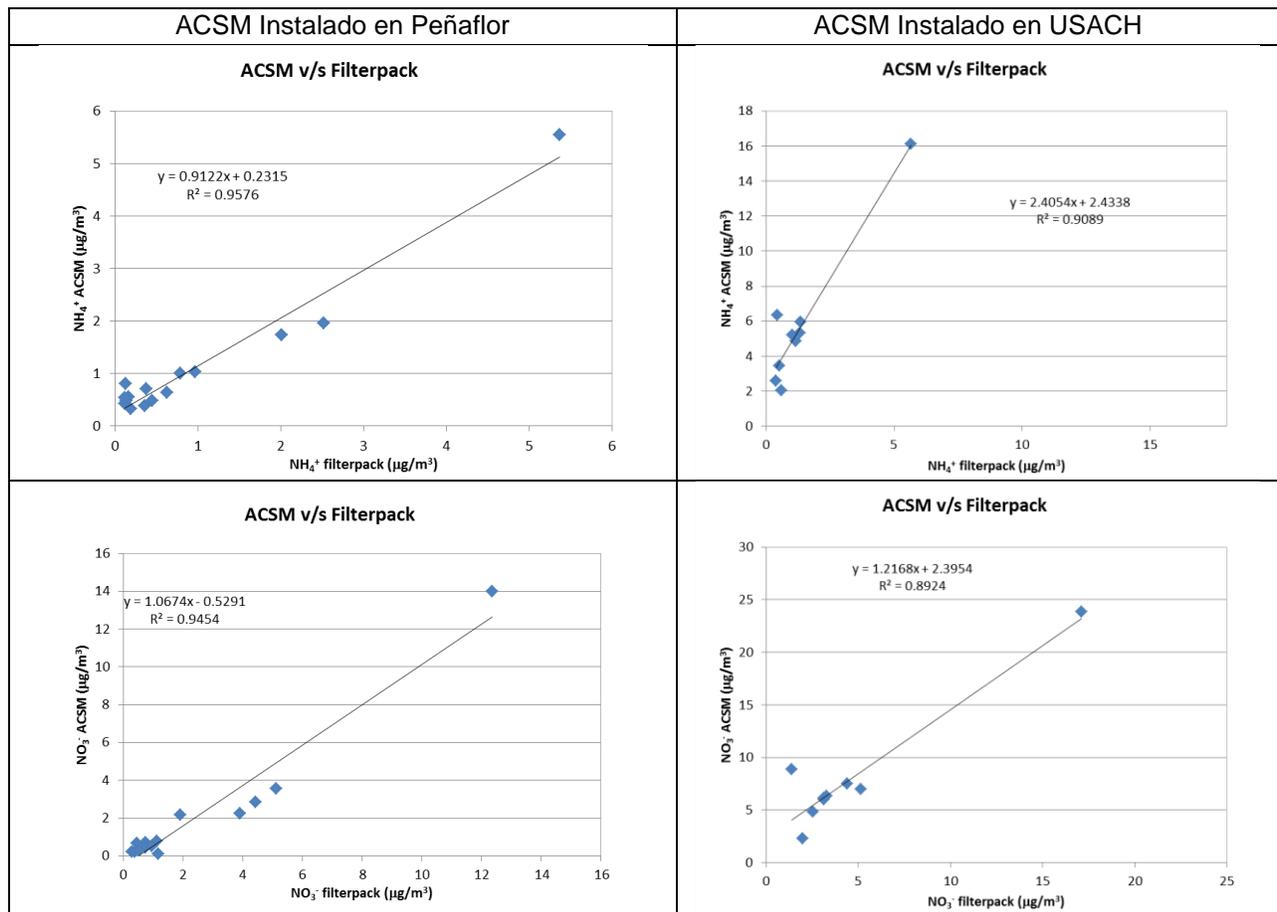


Figura 43: Aporte relativo de los principales componentes del $MP_{2.5}$ medido en la RM, 2011.

7.3.2 COMPARACIÓN CON RESULTADOS DISCRETOS FILTERPACK

A continuación se entregan los resultados de los filtros medidos con instrumentos filterpack. Éstos fueron instalados en paralelo con el funcionamiento del ACSM lo que permite comparación directa entre los iones NH_4^- , NO_3^- y SO_4^- . Además, permite comparar con la concentración de NH_3 y SO_2 medida por los muestreadores pasivos.

Altos coeficientes de correlación se encuentran para el caso del nitrato y amonio, esto debido a que ambos equipos fueron calibrados con solución de nitrato de amonio.



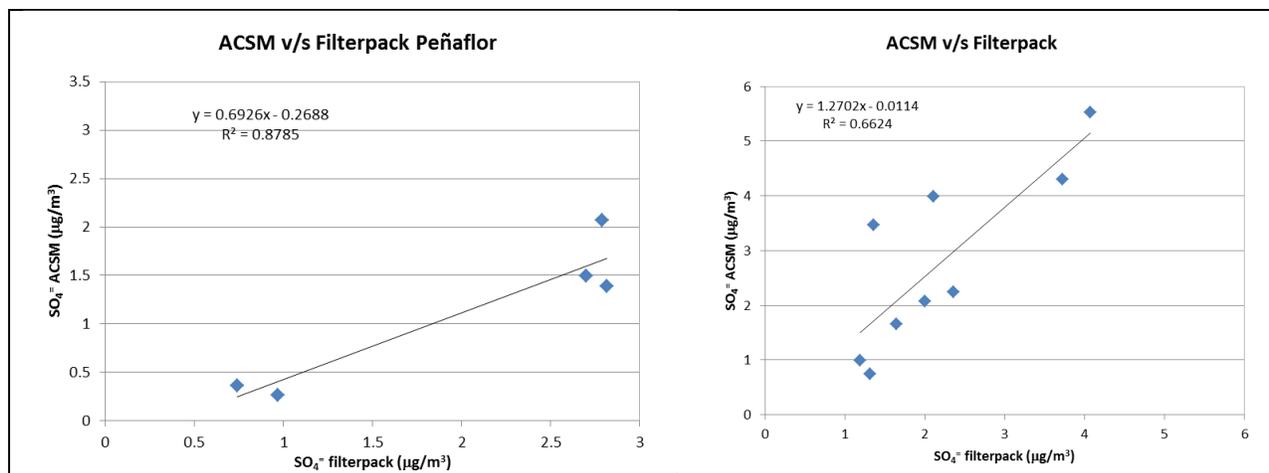


Figura 44: Comparación mediciones Filterpack con mediciones continuas ACSM.

En la Figura 45 se entregan los resultados promedios de concentración para cada sitio. En general se encuentran que las concentraciones promedios de iones están dentro del mismo orden de magnitud que las medidas por el ACSM. De igual forma, las concentraciones de tubos pasivos también se encuentran dentro del mismo orden de magnitud de las mediciones con filterpack. Esto indica similitudes y representatividad de resultados analíticos como el del monitoreo.

En análisis indica que las concentraciones promedios de NH_4 y NH_3 medidas en Peñaflores son entre un 16 y un 22 % mayores que las medidas en USACH, mientras que tendencia opuesta es encontrada para el SO_4^{2-} y el NO_3^- , donde se observa mayores concentraciones de sulfato y nitrato (32% y 10 % respectivamente). Mayores diferencias entre ambos sitios se observan en los gases, especialmente en el caso del SO_2 , en donde se encuentran concentraciones 4.35 veces más altas en USACH en comparación con Peñaflores. Esto puede tener relación con la eficiencia de colección (CE) del instrumental ACSM, depende de factores locales, especialmente del nivel de concentración del área de estudio. Para una mayor descripción ver ANEXO II. Así, las mediciones de ACSM de sulfato deben ser corregidas en función de los resultados acá presentados.

