

TEXTOS

Contaminación atmosférica urbana

Episodios críticos de
contaminación ambiental
en la ciudad de Santiago

RAÚL G.E. MORALES
(Editor)



EDITORIAL UNIVERSITARIA



CAPÍTULO 5

Distribución y concentraciones críticas de material particulado en la ciudad de Santiago

Raúl G.E. Morales S. y Manuel A. Leiva. G.

RESUMEN

El material particulado atmosférico comprende a las partículas sólidas y líquidas que se encuentran en el aire, ya sean éstas partículas sedimentables o en suspensión, pudiendo ser de origen natural o antropogénico.

Las partículas pueden ser emitidas a la atmósfera de manera directa, denominándose partículas de tipo primario, o bien pueden ser generadas por reacciones químicas propias de la atmósfera, denominándose partículas de tipo secundario.

Dependiendo de las características físicas y químicas del material particulado, estas partículas participan en procesos fisicoquímicos atmosféricos y meteorológicos a escala global, regional, local o urbana, ya sea en la formación de nubes, proveyendo de núcleos de condensación de vapor de agua, o modificando el balance radiactivo de la tierra, al alterar la reflexión de la radiación solar, o proveyendo superficies polifásicas en las que se producen reacciones químicas heterogéneas.

El material particulado presenta un impacto negativo en la salud de las personas y produce daños a la fauna y flora. De ahí que el material particulado es objeto de interés público, que por lo demás presenta una alta complejidad como componente ambiental de la atmósfera y, por ende, su estudio constituye un formidable desafío científico, tanto experimental como teórico.

La ciudad de Santiago, como principal centro socioeconómico y urbano del país, no está exenta de la problemática de contaminación por material particulado. Sus rasgos climáticos y geomorfológicos, así como su latitud geográfica y la típica ubicación del anticiclón del océano Pacífico en su paso hacia la Argentina, hacen que en su cuenca atmosférica se den condiciones muy desfavorables para los procesos de dispersión de partículas contaminantes, que, junto al aumento de la población, la expansión del radio urbano, el creciente aumento del parque automotriz y la mayor demanda de actividades industriales y de servicios, han hecho que Santiago, desde un punto de vista de la calidad de aire, presente altos niveles de concentración de partículas suspendidas del tipo respirable, principalmente en el período invernal.

En el presente capítulo se exponen los principales hechos que describen la formación del material particulado y los antecedentes de su distribución temporal y espacial, junto al comportamiento de sus más probables precursores en la ciudad de Santiago.

5.1. INTRODUCCIÓN

El aerosol atmosférico (del griego *sol*: suelo y *aero*: aire), referido a partículas sólidas y/o líquidas suspendidas en el aire, define uno de los componentes principales de la atmósfera troposférica, siendo las partículas sólidas denominadas genéricamente como material particulado (MP) o material sólido en suspensión.

El MP se incorpora a la atmósfera mediante procesos naturales de tipo físico, químico o biológico, o mediante el resultado de emisiones provenientes de la actividad antropogénica, ya sea que provengan de fuentes fijas, móviles, difusas o de quemas agrícolas. Sin duda que su origen y posterior evolución en la atmósfera van determinando en este particulado sus características físicas y morfológicas como forma, tamaño, superficie y densidad, además de su composición química o biológica (1-5).

Estos aerosoles atmosféricos se clasifican en primarios y secundarios de acuerdo con su mecanismo de incorporación a la atmósfera. De este modo, los aerosoles primarios resultan ser aquellos que se emiten directamente a la atmósfera, mientras que los aerosoles secundarios se forman en el aire mediante la transformación química de precursores gaseosos o en solución acuosa.

Por otra parte, dependiendo de sus características físicas y químicas, estos aerosoles participan en procesos fisicoquímicos atmosféricos y meteorológicos a escala global, regional, local y urbana. Los procesos que involucran a los aerosoles son: la formación de nubes (6), proveyendo de núcleos que facilitan la condensación del vapor de agua (6, 7); la formación de pantallas aéreas que modifican la reflexión de la radiación solar alterando el balance radiactivo de la tierra (8, 9) y la correspondiente producción de carbono primario derivada de los procesos fotosintéticos; o como catalizadores mediante la generación de superficies polifásicas en las que se producen reacciones químicas heterogéneas (10, 11).

El MP puede variar enormemente en su tamaño, composición química y distribución espaciotemporal, presentando un impacto negativo significativo en la salud de las personas (12-14) o en la provocación de daños a la fauna y flora (15), particularmente cuando este es menor a 10 μm (MP10) de diámetro. De ahí que el MP es objeto de interés, debido a su alta complejidad como componente ambiental de la atmósfera y, por tanto, su estudio se constituye en un formidable desafío científico experimental y teórico.

La ciudad de Santiago, como principal centro socioeconómico y urbano del país (16), no está exenta de la problemática de contaminación por MP (17, 18).

Por una parte, sus rasgos climáticos y geomorfológicos, así como su latitud y la frecuente ubicación del anticiclón del océano Pacífico, hacen que en su cuenca atmosférica se den condiciones muy desfavorables para los procesos de dispersión de contaminantes, que, sumado a los diferentes factores de desarrollo y crecimiento de la ciudad, han hecho que Santiago, desde un punto de vista de la calidad de aire, presente altos niveles de concentración de partículas suspendidas del tipo respirable (19-23).

A partir de estudios científicos sistemáticos sobre las variaciones de concentración de algunos materiales sólidos y gaseosos considerados como contaminantes atmosféricos, determinados durante el período 1992-1995, y financiados por entidades gubernamentales, en el año 1996 se declaró a la Región Metropolitana como Zona Saturada por partículas en suspensión (PTS) y material particulado respirable, correspondientes a partículas de diámetros aerodinámicos menores a $10\text{ }\mu\text{m}$ (MP10) (18, 19).

En el presente capítulo presentamos una exposición acerca de los procesos de formación del material particulado, sus características fisicoquímicas y el estado del aire de la contaminación atmosférica en la ciudad de Santiago.

5.2. ORIGEN Y FORMACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

Los aerosoles atmosféricos son una mezcla compleja de materiales inorgánicos y orgánicos que van evolucionando en la atmósfera en función del tiempo, cambiando su tamaño, forma, distribución y composición química. Es por ello que pueden ver afectadas sus propiedades de solubilidad e hidrofobicidad, dependiendo de la naturaleza de los compuestos químicos que los contengan (7, 24-26).

A pesar de la complejidad que envuelve a la química y fisicoquímica de aerosoles, se han emprendido estudios en orden a modelar los procesos de transformación de estas partículas atmosféricas sobre la base de sus propiedades termodinámicas, tales como presiones de vapor, diagramas de fase y solubilidad, y la reactividad de sus distintos componentes químicos. Sin embargo, la carencia de datos experimentales apropiados no ha permitido generar modelaciones ajustadas (27-30). De hecho, estudios recientes del tamaño y composición del MP que caracteriza a estos aerosoles urbanos, han conducido a generar, principalmente, modelos conceptuales que permiten entender la distribución por tamaño en base a sus mecanismos de formación y remoción de la atmósfera (Figura 5.1) (30, 31).

En cuanto al tamaño del MP éste puede ser representado mediante su diámetro aerodinámico, el que se hace corresponder, por simplicidad, al diámetro de una partícula esférica de densidad equivalente y que presenta la misma velocidad de deposición.

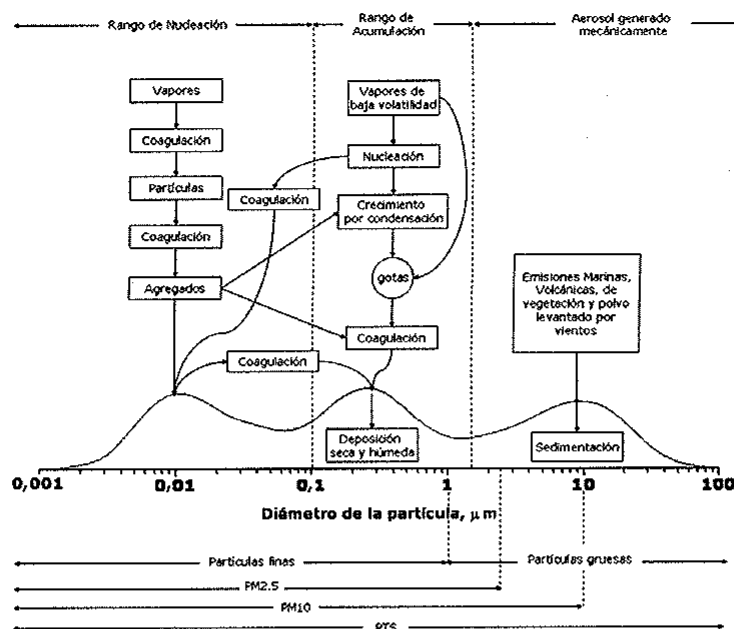


Figura 5.1. Idealización de una distribución atmosférica del área superficial que demuestra los modos principales (modificado de Whitby y Cantrell, en congreso de la American Chemical Society, San Francisco, August 1976).