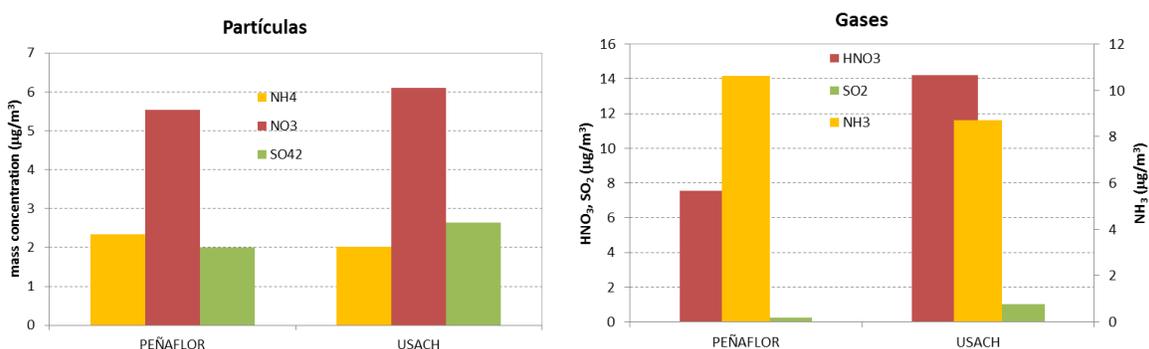


Figura 45: Concentraciones de iones medidas por el instrumento filterpack.

Tomando en consideración la estequiometría de reacción de la formación de nitrato y sulfato de amonio, se calculó la cantidad de amonio que debería estar acompañando tanto a la suma de nitrato+sulfato. Este valor corresponde al amonio predicho, el cual se compara con la cantidad de amonio medido. Este análisis es mostrado en la Figura 46. Es posible observar que en USACH el amonio medido es equivalente al predicho, indicando que casi todo el NH_4^+ medido del sector urbano se encuentra principalmente neutralizado por nitrato y sulfato. Una situación levemente diferente se encuentra en Peñaflo, donde existe proporción significativa amonio que se no se encuentra neutralizado por nitrato y sulfato y que se presenta como cloruro de amonio, cloro que se genera durante la quema de leña.

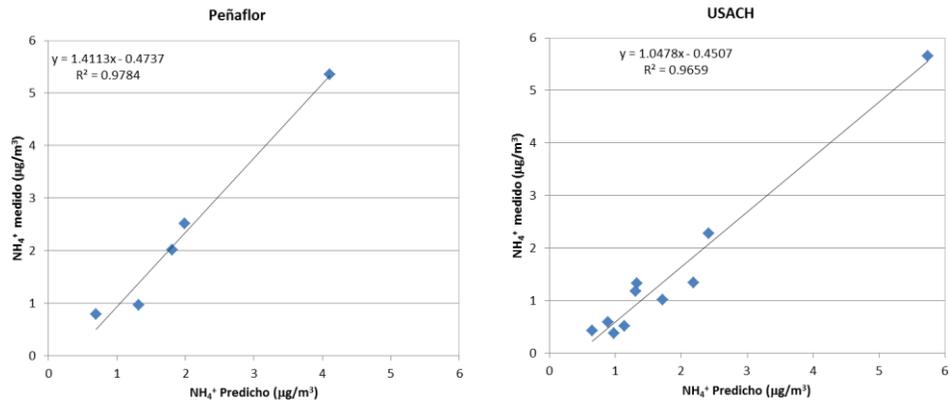


Figura 46: Concentración predicha de NH_4^+ en base a mediciones de NO_3 y SO_4 , v/s mediciones de NH_4^+

La relación gas/partícula de cada componente depende considerablemente de la temperatura y humedad relativa. Este análisis se entrega en la Figura 47. Los datos meteorológicos se tomaron desde la estación Talagante (para Peñaflo) y Pudahuel (para USACH). Tanto la relación NH_3/NH_4 como la relación HNO_3/NO_3 se ven afectados significativamente por la meteorología. A mayor temperatura (menor humedad) se constata la predominancia de la fase gaseosa, esto es NH_3 y HNO_3 , y a menor temperatura (o mayor humedad) se observa mayor predominancia de la fase particulada.

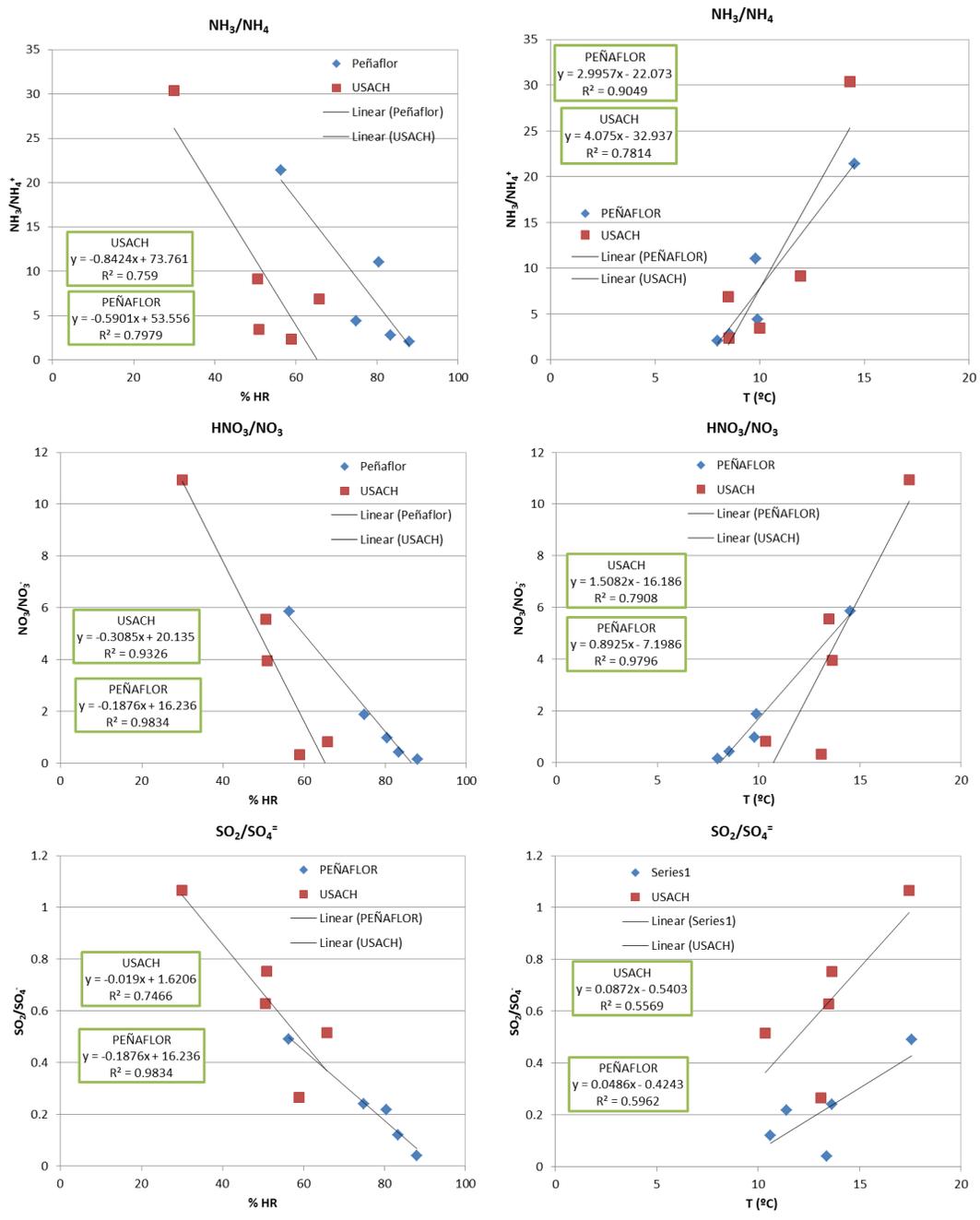


Figura 47: Relación gas partícula v/S Temperatura y Humedad relativa.