El MP presenta una distribución de tamaños que van desde $0,005 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$. Por su tamaño se pueden distinguir tres modos de distribución, atendiendo a la densidad de partículas, o sea, al número de ellas en un volumen determinado (32, 33):

Rango de nucleación o condensación, también conocidos como *núcleos de Aitken*, cuyas dimensiones oscilan entre 1 nm (o sea $0,001 \mu\text{m}$) y $0,1 \mu\text{m}$ de diámetro aerodinámico. Presentan su mayor proporción centrada alrededor de $0,01 \mu\text{m}$. Su contribución a la masa total es ínfima, debido a su pequeño tamaño.

Estas partículas, por lo general, se pueden formar a partir de metales pesados emitidos directamente a la atmósfera por actividades industriales de fundición. Otras pocas, son emitidas como partículas de carbono elemental (hollín o carbón negro), las que se forman durante los procesos de combustión incompleta (pirólisis) (34-36). A su vez, otro proceso importante de formación de partículas en este rango de tamaños resulta ser la conversión de gases en partículas, tras ser emitidos directamente a la atmósfera o formados en ella (37-41). Estas partículas se producen a partir de la formación de conglomerados moleculares que posteriormente se condensan para formar cadenas de agregados, mediante procesos de coagulación, producto de colisiones entre partículas promovidas por agitación térmica, lo que induce a la formación de aglomerados que dan lugar a las partículas más gruesas.

Estas partículas atmosféricas permanecen suspendidas en el rango de 1 a 10 días (42), en similar tiempo de residencia al agua en la atmósfera, debido a que funcionan como núcleos de condensación, constituyendo un mecanismo importante en la formación de nubes. Muchas de estas partículas resultan ser hidrofóbicas, por lo que su tiempo de residencia es mayor, de hasta 46 días (43), debido a que se requiere que se tornen hidrofílicas mediante reacciones de oxidación en su superficie.

Rango de acumulación. Este siguiente rango corresponde a las partículas que presentan diámetros aerodinámicos que varían entre 0,1 y 2 μm . Se conforman como la parte sustancial de la masa del material particulado urbano y tienen propiedades ópticas que van en desmedro de la visibilidad.

Estas partículas se generan a partir de dos procesos principales: (a) por procesos de coagulación desde el rango de nucleación y (b) por la condensación de gases de baja presión de vapor en la superficie de partículas preexistentes. Estos gases se pueden emitir directamente a la atmósfera o pueden ser el resultado de reacciones químicas atmosféricas (44, 45).

Estas partículas son removidas de la atmósfera mediante procesos de deposición seca y húmeda. La deposición seca o sedimentación, tiene lugar como resultado de impactación o difusión (31). La impactación se produce cuando las partículas transportadas por el viento inciden sobre un obstáculo, depositándose en él. En tanto que en la difusión, las partículas migran hacia una superficie y chocan con ella permaneciendo allí. Sin embargo, este proceso es menos eficiente que el correspondiente a la deposición húmeda, que a su vez se subdivide en dos categorías, según sea su agente dinámico: nubes o lluvia. En el primer caso de salida, las partículas sirven como núcleos de condensación de nubes sobre las que se acumula agua o hielo, en tanto que en el segundo caso, la lluvia o la nieve que caen recogen partículas de la atmósfera y las transportan hasta la superficie terrestre.

Rango gruesas. Finalmente, estas partículas con radios aerodinámicos mayores a 2 μm son las que más contribuyen a la masa total de aerosoles. La mayoría de estas partículas, principalmente las mayores a 2,5 μm , son formadas por procesos mecánicos, con origen tanto biogénico (polvo arrastrado por el viento, emisiones volcánicas, etc.) como antropogénico (construcciones, extracciones mineras, etc.). Aunque las partículas primarias predominan en el modo grueso, también pueden hallarse constituidas por partículas secundarias, formadas principalmente por la interacción química de gases con las partículas primarias de origen cortical o marino (46, 47).

Las partículas gruesas se eliminan por gravedad, debido a su mayor masa, sedimentándose con tiempos de residencia de una hora para partículas > 20 μm y, también, por deposición húmeda.

Estos tres rangos de tamaño de partículas son generalmente reducidos a dos, bajo la denominación de partículas finas y gruesas, atendiendo a su clasificación

por masa. También suele aplicarse un criterio basado en el impacto que éstas ocasionan a la salud de las personas, en función de su incorporación al organismo, mediante su adsorción por el aparato respiratorio, en donde las partículas de diámetro aerodinámico menores a $10\text{ }\mu\text{m}$ (MP10) configuran fracciones porcentuales de ser partículas respirables, siendo las menores a $2,5\text{ }\mu\text{m}$ (MP2,5) clasificadas como 100% respirables (ver Figura 5.1).

5.3. FUENTES DE EMISIÓN DE MATERIAL PARTICULADO

Las principales fuentes de emisión de material particulado corresponden al producto de fenómenos naturales conocidos como fuentes biogénicas y a las que se originan por el desarrollo de la actividad humana, denominadas fuentes antropogénicas.

5.3.1. PARTÍCULAS NATURALES O BIOGÉNICAS

Una fuente de aporte significativo al material particulado natural resulta ser el suelo (48, 49). La composición química de estas partículas puede experimentar variaciones en función de la geología de la zona (42). En general se componen de silicatos (cuarzo, SiO_2), kaolitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), halitas ($\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$), feldspatos (KAlSi_3O_8), $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$, carbonatos (calcita, CaCO_3), dolomitas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y cantidades menores de sulfato de calcio o yeso ($\text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$) y óxidos de hierro (Fe_2O_3). Estas partículas se incorporan a la atmósfera como resultado de la acción del viento. En experimentos realizados en túneles de vientos (50) se ha podido establecer que la distribución por tamaños de estas partículas se encuentra en tres modos: centrados en 1,5; 6,7 y $14,2\text{ }\mu\text{m}$. La abundancia relativa de cada población (o modo) es una función de la velocidad del viento.

En el caso de aerosoles marinos, éstos se encuentran principalmente constituidos por cloruro de sodio (NaCl) y sulfatos (principalmente Na_2SO_4 , MgSO_4 y K_2SO_4). El tamaño de estos aerosoles los hace pertenecer a la fracción gruesa (51).

Otras emisiones provienen de fenómenos volcánicos de mineral primario. Sin embargo, su contribución a los niveles MP se limita en tiempo y espacio debido a que estos aerosoles presentan radios aerodinámicos considerables (51). Los gases emitidos por erupciones volcánicas están constituidos principalmente por vapor de agua, dióxido de carbono, nitrógeno, dióxido de azufre, cloro, hidrógeno y argón.

La ciudad de Santiago, desde el punto de vista geomorfológico, está rodeada por cerros con alturas considerables. La morfología de estos cerros es típica de uno modelado por acción de fenómenos geológicos externos, como por ejemplo, la erosión glacial. Además, la cordillera de los Andes corresponde a un cordón montañoso geológicamente joven, por lo que su capacidad de meteorización es

aún muy grande. Por otro lado, la naturaleza de las rocas que componen los cerros de la cuenca de Santiago, con abundancia de materiales lávicos y piroclásticos, la hacen fácilmente quebradiza y, por consiguiente, son una fuente permanente de sedimentos a los cursos fluviales y de material particulado al aire de la ciudad.

También existen fuentes biogénicas de MP asociados a materiales o residuos biológicos que se han designado como bioaerosoles. Esta fracción está constituida principalmente por restos vegetales, polen, esporas y, en menor cantidad, por microorganismos como virus, bacterias, hongos, protozoos y algas. Virus y bacterias presentan tamaños menores a 2 μm , mientras que los restos de plantas y esporas exhiben tamaños en el modo grueso (42).