8 CONCLUSIONES

- Este estudio ha creado un nuevo concepto de monitoreo introduciendo estaciones de mediciones de background rural y urbano que permiten con mayor claridad entender el comportamiento de los precursores de aerosoles secundarios y la formación de estos.
- Queda en evidencia que la actual red MACAM puede reducir el número de estaciones y que debe modernizarse.
- Información meteorológica de calidad debe considerarse en la modernización de la red, ya que es primordial para explicar los procesos de transformación atmosférica del $MP_{2,5}$.
- Las estaciones background rural (Peñaflor) y background urbano (USACH) deben alcanzar el status de “Super Site”.
- Estaciones similares a las denominadas “Super Site” deben instalarse en sitios que representen en forma idónea el tráfico vehicular, sector industrial y urbano residencial.
- Se ha constatado que parte de la variación diaria de concentración de $MP_{2,5}$ se debe a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato y cloruro de amonio). Los aerosoles inorgánicos medidos en esta campaña alcanzaron un 32% del $MP_{2,5}$ en el sector rural y un 39% el sector urbano.
- Para el período considerado se encuentra que el nitrato de amonio es formado principalmente durante el día, producido por la oxidación sucesiva de los óxidos de nitrógeno NO_x . Esto es corroborado al comparar los perfiles diurnos de los gases precursores.
- El sulfato de amonio se caracteriza por presentar “eventos” de alta concentración de duración de 1 a 2 días. Estos están relacionados con períodos de alta humedad y baja temperatura indicando formación en fase líquida.
- El cloruro de amonio principalmente es formado durante la noche, debido a que durante el día se evapora con facilidad. Cabe señalar que el cloro es generado por la combustión de leña.
- El nitrato y sulfato son mayores en USACH indicando predominancia de emisiones vehiculares e industriales.
- El perfil diurno del nitrato de amonio presenta similitud con el perfil diurno del cociente entre $MP_{2,5}/MP_{10}$, indicando relación directa con la dinámica diaria de formación componentes secundarios del MP y fuentes emisoras.
- La distribución espacial de gases precursores indica que existe predominancia de NO/NO_x hacia el sector oriente de la RM, mientras que el SO_2 y NH_3 presentan mayores concentraciones en el sector norte y sur de la RM.

- Las mediciones en paralelo con muestreadores pasivos, continuos y discretos corresponden bien con los resultados encontrados en la campaña, indicando similitudes y representatividad de resultados analíticos como el del monitoreo.

9 REFERENCIAS

Ammonia volatilization from arable land-An evaluation of chamber technique. [Journal] / auth. Ferm Martin // Observation and measurement of atmospheric contaminant. WMO Special environmental report 16. - 1983. - pp. 145–172.

Análisis y Evaluación del Impacto de Transantiago en la Calidad del Aire de Santiago, Año 2009 [Report] / auth. Coordinación Transantiago. - 2010.

Anteproyecto de Reformulación del PPDA [Publicación periódica] / aut. CONAMA. - 2008.

Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: a review [Journal] / auth. Ferm Martin // Nutrient Cycling in Agroecosystems 51. - 1998. - pp. 5-17.

Atmospheric Chemistry and Physics [Book] / auth. Seinfeld John H. and Pandis Spyros N.. - Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2006. - Second.

Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time of flight aerosol mass spectrometer [Journal] / auth. Sun Y.-L. [y otros]. - [s.l.] : Atmospheric Chemistry and Physics, 2011. - 1581–1602 : Vol. 11.

Comparison among filter-based, impactor-based and continuous techniques for measuring atmospheric fine sulfate and nitrate [Journal] / auth. Nie Wei [y otros] // Atmospheric Environment 44. - 2010. - pp. 4396-4403.

Evaluación de las Emisiones de Amoniaco, Actividades Ganaderas RM. Informe final elaborado por POCH AMBIENTAL S.A [Report] / auth. CONAMA RM. - 2006.

Evaluación y Propuesta de Rediseño para la Red de Monitoreo Automático de Calidad de Aire de la Región Metropolitana Red MACAM-2. Estudio elaborado por Centro Mario Molina Chile para CONAMA RM [Report] / auth. CONAMA RM. - Santiago : [s.n.], 2007. - pp. http://www.conama.cl/rm/568/articles-41184_CmmREFinal.p.

Evaluation of automatic ammonia monitors for application in an air quality monitoring network [Journal] / auth. Mennen M. G. [y otros] // Atmospheric Environment 30. - 1996. - pp. 3239-3256.

Final Report from NMR project "Test of Filter Pack combined with a PM10 inlet". [Report] / auth. Ferm Martin [y otros]. - Sweden : Swedish Environmental Research Institute (IVL), NILU, National Environmental Research Institute, Denmark (NERI) and Instituto Meteorológico de Finlandia. , 2008.

Fundamentals of Air Pollution, tomo I. [Journal] / auth. Richard Boubel [y otros] // Academic Press, Elsevier, Orlando, 3 edición. - 1994.

Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece [Journal] / auth. Danalatos Demetrios and Glavas Sotirios // Atmospheric Environment 33. - 1999. - pp. 3417-3425.

Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations [Journal] / auth. Clarisse Lieven [y otros]. - [s.l.] : Nature Geoscience, 2009. - 479 – 483 : Vol. 2.

Insights into Ammonium Particle-to-Gas Conversion: Non-sulfate Ammonium Coupling with Nitrate and Chloride [Journal] / auth. Cheng Tiaotao [y otros]. - [s.l.] : Aerosol and Air Quality Research, 2010. - Vol. 10. - pp. 589–595.

Measurement of Ammonia and Ammonium by denuder and Filter-pack [Journal] / auth. ANDERSEN HELLE VIBEKE and HOVMAND MADS F. // Atmospheric Environmental 28. - 1994. - pp. 3495-3512.