Las componentes principales del aerosol secundario que se constituye en la atmósfera son sulfato, nitrato, amonio y compuestos orgánicos. El sulfato se forma a partir de la oxidación de gases azufrados como el dióxido de azufre, proveniente de erupciones volcánicas, incendios de biomasa, quema de combustibles fósiles y, en el caso de emisiones marinas, a partir de la oxidación de dimetilsulfuro. El nitrato es el producto final de la oxidación de los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), siendo sus principales fuentes naturales la transpiración del suelo (52), los relámpagos (53) e incendios forestales, en tanto que el amonio proviene de las emisiones de amoníaco del suelo, humedales, aguas estancadas y deposiciones animales. En cuanto a los precursores orgánicos, estos provienen principalmente de la vegetación, en donde cantidades importantes de vapores orgánicos como isopreno (54) se emiten durante la transpiración de la planta. De este modo, la oxidación de compuestos orgánicos volátiles da lugar a gases de baja presión de vapor, los que a su vez forman nuevas partículas por procesos de nucleación (37, 55).

5.3.2. PARTÍCULAS ANTROPOGÉNICAS

Las partículas antropogénicas, por lo general, se encuentran asociadas a zonas urbanas e industriales.

El material particulado primario proviene principalmente de la erosión y abrasión del transporte vehicular, como así mismo de las actividades domésticas, de servicios, agrícolas e industriales, construcción, minería, manufactura de cerámicas y ladrillos y fundiciones, por mencionar algunas. Por otra parte, contribuyen también otros procesos que involucran combustión de materiales y combustibles, los que emiten a la atmósfera vapores calientes que luego pueden condensar produciendo material particulado fino (56). Estas emisiones pueden, sin embargo, reducirse significativamente mediante el uso de tecnologías limpias, que disminuyen y controlan las emisiones de partículas.

El material particulado secundario de origen antropogénico está constituido principalmente por sulfato, nitrato y compuestos orgánicos, provenientes de las reacciones químicas promovidas en la atmósfera oxidante de los gases precurso-

res de estas especies, como son el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles, gases provenientes de procesos de combustión.

La oxidación de SO_2 da lugar a la formación del ácido sulfúrico (H_2SO_4) que se puede neutralizar en la atmósfera por la presencia de amoníaco, amonio, carbonato de calcio (CaCO_3), lo que unido a la presencia de cloruro de sodio (NaCl), puede formar sales de amonio, sodio y calcio (NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, CaSO_4 y Na_2SO_4) (50). El ácido sulfúrico y las sales de amonio se presentan en el material particulado con una distribución de tamaños menores a $1\ \mu\text{m}$, mientras que las fracciones a base de carbonato de calcio y cloruro de sodio presentan tamaños mayores a $1\ \mu\text{m}$ (57).

Los óxidos de nitrógeno son principalmente emitidos por procesos de combustión, por emisiones vehiculares del parque automotriz, fuentes industriales y megafuentes (58). La oxidación de los óxidos de nitrógeno conduce a la formación de ácido nítrico gaseoso (HNO_3), el que se neutraliza y transforma en nitrato de amonio, de sodio o calcio (NH_4NO_3 , NaNO_3 y CaNO_3). La distribución de tamaño de los nitratos está en función de la sal formada, así, el nitrato de amonio se encuentra principalmente en el rango menor a $1\ \mu\text{m}$, mientras que el nitrato de calcio y de sodio se presentan en la fracción gruesa mayor a $1\ \mu\text{m}$, debido a su origen cortical y marino, según sea el caso por la presencia de carbonatos de calcio o cloruro de sodio, respectivamente (59).

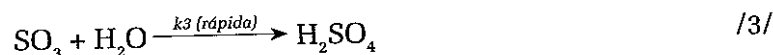
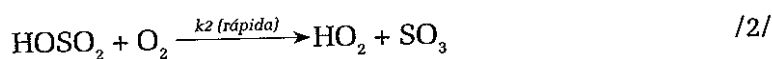
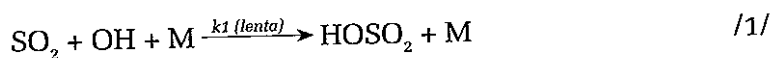
Las emisiones de las especies orgánicas provenientes de las actividades agrícolas y combustión de biomasa (60), así como las emisiones provenientes del empleo de gasolina y otras emisiones difusas, también son importantes fuentes de aerosoles secundarios (61). Los compuestos orgánicos se forman a partir de la oxidación de su precursor gaseoso y se encuentran en aerosoles de tamaños finos y gruesos, en este último caso, debido a que uno de los mecanismos de incorporación corresponde a la adsorción en aerosoles preexistentes.

5.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

Existe una serie de reacciones químicas que dan cuenta de la formación de los compuestos presentes en el material particulado. A continuación se detallan las principales reacciones que describen la formación de sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos presentes en el material particulado.

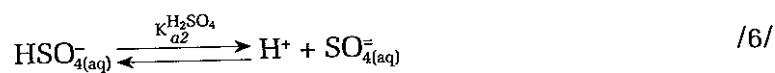
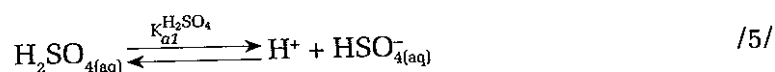
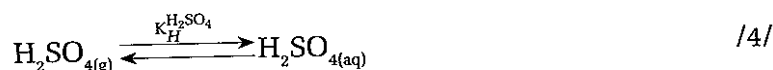
5.4.1. SULFATOS

Los sulfatos son producidos por reacciones en fase gas y líquidas. Las principales reacciones en fase gaseosa envuelven la oxidación del dióxido de azufre por el radical hidroxilo (62, 63). La secuencia de reacciones se puede expresar de la siguiente manera:

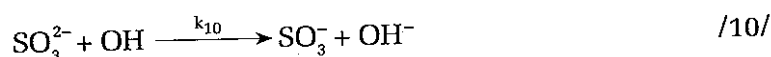
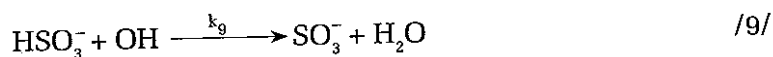
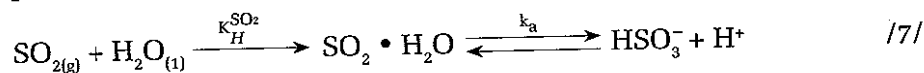


La reacción de oxidación de SO_2 por OH, ecuación/1/, es la que limita la velocidad de formación de ácido sulfúrico en este mecanismo, en donde el tiempo de vida del dióxido de azufre frente al radical hidroxilo es de 1 a 2 semanas (64).

El ácido sulfúrico producido en fase gas, puede incorporarse a aerosoles por condensación y así llevar a la formación de sulfatos en fase sólida. Esto debido a su extremadamente baja volatilidad (64).



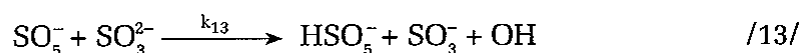
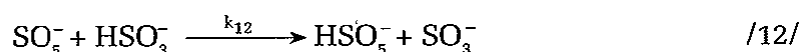
Otro mecanismo de formación de sulfatos es a partir de la solubilización del SO_2 , el que se hidrata formando ácido sulfuroso (H_2SO_3) y posteriormente bisulfito (HSO_3^-) (65, 66). El bisulfito reacciona en fase líquida con OH, HO_2 y RO_2 . Se ha logrado establecer como principal vía de producción de sulfato, en medio acuoso, la reacción de radicales hidroxilos con bisulfito y/o sulfito (SO_3^{2-}), lo que produce en una primera etapa el radical aniónico persulfito ($\text{SO}_3^{\cdot-}$). La disolución de estas especies químicas puede ser descrita mediante la ley de Henry y puede ser expresada mediante la siguiente secuencia de reacciones:



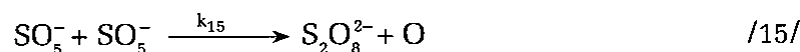
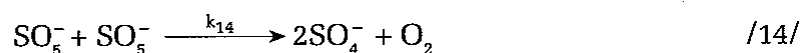
Posteriormente el SO_3^- reacciona rápidamente con oxígeno disuelto para producir el radical aniónico peroximonosulfato (SO_5^-).



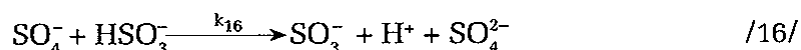
Esta reacción sólo procede en presencia de Fe^{3+} y Mg^{2+} , que actúan como catalizadores (67, 68). El SO_5^- posteriormente puede reaccionar con otras especies que contienen azufre como HSO_3^- , SO_3^- y SO_3^{2-} para formar HSO_5^- y SO_4^- , mediante las siguientes reacciones:



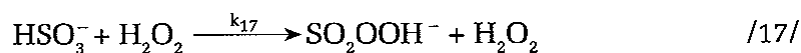
Sin embargo, estas reacciones son lentas y el principal mecanismo resulta ser la diferenciación del mismo radical peroximonosulfato, que forma por un lado radical sulfato aniónico y por otro peroxidisulfato, siendo esta última reacción (/15/) cuatro veces más lenta que la otra.