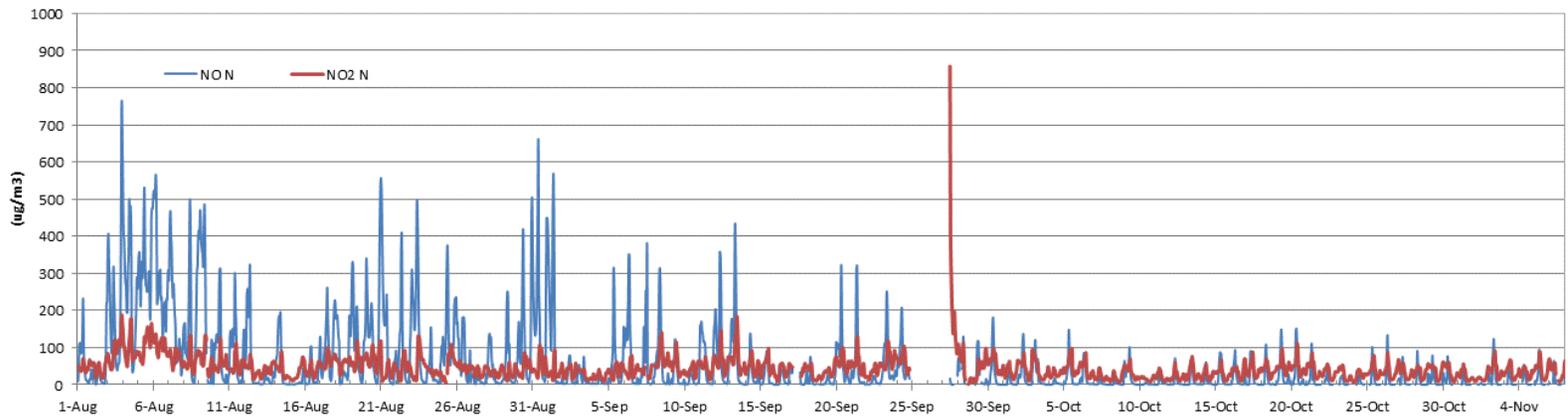
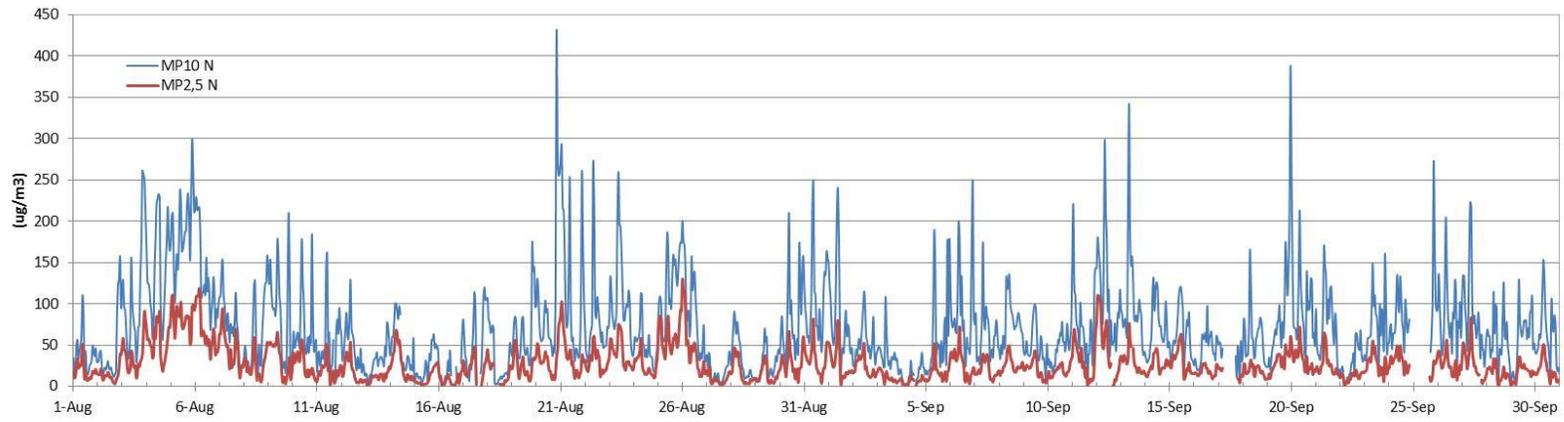
Method for determination of atmospheric ammonia [Journal] / auth. Ferm Martin // Atmospheric Environment Vol 13. - 1979. - pp. 1385-1393.

Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0)-Part 1: Pine particle composition and organic source apportionment [Journal] / auth. Aiken A. C. [y otros]. - [s.l.] : Atmospheric Chemistry and Physics, 2009. - Vol. 9. - pp. 6633–6653.

Study of the ammonia (Gas)-Sulphuric Acid (Aerosol) reaction rate [Journal] / auth. McMurry Peter H., Takano Hiroshi and Anderson Gary R.. - [s.l.] : Environment Science and Technology, 1983. - Vol. 17. - pp. 347-352.

The equilibrium of ammonium chloride aerosol with gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions [Journal] / auth. Pio C.A. and Harrison R. M.. - [s.l.] : Atmospheric Environment, 1987. - 5 : Vol. 21. - pp. 1243-1246.

ANEXO I: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN



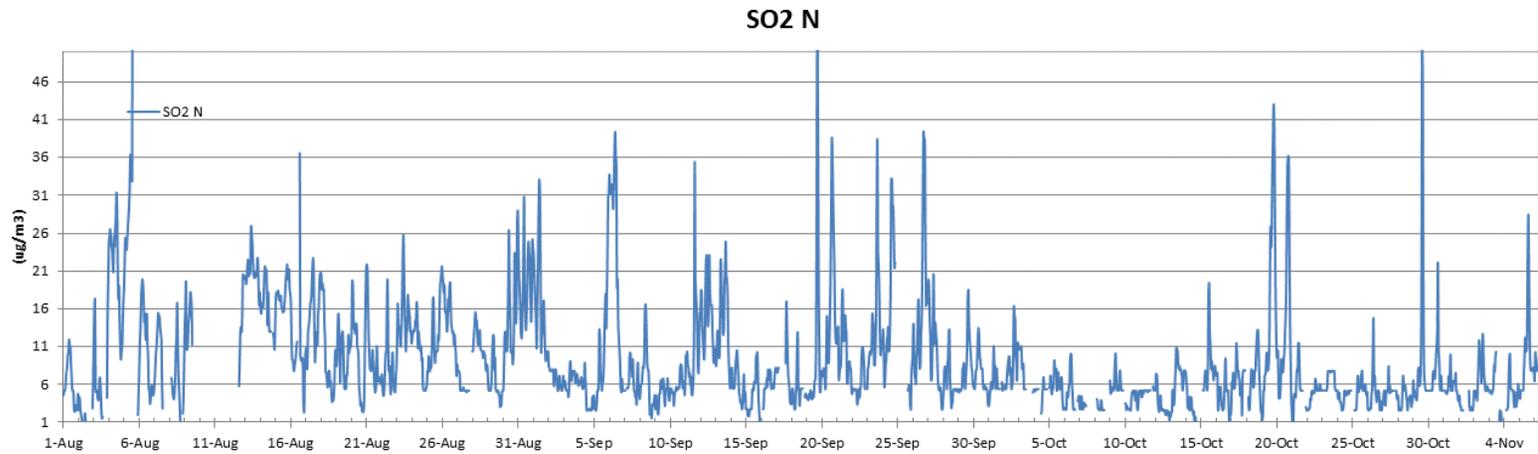


Figura 48: Series de tiempo de concentración de MP y gases para la estación de Parque O'Higgins (N).