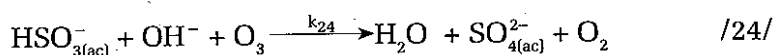
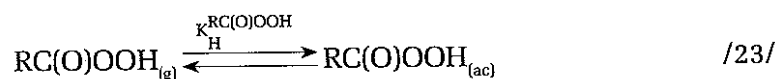
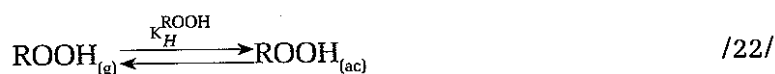
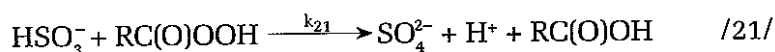
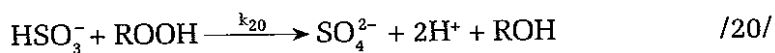


Finalmente, el radical sulfato puede reaccionar rápidamente con HSO_3^- para producir finalmente sulfato

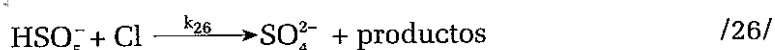


Otros oxidantes que pueden conducir a la formación de sulfato son ozono (O_3) y peróxidos (HO_2 y ROOH). Según su solubilidad pueden estar disponibles en la fase acuosa del aerosol y, de ese modo, conducir a la formación de sulfato (65) de acuerdo a las siguientes reacciones:

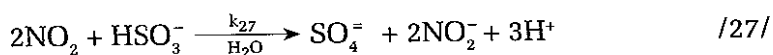




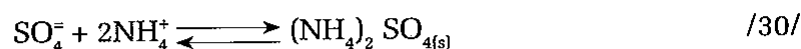
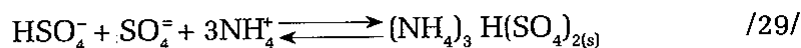
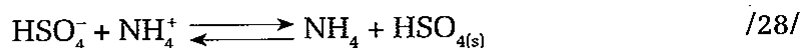
En general, las reacciones que hemos visto en medio acuoso son: función del pH, temperatura, fuerza iónica y están sujetas a la presencia de catalizadores. Por consiguiente, la tasa de formación de sulfatos es dependiente del pH. De modo que a pH menor que 5 el mecanismo de oxidación del SO_2 ocurre preferentemente por la reacción con peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos y oxígeno, esta última reacción catalizada por metales tales como hierro y manganeso, mientras que a pH mayor, la oxidación ocurre preferentemente con ozono. Es necesario mencionar que la oxidación de SO_2 por O_3 es extremadamente lenta en fase gas, contrariamente a lo que ocurre en medio acuoso (65). Otras vías de formación de sulfato involucran al cloruro disuelto:



y la vía del dióxido de nitrógeno disuelto que reacciona con HSO_3^- para dar SO_4^{2-} , pero la eficiencia de esta reacción está limitada por la baja solubilidad del NO_2 (69, 70).

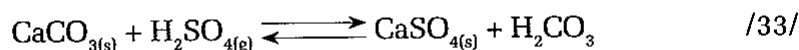
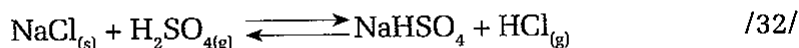
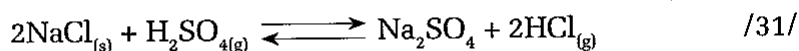


Por otra parte, el amoníaco es para todos los propósitos prácticos la única base en fase de gas y su participación en reacciones fotoquímicas es insignificante. El amoníaco se puede incorporar al medio acuoso y con el ácido sulfúrico formar las sales correspondientes de amonio (71-74). El amoníaco convierte el ácido sulfúrico puro, extremadamente ácido, a su forma menos ácida (bisulfato), y si hay bastante amoníaco está presente como bisulfato de amonio.



La coexistencia de estas especies está determinada por la concentración de amonio y su solubilidad (71). De este modo, si la razón de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, en concentración, están en el orden de 0,5 en la fase acuosa, se encontrará en ésta principalmente ácido sulfúrico, en cambio si la relación cambia a 2,0, el amoníaco disponible neutralizará el ácido sulfúrico disponible, con la consecuente formación de bisulfato, mientras que la sal $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(s)$ gradualmente se transformará a $\text{NH}_4\text{HSO}_4(s)$. La especie dominante dependerá de la humedad relativa, así a 25°C y baja humedad relativa, del orden del 30%, dominará el ácido sulfúrico, mientras que a alta humedad relativa (70%) lo hará el bisulfato.

El ácido sulfúrico puede reaccionar con sales produciendo sulfatos sólidos.

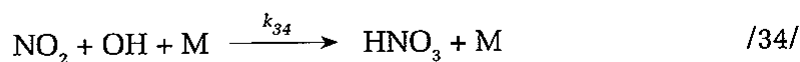


En cuanto al tamaño de los aerosoles de sulfato formados por reacciones en fase líquida, éstos presentan diámetros que van desde 0,5 a 1,0 μm , mientras que los producidos por reacciones en fase gaseosa presentan diámetros aerodinámicos que van desde 0,1 a 0,4 μm (75).

Las reacciones que hemos visto hasta aquí se presentan en el siguiente esquema (Figura 5.2), en donde queda en evidencia el ciclo de formación del sulfato tanto en fase gas como líquida.

5.4.2. NITRATOS

El nitrato, al igual que el sulfato, es formado mediante una serie de reacciones químicas que involucren la formación de ácido nítrico (HNO_3) (76). El proceso dominante durante el día es la oxidación de dióxido de nitrógeno (NO_2) con el radical hidroxilo (OH) (76, 77).



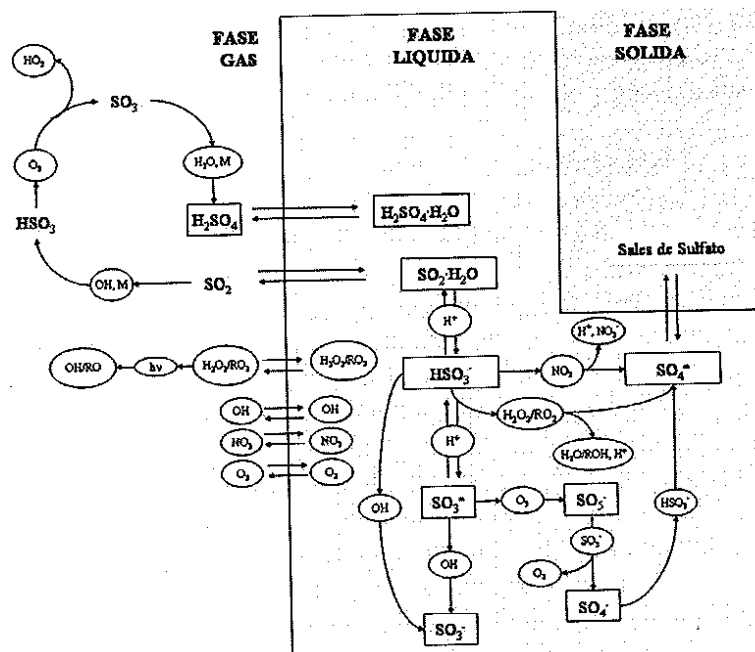
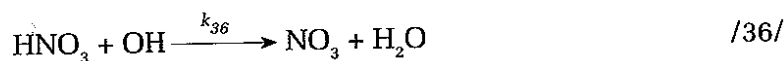
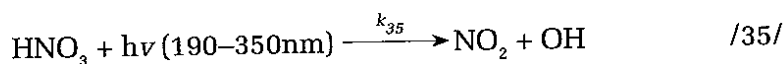
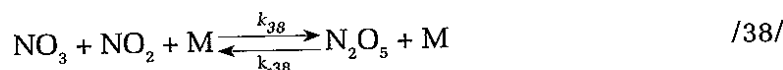
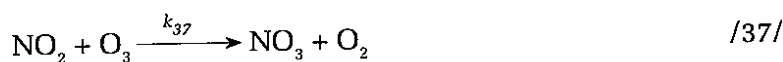


Figura 5.2. Esquema del ciclo de formación de sulfatos en aerosoles.

El ácido nítrico en el día puede fotolizarse y por otra parte reaccionar con radicales hidroxilo para formar radical nitrato, de allí que este mecanismo de formación de nitratos se vea desfavorecido en el transcurso del día (77).

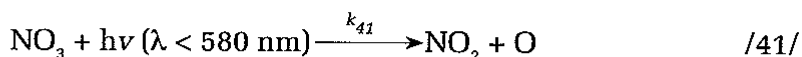
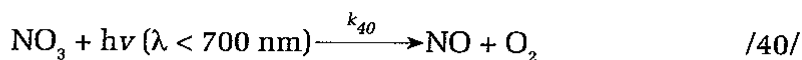


Así mismo, durante la noche existe formación de ácido nítrico a partir de la oxidación de NO_2 por O_3 y posterior formación de pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) [78-81]:



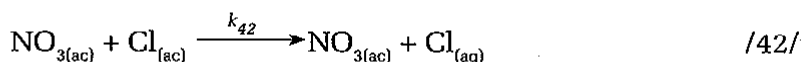
en donde N_2O_5 , NO_3 y NO_2 se encuentran en equilibrio térmico y las reacciones /38/ y /39/ previenen la regeneración de NO_2 .

El N_2O_5 es probablemente, al igual que el radical NO_3 , una de las especies de mayor reactividad en fase acuosa durante la noche, esto porque el NO_3 es rápidamente fotolizado en el transcurso del día.

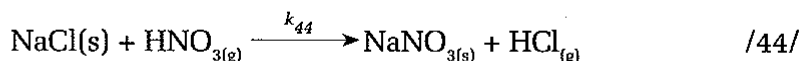
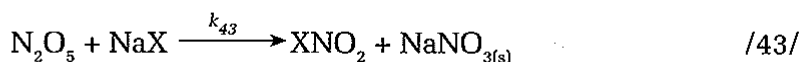


La reacción de hidrólisis de N_2O_5 ocurre con agua líquida, siendo lenta en fase gas, y el ácido formado se puede encontrar en estado gaseoso o líquido, lo que depende de la humedad relativa y de las presiones parciales de las especies reactantes (80). Así mismo, esta transformación está limitada por la difusión del N_2O_5 desde la fase gas a la fase líquida, pero una vez que se encuentra en la fase líquida la reacción es instantánea, de modo que la disolución de N_2O_5 es irreversible.

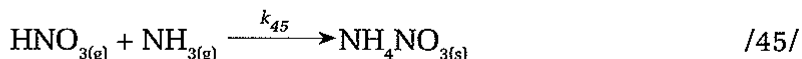
Es necesario tener en cuenta que el radical nitrato tiene un largo tiempo de vida en fase gaseosa, por lo que tiene una alta probabilidad de ser incorporado a la fase acuosa, a pesar de presentar una baja solubilidad. Sin embargo, al disolverse puede reaccionar con iones cloruros disueltos (Cl^-), con la consecuente formación de ión nitrato y cloro atómico, en una reacción extremadamente rápida y en la que el radical nitrato es removido permanentemente de la fase gaseosa, pudiendo intercambiarse el cloro a la fase gaseosa.



Así mismo, la presencia de sales de sodio puede conducir a la formación de ión nitrato (82, 83):

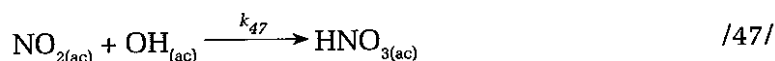
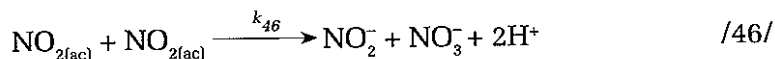


A diferencia del ácido sulfúrico, el ácido nítrico es volátil, por lo tanto se encuentra preferentemente en la fase gaseosa. Sin embargo, el ácido nítrico presenta una alta reactividad en presencia de amoníaco, produciendo nitrato de amonio, favorecido principalmente a bajas temperaturas y alta humedad relativa (74, 84-87).

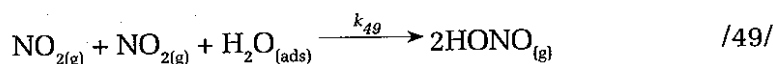


El nitrato de amonio puede existir como solución sólida cristalina o acuosa (88). El sólido cristalino es la forma dominante en humedades relativas por debajo del 60%, a 25°C. Consecuentemente, las concentraciones del nitrato de amonio son a menudo más altas durante la noche o durante los períodos más fríos del año.

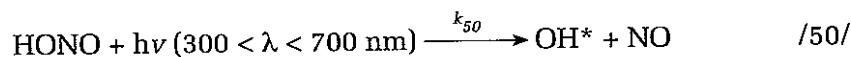
La oxidación de NO_x a ácido nítrico en fase acuosa, está limitada por las condiciones atmosféricas y su aporte resulta ser despreciable frente a los otros mecanismos de formación (89-91). Las reacciones que describen este proceso son:



La principal vía de formación de ácido nítrico en fase acuosa, de acuerdo a la información disponible, es consistente con la producción de ácido nitroso (HONO). Ésta se produce mediante reacciones heterogéneas que involucra la reacción de NO_2 y H_2O , para las que se han postulado las siguientes reacciones (92):



Estudios más recientes han demostrado que las superficies carbonosas, como aerosoles del hollín, son particularmente reactivas y pueden representar un substrato importante para la formación de HONO. Durante el día esta reacción no resulta efectiva por la eficiente fotólisis que experimenta el HONO, que se conforma en la principal fuente de OH cuando, en las primeras horas de la mañana, otras fuentes son menores.



De acuerdo a lo que hemos analizado en esta sección podemos representar la formación de material particulado con contenido de nitrato mediante el esquema de la Figura 5.3.

5.4.3. AMONÍACO Y ION AMONIO

El amoníaco es la principal, y casi exclusiva, base a nivel atmosférico en fase gas, pero con una participación prácticamente despreciable en reacciones fotoquímicas. Los mecanismos de remoción proceden mediante la reacción /51/, con radicales hidroxilos, formando amina en una reacción que es poco favorable. También, está la formación de sales de amonio producto de la reacción con ácidos en fase gas formando sales de amonio. Sin embargo, este mecanismo resulta ser demasiado lento en comparación a la remoción vía formación de amonio por solubilización del amoníaco o su reacción directa con ácidos para formar sales de amonio (74, 85, 86, 93-95), como por ejemplo se presenta en las reacciones /28/ a la /30/ y /45/.

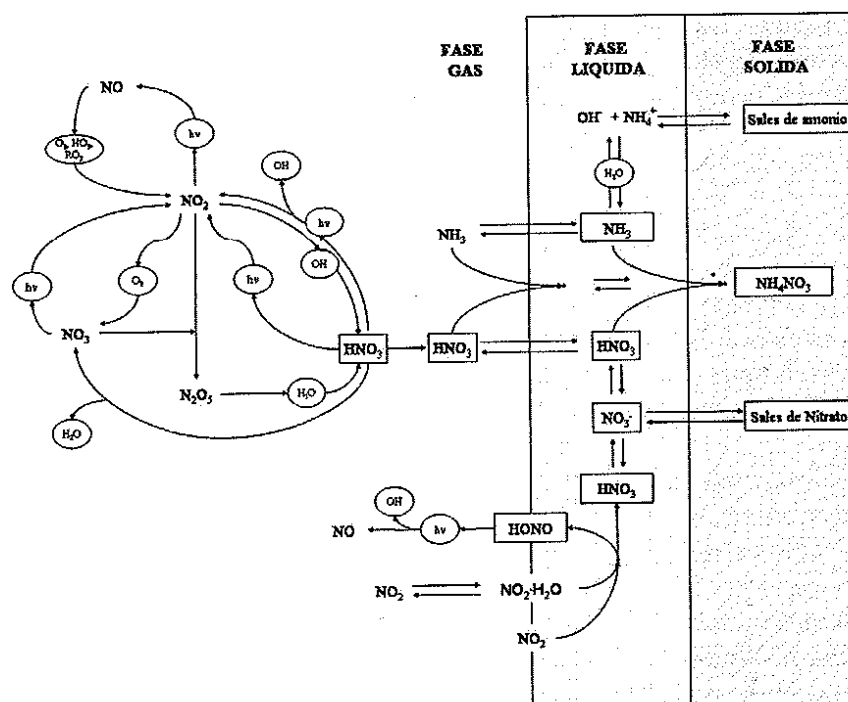
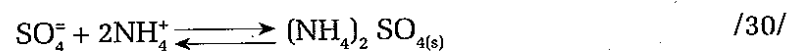
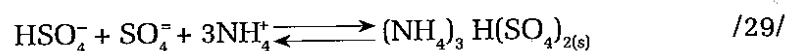
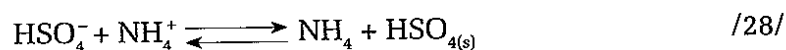
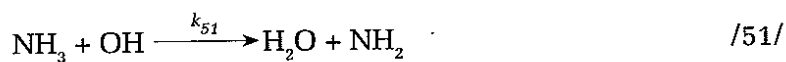


Figura 5.3. Esquema del ciclo de formación de nitrato en aerosoles.