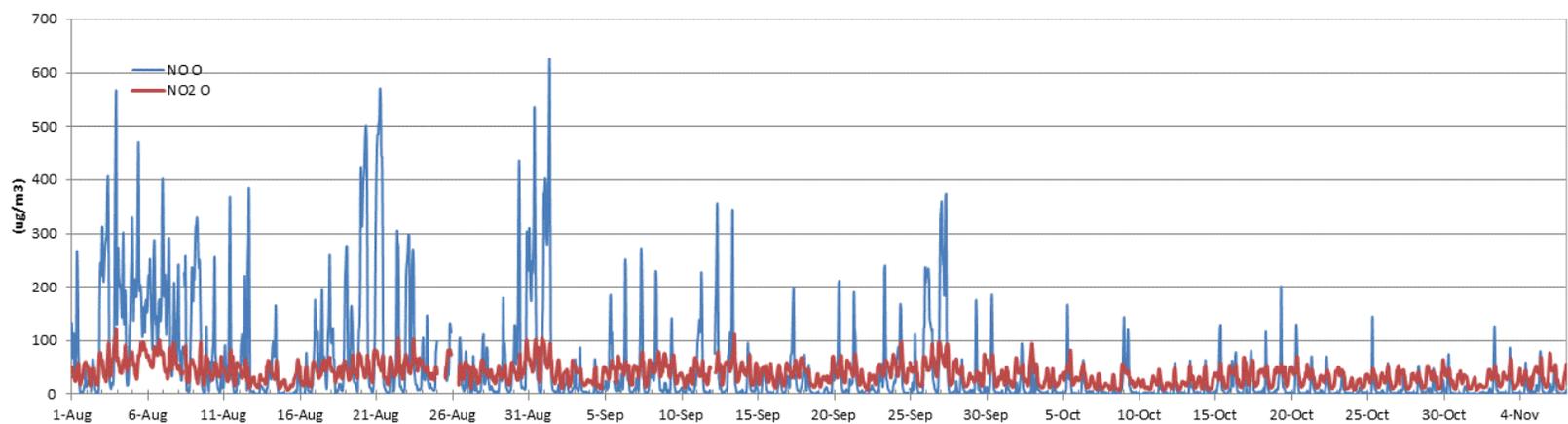
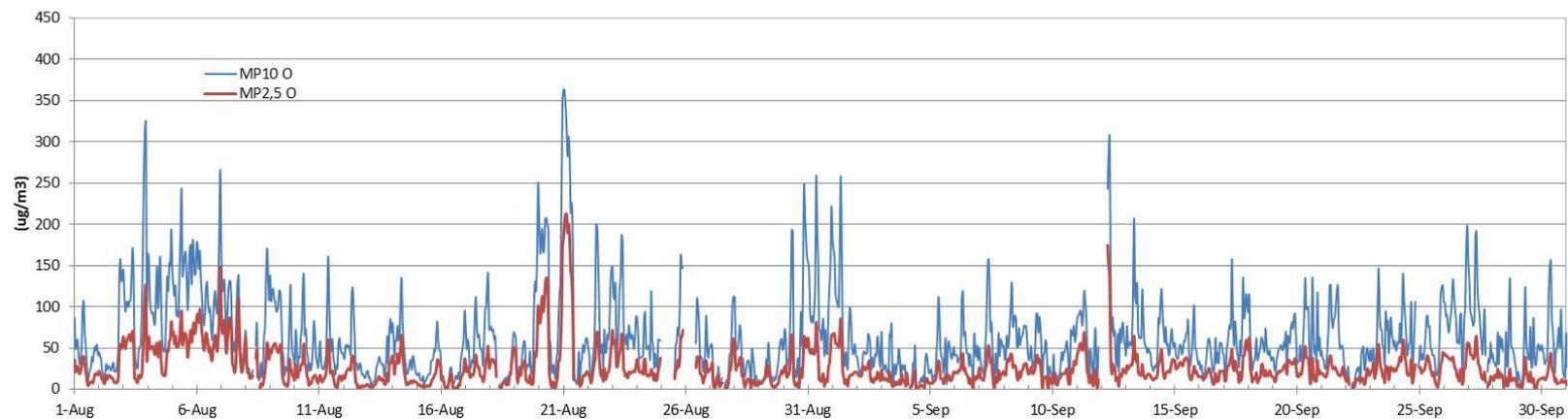
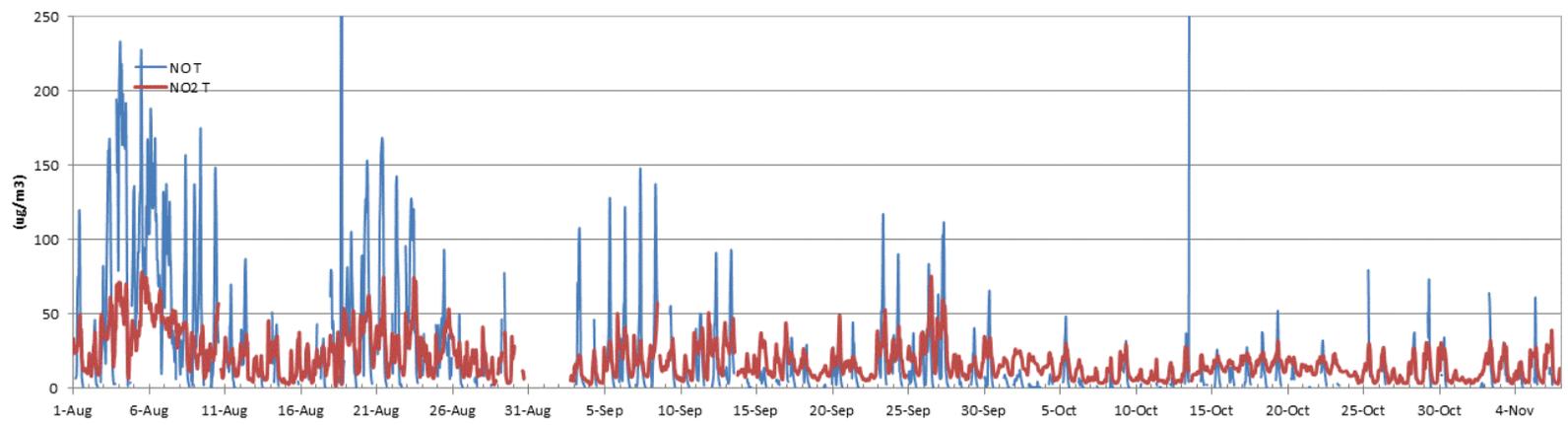
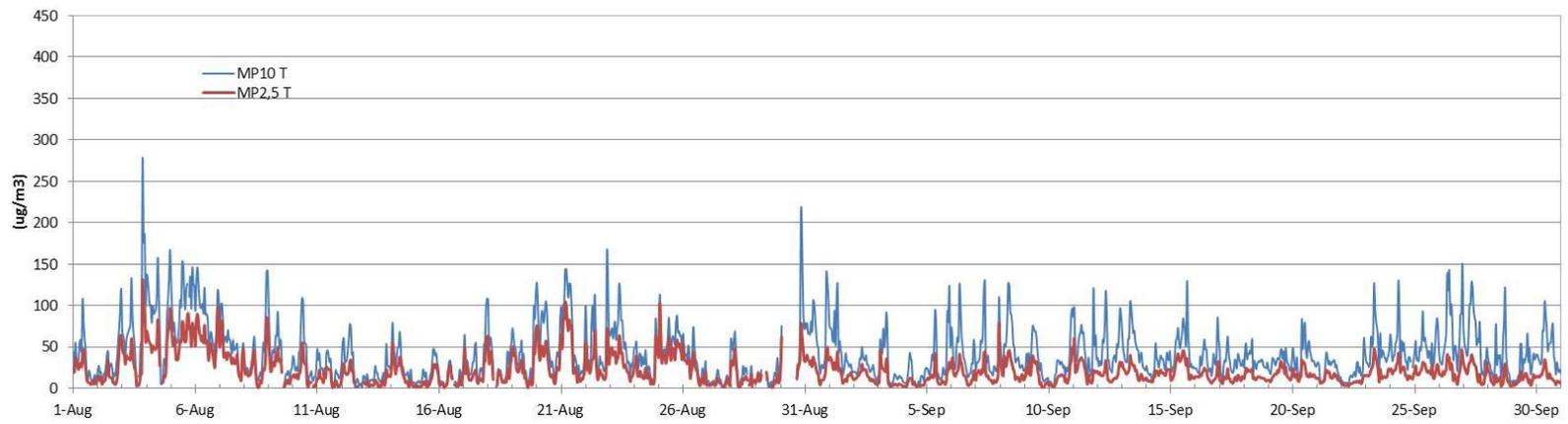


Figura 49: Series de tiempo de concentración de MP y gases para la estación de Pudahuel (O).