Los aerosoles que presentan altas concentraciones de amonio se encuentran en la fracción fina (85, 86, 96). De este modo, la concentración del material particulado en dicho rango de tamaños resulta altamente dependiente de la cantidad de amoníaco disponible, es decir, del amonio disponible, a la composición química de la atmósfera y a la disponibilidad de sulfato y nitrato, para formar las sales correspondientes.

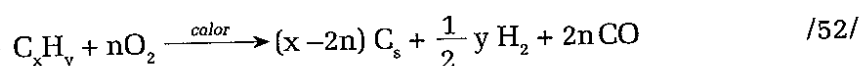
5.4.4. CARBONO ELEMENTAL Y ORGÁNICO

Los aerosoles sólidos pueden presentar un alto contenido de carbono elemental y carbono orgánico (97), siendo el primero una estructura química similar al grafito impuro, en tanto que el segundo se conforma por una amplia gama de compuestos orgánicos. Sus fuentes de emisión son tanto biogénicas, a nivel de quema de biomasa, como antropogénicas, asociadas a todos los procesos que involucren combustión en centrales termoeléctricas, transporte, calefacción, etcétera.

El carbono elemental, también llamado carbón negro u hollín, es emitido directamente a la atmósfera mediante procesos de combustión incompleta, mientras que el carbono orgánico presente en los aerosoles proviene de la condensación de compuestos orgánicos volátiles emitidos directamente a la atmósfera o de la adsorción de los productos de su oxidación (98).

El carbono elemental proviene principalmente de la combustión incompleta (pirólisis) de combustibles fósiles y su formación se encuentra en estrecha relación con la composición química del combustible, temperatura de la combustión y cantidad de oxígeno (34).

La formación del carbono elemental se puede expresar mediante la siguiente reacción química:



Las partículas de carbono elemental se forman en una primera etapa a partir de agregados moleculares pequeños, generados en el proceso de pirólisis, luego de reacciones de polimerización en fase gas que producen compuestos de mayor peso molecular y que posteriormente dan origen a la formación de partículas (99). De acuerdo a la dinámica de su formación, estas partículas se encuentran mezcladas con otras de diferente composición, además de incorporar por adsorción a nivel superficial vapores de especies orgánicas y gases inorgánicos tales como SO_x y NO_x , además de humedad. La incorporación de otras especies químicas a nivel superficial sugiere que este tipo de partículas proveen superficies en donde ocurren reacciones heterogéneas. Su tamaño se encuentra en relación a su mecanismo de formación y corresponden al rango de acumulación, con tamaños que varían entre 0,1 y 1 μm (99).

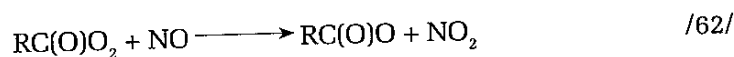
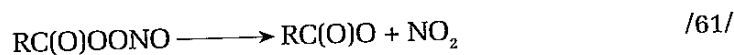
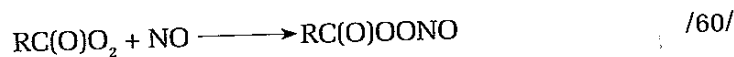
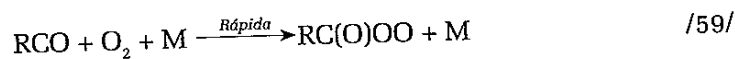
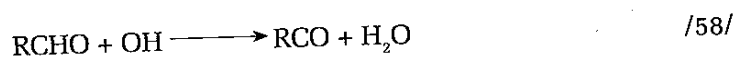
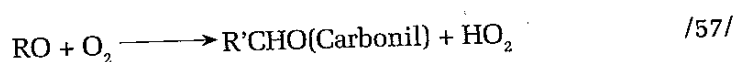
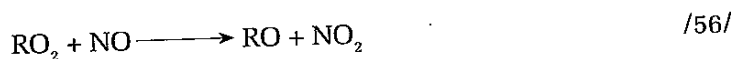
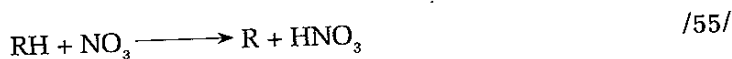
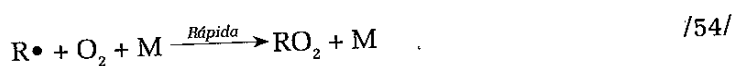
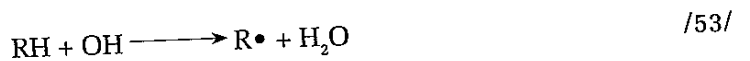
En cuanto al carbono orgánico, principalmente se compone de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que participan activamente en la química de la atmósfera y en los aerosoles se presentan como una mezcla compleja de cientos de compuestos orgánicos, tanto de origen biogénico como antropogénico (77). Los compuestos identificados en aerosoles atmosféricos se pueden clasificar en alcanos, alquenos, alquinos, ácidos alcanóicos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos diterpenoidales, ácidos policarboxílicos aromáticos, compuestos policíclicos.

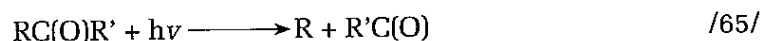
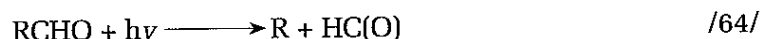
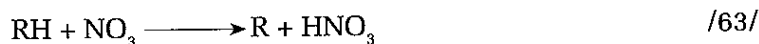
clicos condensados y catacondensados, sesquiterpenoides, cetonas aromáticas policíclicas, carboxialdehídos policíclicos aromáticos, endoperóxidos, etcétera.

Las partículas de carbono orgánico se dividen a su vez en dos categorías: las de carbono orgánico primario, si son emitidas directamente a la atmósfera; o secundarias, dependiendo si son formadas posteriormente en la atmósfera. Es difícil distinguir ambas contribuciones, y para ello se emplean métodos indirectos que incluyen por ejemplo el uso de compuestos trazadores y modelos de formación y dispersión. Hoy, nuevos estudios en morfología de partículas atmosféricas mediante microscopía electrónica de barrido, están abriendo nuevas fronteras sobre su identificación, origen y evolución.

Las fuentes de carbono orgánico primario están asociadas a procesos de combustión tales como quema de biomasa, de combustibles fósiles, emisiones de plantas termoeléctricas y operaciones de cocción en la industria de los alimentos, polvo de caminos pavimentados, humo de cigarrillos, pesticidas, emisiones de la vegetación, etcétera.

El diámetro aerodinámico propio de estas partículas se sitúa en el rango 0,1 a 10 μm . Tanto por las contribuciones de material particulado de tipo primario como secundario. Sin embargo, el carbono orgánico secundario se forma en la atmósfera por transferencia de masa desde la fase gaseosa al aerosol, debido a compuestos de baja volatilidad que resultan de las oxidaciones sucesivas de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, algunos de los cuales quedan expresados en las siguientes reacciones:





La eficiencia en la producción de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) queda supeditada en gran parte a la abundancia atmosférica, reactividad química y coeficiente de reparto gas/partícula de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) (40). En cuanto los COVs, son oxidados por el radical hidroxilo, ozono o el radical nitrito, los productos de oxidación son acumulados. La reactividad de los COVs en los hidrocarburos se incrementa a mayor número de enlaces C-H, debido a la mayor disponibilidad de H, siendo mayor aún en los hidrocarburos no saturados (100).

Si los productos de la oxidación presentan una baja presión de vapor es posible que algunos de estos compuestos se condensen en la superficie de las partículas, estableciendo un equilibrio entre la fase gas y la fase sólida de las partículas (36). Este equilibrio puede ser descrito por el coeficiente de reparto gas/partícula (K_p), expresado como:

$$K_p = \frac{C_{aero}}{m_t C_{aire}} \quad Ec/1/$$

Con K_p en unidades de $\text{m}^3\mu\text{g}^{-1}$ y dependiente de la temperatura, m_t la masa total de partículas presentes en el aire, expresadas como densidad en $\mu\text{g m}^{-3}$ y C_{aero} y C_{aire} son las concentraciones ($\mu\text{g m}^{-3}$) para la especie molecular que se encuentra en la fase aerosol y aérea, respectivamente.