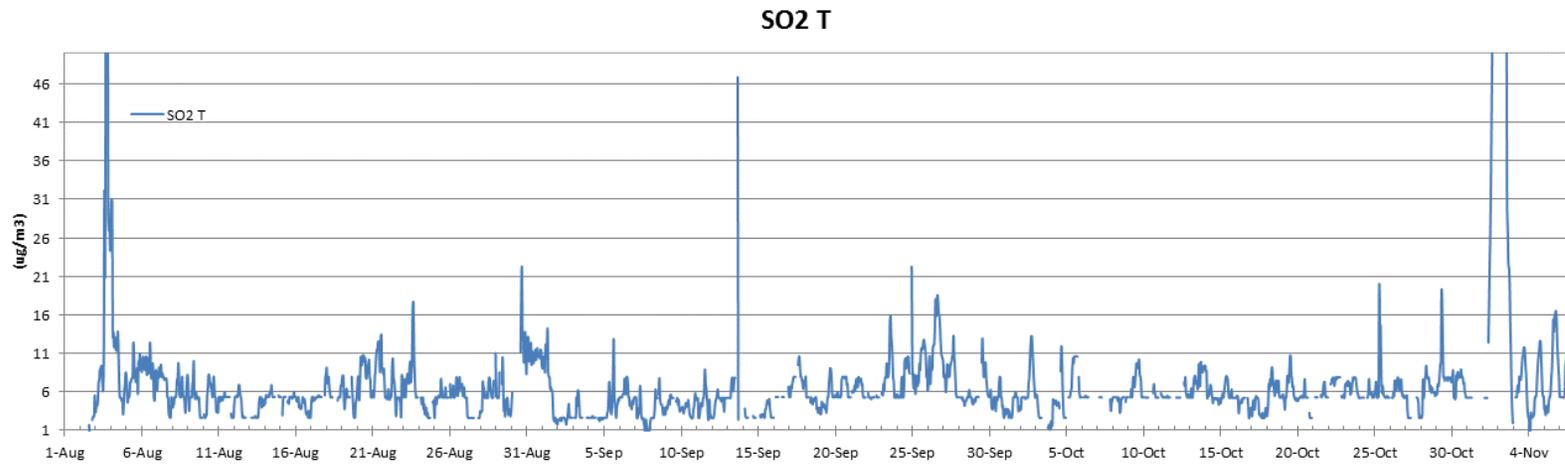


Figura 50: Series de tiempo de concentración de MP y gases para la estación de Talagante (T).

ANEXO II: DESCRIPCIÓN DEL INSTRUMENTAL

FILTER PACK

La metodología de medición de NH_3 atmosférico debe considerar la interacción que éste presenta con el NH_4^+ contenido en la fase particulado. Las concentraciones de ambas especies dependen de la humedad, pH y temperatura.

En general las metodologías de medición de NH_3 en aire ambiente suelen clasificarse en dos categorías a) directas e b) indirectas. Ambas poseen ventajas y desventajas comparativas, por lo que una elección correcta de la metodología dependerá principalmente del objetivo de la campaña y factores locales.

Dentro de las mediciones indirectas se pueden encontrar equipos monitores de quimioluminiscencia, que determinan indirectamente la concentración en RealTime de NH_3 a partir de la medición de NO. Generalmente este tipo de mediciones es útil a concentraciones altas.

Entre las mediciones directas se puede encontrar Denuders (filtros impregnados), Ionización de moléculas de amonio (IMS), absorción y desactivación de moléculas de amonio (Nitrolux 200, Pranalytica, Inc), espectrometría de absorción de laser (TDLAS, Aerodyne Research, Inc), Absorción UV (DOAS, OPSIS).

Ahora bien (Mennen, et al., 1996)⁹ postuló que los métodos directos son los más recomendados para mediciones de amoníaco, y las mediciones indirectas deben ser cuidadosamente calibradas. Del mismo modo la EU y la EPA recomiendan medidas directas de amonio.

Dado los antecedentes anteriores, para la realización de este trabajo, se optó por utilizar de equipos FilterPack (Ferm, 1979) de manufactura internacional (Swedish Environmental Research Institute, IVL), ya que están diseñados especialmente para la determinación de NH_3 atmosférico e iones NH_4^+ en material particulado (MP)¹⁰ y además ha sido internacionalmente referenciada (Ferm, 1979), (Ferm, 1983), (ANDERSEN, et al., 1994), (Ferm, 1998), (Danalatos, et al., 1999), (Nie, et al., 2010).

Adicionalmente, los equipos FilterPack permiten la determinación de otros iones inorgánicos de interés: nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}), así como también de los gases dióxido de azufre (SO_2) y ácido nítrico (HNO_3), lo que se considera de particular importancia e interés, debido a que la información generada en los próximos meses, será de gran utilidad para conocer más cercanamente los componentes inorgánicos del $\text{MP}_{2.5}$.

Con la utilización de filterpack también se puede obtener resultados de nitrato y sulfato, así como también de precursores gaseosos dióxido de azufre y ácido nítrico. Esto es porque todos sus resultados en conjunto entregarán un mejor diagnóstico del $\text{MP}_{2.5}$ inorgánico secundario en la Región Metropolitana.

El método Filterpack está compuesto por una bomba, un medidor de volumen total de aire y holders o contenedores de filtros impregnados con soluciones básicas y acidas para la determinación de NH_3 , SO_2 y HNO_3 . Además en un holder se ubica un filtro que colecta material particulado para la posterior determinación de iones en este (NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-}).

⁹ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096000799>

¹⁰ Los análisis químicos asociados a estas muestras serán realizados en Suecia por IVL.

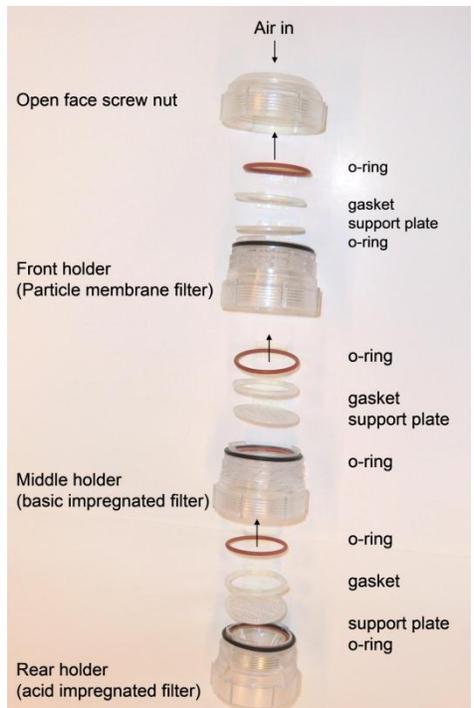


Figura 51 : Esquema de Equipo Filterpack.



Figura 52: Fotografía de filtro impregnado para la colección de muestras atmosféricas.

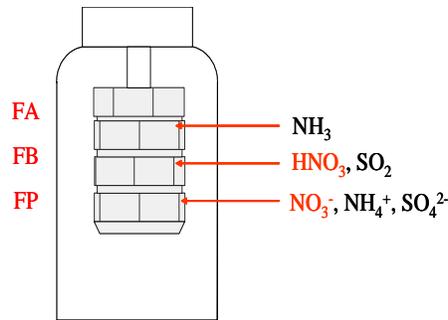


Figura 53: Diagrama explicativo de propósito de cada filtro del equipo filterpak.

En la Figura 53 se muestra una imagen esquemática del filter pack. El FA o filtro impregnado con una solución ácida es utilizado para medir NH_3 . El FB o el filtro impregnado con una solución básica es utilizado para medir HNO_3 y SO_2 . El FP o filtro usado para colectar partículas es usado para medir los iones NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-} .



Figura 54: Fotografía del sistema FilterPack.

AEROSOL CHEMICAL SPECTROMETER MONITOR (ACSM)

En la Figura 55 se entrega una fotografía del Monitor de Especiación Química de Aerosoles, en inglés Aerosol Chemical Speciation Monitor ACSM, y en la Figura 56 un esquema de sus diferentes componentes. Partículas del orden del submicrón entran a un lente aerodinámico y son enfocadas en un estrecho rayo que impacta un vaporizador caliente. El vapor es ionizado con un impacto de iones y caracterizado químicamente con un espectrofotómetro de masa RGA (Residual Gas Analyzer). La cámara de detección contiene una fuente efusiva de naftaleno que es usado para la calibración del instrumento y su comportamiento rutinario.

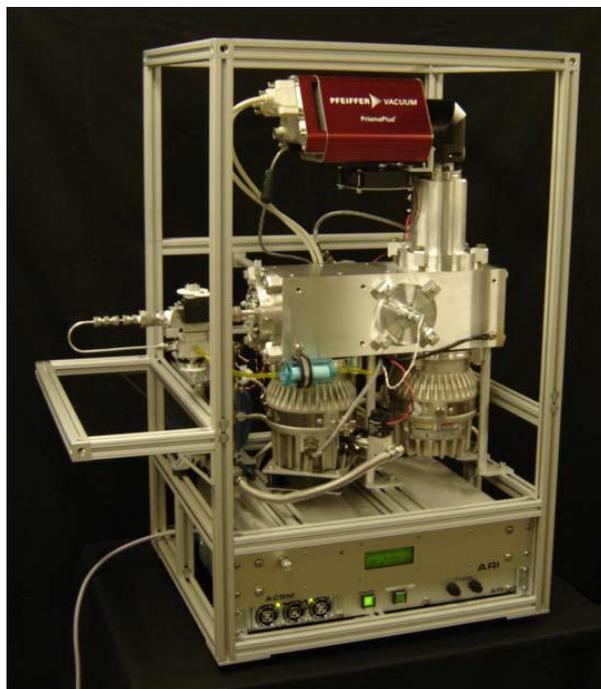


Figura 55: Fotografía del equipo monitor ACSM.

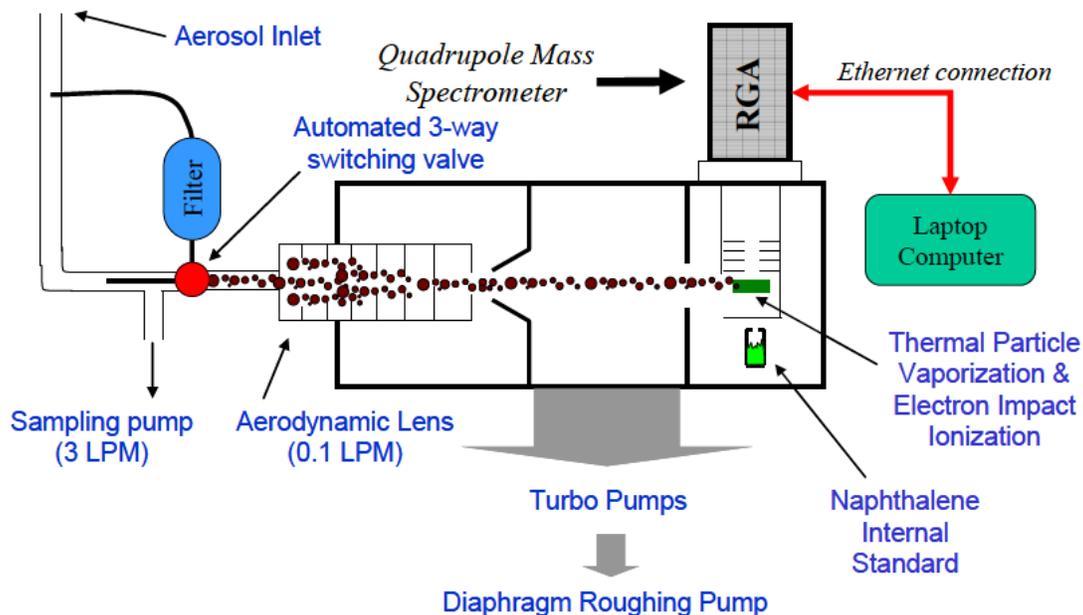


Figura 56: Esquema de funcionamiento del equipo MOnitor ACSM.

Los instrumentos estándar de AMS han demostrado que la concentración “C” de masa para una especie “s” puede ser determinada a partir de señales de iones en cada uno de sus fragmentos espectrales de masa “i” ($I_{s,i}$), y su eficiencia de ionización (IE_s) de la siguiente forma:

$$C_s = \frac{10^{12} MW_s}{IE_s Q N_A} \sum_{alli} I_{s,j} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde “Cs” es en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, el “IEs” está en unidades de iones/moléculas, “Is,i” es en unidades de iones/seg, “NA” es el número de Avogadro, “MWs” es el peso molecular de la especie “s” y “Q” es la muestra de caudal volumétrico en cm^3s^{-1} . El factor de 10^{12} es necesario como unidad de conversión. Como la calibración de las “IEs” para cada una de las especies “s” que hay en el medio ambiente no es factible, el “IEs” se expresa en términos de “IE” que entrega una fracción de NO_3 cuando el instrumento se calibra con partículas de NH_4NO_3 según:

$$\frac{IE_s}{MW_s} = RIE_s \frac{IE_{\text{NO}_3}}{MW_{\text{NO}_3}} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde *RIEs* es la eficiencia relativa de ionización de las especies “s”, en comparación con NO_3 (Jiménez et al. 2003). Los valores “*RIE*” que usualmente se usan en los AMS para la determinación de concentraciones ambientales son: para fracciones de moléculas orgánicas 1.4, 1.1, 1.15 y 3.5 para NO_3 , SO_4 , y NH_4 , respectivamente (Canagaratna et al., 2007), se entrega como ejemplo Figura 57. El *RIENO₃* es mayor que 1 debido a que las calibraciones de NO^+ and NO^{2+} , en su conjunto corresponde, solo al 90% de la señal del ion del grupo NO_3 (los átomos de nitrógeno y oxígeno no son medidos debido a que la señal que entregan en relación al valor background de sus masas, es pobre). Los *IENO₃* y *RIENH₄* pueden ser calibrados en forma directa durante la calibración del NH_4NO_3 .

Un sistema estándar de AMS, tiene un tiempo de electrónico de detección de alta resolución que permite medir en forma precisa los valores unitarios tanto para iones como para partículas respectivamente *Is,i* y *IENO₃*. Con el ACSM, sin embargo, no es posible medir directamente una partícula debido a lenta detección electrónica del instrumento (no posee la capacidad de tiempo de separación de iones unitarios). Como resultado de esto, en la práctica, la calibración del ACSM se basa en la determinación de un factor de respuesta del instrumento, *RF*, usando un aerosol de NH_4NO_3 para su calibración. Una carga conocida de Nitrato de Amonio es colectada en una combinación de un Analizador Diferencial de Movilidad (DMA) y un Contador de Partículas de Condensación (CPC) y la suma de las señales unitarias de iones que representan la fracción de NO_3 es registrada con el ACSM. El *RFNO₃*, es medido en unidades de amperes de la señal por $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la muestra de aerosol.