El comportamiento de la adsorción usualmente puede ser caracterizado mediante isothermas, en donde se establece la dependencia funcional entre la cantidad de gases adsorbidos con sus presiones parciales a temperatura constante. El mecanismo de adsorción depende de la concentración de la especie orgánica y de sus propiedades fisicoquímicas, tal como su presión de vapor y concentración de partículas. Las interacciones que se establecen entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en la superficie son complejas, y envuelven tanto fuerzas químicas como físicas. De allí que muchos COVs no formen aerosoles secundarios orgánicos bajo condiciones atmosféricas usuales, debido a la alta presión de vapor que presentan dichos productos.

Los COVs que forman material particulado secundario provienen de fuentes tanto antropogénicas como biogénicas, entre las cuales podemos mencionar evaporación de combustibles y solventes, pesticidas, combustión incompleta de vehículos de combustión interna y emisiones evaporativas de la vegetación. El rango de tamaños es fino y grueso, es decir, en el rango de 0,1 a 10 μm , siendo

variable debido a su proceso de formación o a que su adsorción se realiza sobre partículas preexistentes.

5.4.5. METALES PESADOS

El término de metales pesados se utiliza a menudo para cubrir una amplia gama de elementos metálicos que tienen normalmente masas atómicas que varían entre 63 y 201 uma, y una gravedad específica sobre 5,0 (101). Una clasificación más general cubre a metales y metaloides que pertenecen a los grupos que van entre el IIA y el VIA de la Tabla Periódica, incorporando elementos semimetálicos tales como: boro, arsénico, selenio y telurio (102). Podemos encontrar a los metales en forma elemental, como iones disueltos en agua, vapores, sales o como minerales en rocas, arena y polvo, y formando parte de una gran variedad de compuestos inorgánicos u orgánicos (103).

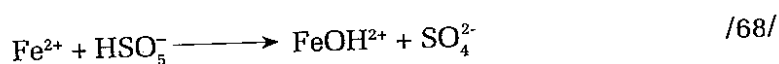
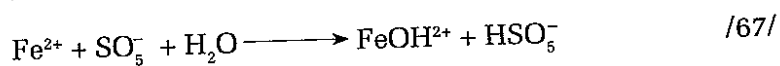
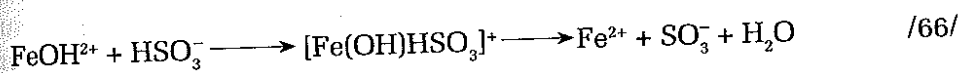
Las fuentes de emisión de los metales encontrados en aerosoles son tanto antropogénicas como biogénicas (56). Podemos mencionar como fuentes antropogénicas tipos a: fundiciones, refinerías, actividades que emplean combustión de combustibles fósiles y biomasa, empleo de maquinaria a través de su desgaste, actividad minera y fábrica de ladrillos (104), por mencionar algunas. De origen biogénicos, los metales provienen de los minerales que se encuentran en el suelo, tales como silicatos (cuarzo (SiO_2), kaolitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), halita ($\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$), feldespatos (KAlSi_3O_8), ($\text{Na,Ca}(\text{AlSi})_4\text{O}_8$), carbonatos (calcita (CaCO_3)), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), sulfato de calcio o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y óxidos del hierro (Fe_2O_3), los cuales se incorporan a la atmósfera producto de la erosión (101).

En general, como constituyente de los aerosoles, tanto finos como gruesos, es posible encontrar los siguientes metales pesados: hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), manganeso (Mn), cobre (Cu), selenio (Se), bario (Ba), galio (Ga), cesio (Cs), europio (Eu), tungsteno (W) y oro (Au) (105). Principalmente en la fracción gruesa se pueden encontrar: calcio (Ca), aluminio (Al), titanio (Ti), magnesio (Mg), escandio (Sc), lantano (La), hafnio (Hf) y torio (Th) (Klee, 1984). Mientras que en la fracción fina: arsénico (As), cadmio (Cd), galio (Ga), molibdeno (Mo), plomo (Pb), antimonio (Sb), selenio (Se), tungsteno (W) y zinc (Zn) (106).

Los metales se pueden encontrar en fases sólidas y gaseosas (107). Pueden ser fijados por adsorción en partículas preexistentes y por otra parte formados a partir de la erosión de suelos, de modo que se podrán encontrar en aerosoles con diámetros aerodinámicos que van de 0,01 a 100 μm , dependiendo de su mecanismo de formación.

Los metales presentes en los aerosoles participan activamente en la química atmosférica, actuando como catalizadores de diferentes reacciones químicas (67). Tal es el caso de Fe y el Mn que catalizan la oxidación del dióxido de azufre

a sulfato, esta oxidación que puede ocurrir mediante el mecanismo dado por las reacciones /7/, /8/, /9/, /10/ y /24/, en presencia de Fe^{3+} procede mediante un mecanismo alternativo, el que puede ser expresado por:



Una consecuencia importante de este proceso catalítico radica en que las especies oxidantes tales como OH y/o O_3 no son requeridas para la formación de sulfato.

Otro metal que ha sido estudiado profusamente es el plomo, dada su abundancia en áreas urbanas y a su gran efecto tóxico en los seres humanos. El plomo ha sido empleado como tetraetilplomo, un antidetonante de las gasolinas, aun cuando en la actualidad se ha remplazado por otras especies químicas en nuestro país (108). En el proceso de combustión el plomo es vaporizado y subsecuentemente recondensado, formando agregados del tipo bromocloruro de plomo (PbBrCl), sin embargo, pareciera que por fotólisis se forma el óxido de plomo como un último producto más estable. De acuerdo a su mecanismo de formación, el aerosol que contiene plomo se encuentra en el rango de 0,01 a 0,2 μm . También se encuentran en partículas mayores a 20 μm , que se crean del resultado del plomo liberado desde las paredes del tubo de escape de vehículos de combustión interna, las que se encuentran preferentemente en las cercanías de carreteras.

5.5. DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

La ciudad de Santiago (33,5° S, 70,6° W), localizada en el principal valle de la zona central, se ubica en el faldeo poniente de la cordillera de los Andes, con cotas superficiales que van desde los 400 a 900 metros sobre el nivel del mar y con una superficie de aproximadamente 15.000 km^2 (109). El valle, al estar completamente encerrado, define una cuenca atmosférica única en su género, cuyo contorno geográfico deja en el oriente a dicha cordillera, por el poniente se ubica la cordillera de la Costa, en tanto que por el norte y el sur se interconectan ambas cordilleras con una serie de cordones montañosos. En general, todas estas montañas de altura fluctúan entre los 500 y los 3.500 m sobre el nivel medio del valle, manteniendo un régimen de vientos propio de sectores de valle-montaña, pero que en esta cuenca atmosférica, por lo general, son de muy baja velocidad, particularmente en períodos invernales, donde no superan los 2 m/s.

Las características meteorológicas propias de esta cuenca atmosférica de Santiago se vienen a sumar a las condiciones geomorfológicas, para establecer condiciones desfavorables para la dispersión de contaminantes, dadas por la ocurrencia de una inversión térmica de subsidencia atribuida al anticiclón subtropical del océano Pacífico, que hace que la altura de la capa de mezcla varíe entre los 400 m, en los meses de otoño-invierno, y los 1.000 m, en los meses de primavera-verano, condición que impide el ascenso del aire y, por tanto, la dispersión vertical de los contaminantes (109).

Estas condiciones físicas, junto al aumento de la población, la expansión urbana, la ya alta concentración de vehículos, y su continuo incremento, y su amplia gama de actividades industriales, han hecho que Santiago, desde el punto de vista de la calidad de aire, presente altos niveles de contaminación de partículas suspendidas, principalmente en el período otoño-invierno (110-112).

Los estudios desarrollados a comienzos de la década de los noventa por el grupo de meteorólogos de la Universidad de Chile (113), lograron establecer que existen dos tipos de configuraciones meteorológicas ligadas con la ocurrencia de episodios de contaminación, estos son los episodios tipo A y tipo BPF. Los primeros están caracterizados por la entrada de altas presiones y temperaturas en altura sobre la zona central, correspondientes a la troposfera media (dorsal cálida) y que reemplaza a un área de bajas presiones y temperaturas (vaguada en altura), en tanto que combinada a esta condición de altura se produce a nivel de superficie la formación de una vaguada costera entre un centro de altas presiones, al otro lado de la cordillera de los Andes en sector argentino (alta fría migratoria), y un centro de altas presiones sobre el Pacífico (anticiclón subtropical del Pacífico). Estos dos sistemas de altas presiones obstaculizan el desplazamiento de la dorsal cálida y la vaguada, las que se mueven desde el norte hacia el sur. El paso de este sistema por la zona central puede tomar entre 1 a 4 días, lo que indudablemente viene a afectar la posibilidad de dispersión de contaminantes.