Cuando el RF_{NO_3} es normalizado a la velocidad del caudal volumétrico de la muestra Q_{cal} (en unidades de cm^3s^{-1}) y multiplicado por el escalar $1G_{cal}$ (~20,000), el RF_{NO_3} es proporcional a la eficiencia de ionización del NO_3 (en unidades de iones/molécula) de acuerdo a:

$$IE_{NO_3} \times \frac{N_A}{MW_{NO_3}} = \frac{RF_{NO_3}}{Q_{cal} G_{cal}} \quad \text{Ecuación 3}$$

El caudal es proporcional a la presión aerodinámica del lente la cual mide en forma continua a 10 Torr con un baratron (MKS Instruments). La relación existente entre el caudal de entrada y la presión del lente es calibrada midiendo la presión del lente en una serie de caudales de entrada conocidos. En el ACSM la determinación directa del factor multiplicador no es posible debido a la lenta sensibilidad electrónica de este. Entonces, el factor multiplicador se estima en base a la medición de la relación existente entre la señal multiplicadora del electrón y la señal en Faraday (señal pura de corriente del ión) para un ión en particular, típicamente m/z 28. Durante la calibración del RF calibración (y su operación), el voltaje multiplicativo se designa de tal forma que el aumento sea ~20,000. Este (relativamente bajo) valor de aumento es seleccionado para maximizar la vida útil del instrumento.

Combinando las ecuaciones 1-3 se logra la ecuación del ACSM para obtener la ecuación para calcular las concentraciones máscas de las especies “s” de la corriente del ión medida, IC (en amps), como fragmentos “j” de acuerdo a:

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} \times \frac{10^{12}}{RIE_s} \frac{Q_{cal} G_{cal}}{RF_{NO_3}} \frac{1}{QG} \sum_{alli} IC_{s,j} \quad \text{Ecuación 4}$$

En la ecuación 4 se incluyen las correcciones para m/z dependiente de la eficiencia de transmisión del ión del cuadrupolo ($T_{m/z}$) y de la eficiencia adimensional de colección de la partícula (CE) del ACSM (vea abajo). En general, los valores operativos para Q y G son similares a sus respectivos valores durante la calibración (Q_{cal} and G_{cal}) y de esta forma estos parámetros se auto eliminan en forma efectiva en la ecuación 4.

Una desventaja, cuando se usan cuadrupolos más baratos es la inherente limitación de su uso debido a la reducción de transmisión de iones a través del analizador ya que la relación entre a mayor masa y carga son filtradas. El Prisma Plus RGA aquí usado es un cuadrupolo de un eje de 6 mm de diámetro y un rango de 200 amu. En este rango, se observa un decrecimiento de la transmisión de iones en un factor 5 aproximadamente haciéndose necesario aplicar. Esto se logra con una calibración, usando naftaleno, de la eficiencia en colección de iones del instrumento.

Finalmente, la concentración en masa del aerosol debe corregirse en base a la eficiencia de colección de la partícula. Los valores CE pueden ser menor que 1 debido a:

- perdidas de enfoque relacionadas a las formas no esféricas de las partículas durante la evaporización,
- pérdida de partículas producto de una intensa vaporización de las partículas sólidas antes de que estas sean completamente evaporadas, y
- pérdidas en el tomador aerodinámico de muestras en relación al diámetro de las partículas (Huffman et al. 2005; Canagaratna et al. 2007; Liu et al. 2007; Matthew et al. 2008). En la actualidad el sistema del ACSM posee lentes aerodinámicos y vaporizadores idénticos a los usados en el sistema del AMS entonces se espera que los valores CE sean similares a los observados con las mediciones del AMS. La inmensa base de datos experimentales del AMS indican que el valor del CE de 0.5 reproduce las concentraciones en masa medidas con el AMS de especies en partículas ambientales en un rango de 25% medidas con otros instrumentos midiendo en forma paralela (Canagaratna et al. 2007). Valores alto de CE han sido observado durante eventos de contaminación con altos contenidos de NH_4NO_3 , altos niveles de acidez por sulfatos, o grandes cantidades de agua líquida (Canagaratna et al. 2007).

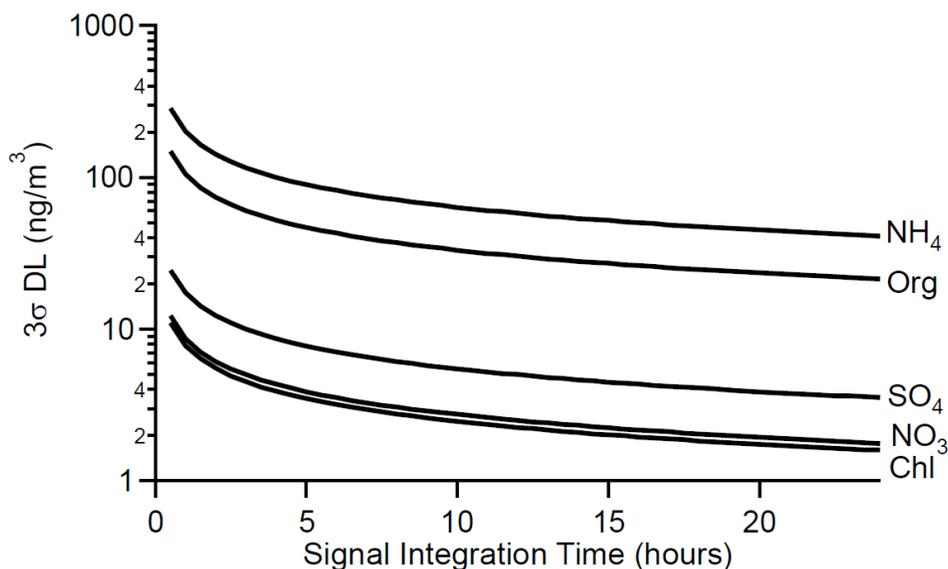


Figura 57

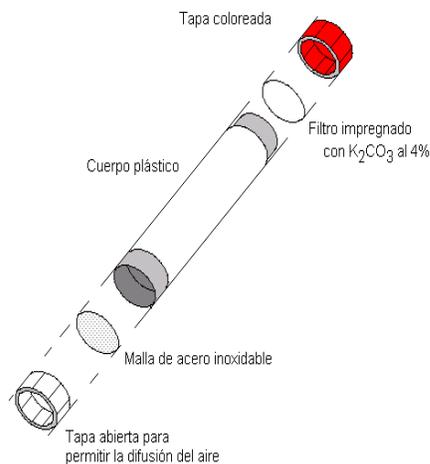
MUESTREADORES PASIVOS

El objetivo de este método de muestreo es obtener una Resolución Espacial de concentraciones. Su uso permite disponer de concentraciones para distintos parámetros. Así, para efectos de este estudio se utilizarán tubos pasivos de NO/NO₂, BTEX, NH₃, SO₂. En la figura siguiente se ilustra una fotografía de ellos.



Figura 58: Tubos pasivos IVL.

A continuación se muestra una descripción de los componentes de un tubo pasivo representativo:



Tanto análisis de muestras de filterpack, como análisis de tubos pasivos fueron realizados en Suecia (IVL).