Los episodios tipo BPF, que también vienen a contribuir con una poco adecuada ventilación de la atmósfera urbana, se caracterizan por la presencia de una vaguada costera en la troposfera media (6 a 7 km de altura), acompañando a un sistema frontal débil, que pierde energía a medida que se aproxima a la cuenca atmosférica de Santiago. En este tipo de episodios se distingue un centro de baja presión al este de la cordillera de los Andes y un área de altas presiones desplazada sobre el Atlántico. En la Figura 5.4 se presenta una distribución estadística de episodios tipo A y BPF que se dan con regularidad en la cuenca atmosférica de Santiago.

Considerando los antecedentes anteriores y los altos costos sociales y económicos que trae consigo la contaminación atmosférica urbana, es que desde el año 1996 la Región Metropolitana ha sido declarada por el Gobierno de Chile, zona saturada para cuatro contaminantes (18, 109): monóxido de carbono, ozono, par-

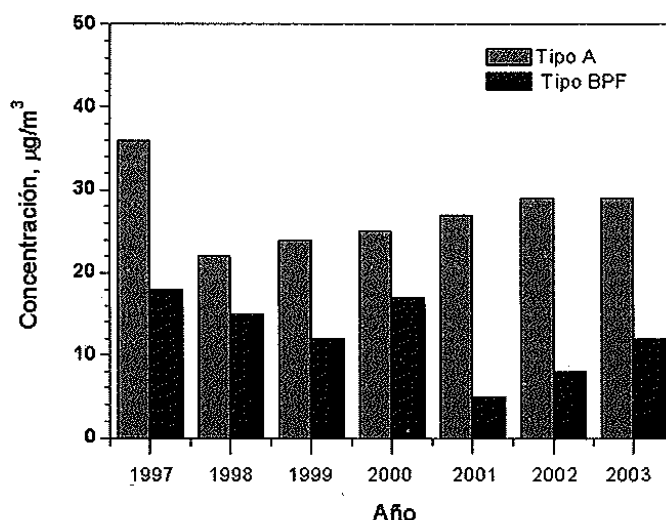


Figura 5.4. Distribución de condiciones meteorológicas tipificadas como de tipo A y BPF en la cuenca de Santiago entre los años 1997 y 2003.

tículas totales en suspensión (PTS) y material particulado respirable (MP10) (17, 109, 114-116).

Así, la ciudad de Santiago cuenta desde 1988 con una red oficial de monitoreo automático de calidad de aire, la Red MACAM, que se inició con cinco estaciones, y que en el año 1997 fue renovada y ampliada a ocho estaciones, denominándose desde entonces Red MACAM-2. Esta red depende del Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente (SESMA) y se monitorean sistemáticamente variables meteorológicas y concentración atmosférica urbana de monóxido de carbono, dióxido de azufre, ozono, material particulado respirable, y, además, en tres de ellas se miden óxidos de nitrógeno. Los datos recogidos por la red se reciben en la base de datos AIRVIRO del Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA).

5.5.1. NORMATIVA LEGAL PARA MATERIAL PARTICULADO

La norma primaria para material particulado respirable se estableció en 1998 mediante Decreto Supremo N°59 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia e incluyó los requerimientos que debe satisfacer una metodología de pronóstico de calidad de aire (117). La norma vigente de calidad de aire en Chile es sólo para material particulado respirable del tipo MP10 y recientemente fue dejada sin efecto la norma de partículas totales en suspensión (PTS), estableciéndose la vigencia sólo para MP10 en 150 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) como concentración de 24 horas, y corresponde a la media aritmética de los valores efectivamente medidos de concentración en cada estación monitorea en 24 horas consecutivas, vale decir, considera un promedio móvil o ventana móvil de 24 horas.

La normativa chilena establece sus propios estándares de calidad de aire, basándose principalmente en los correspondientes propuestos por la *Environmental Protection Agency* de los Estados Unidos (USEPA). Sin embargo, no norma el material particulado fino de 2,5 micrones, a diferencia de EE.UU., donde se observa una norma de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para media anual y media de 24 horas, respectivamente.

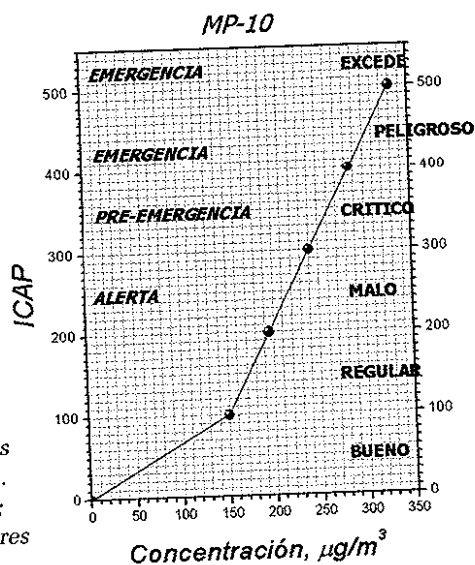
Este estándar de MP10, tomado directamente de la USEPA, fue establecido considerando el potencial efecto crónico o de largo plazo del contaminante, pues considera un tiempo de exposición de 24 horas, que además no puede ser sobrepasado más de una vez por año. Ahora bien, dado el diverso origen del material particulado y su compleja composición química, sin duda que sus efectos contribuyen a que el impacto en la población sea tanto de carácter crónico como agudo. Sin embargo, al revisar la experiencia internacional, se puede observar que solamente la legislación japonesa ha incluido un estándar de calidad de aire para material particulado que considere un tiempo de exposición menor a una hora, haciendo mención al potencial efecto agudo que el particulado puede ejercer sobre la salud de la población.

El Decreto Supremo N°59 establece también los índices de calidad de aire referido a partículas (ICAP), los que son una representación numérica que sintetizan información en un período y que la legislación los emplea como una herramienta que apoya la toma de decisiones al momento de determinar una situación de episodio crítico ambiental (117). Los ICAP consideran la información de concentración de MP10 para un tiempo de 24 horas, vale decir, además de considerar el promedio horario actual, consideran los promedios horarios de las anteriores 23 mediciones. Esto trae consigo un problema de carácter operativo, ya que en caso de producirse un máximo de concentración, el promedio móvil de 24 horas, por lo general, subestimaré la concentración de partículas del momento. En la Tabla 5.1 se presenta la relación del índice de calidad de aire de partículas (ICAP) y sus rangos definidos por la norma para las concentraciones de material particulado, en tanto que en la Figura 5.5 se muestra la pendiente que se establece para la asignación de un episodio crítico. Se enfatiza que siendo esta correlación la resultante de una decisión política, en la medida que la pendiente aumenta se está favoreciendo la salud de las personas.

TABLA 5.1. Normativa sobre material particulado (MP-10)

Categoría	Descripción	
Bueno	0 - $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0 - 100 ICAP
Regular	151 - $195 \mu\text{g}/\text{m}^3$	101 - 200 ICAP
Malo	196 - $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$	201 - 300 ICAP
Crítico	241 - $285 \mu\text{g}/\text{m}^3$	301 - 400 ICAP
Peligroso	286 - $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$	401 - 500 ICAP
Excede	> $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$	> 500 ICAP

Figura 5.5. Curva de correlación entre la concentración de MP10 y el índice ICAP en el establecimiento de los niveles que determinan los episodios críticos de contaminación atmosférica. Se decreta alerta entre un ICAP entre 200 y 300; preemergencia, 300 y 500; y emergencia para valores mayores a 500 ICAP.



5.5.2. EMISIONES DE MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

Durante los últimos diez años, a través de instituciones universitarias nacionales y extranjeras, se han venido realizando diferentes estudios de determinación de concentración y calidad química y física de los componentes del material particulado atmosférico urbano de Santiago (20-23, 31, 114, 118-149).

Las contribuciones de origen natural a la fracción gruesa del particulado atmosférico urbano se han visto fuertemente constituidas por polvo del suelo. Así, han sido determinadas hasta en 87% su constitución en sectores como Pudahuel, con baja proporción de calles pavimentadas, sin embargo en Las Condes, como localidad extrema de mayor pavimentación, se han detectado contribuciones de 66%.

Por otra parte, el aporte antropogénico a las emisiones de esta fracción gruesa o MP10 han sido estimadas del orden de 48% como aportes de fuentes móviles, 33% de fuentes fijas y 19% de fuentes de área, donde el sector de buses en las fuentes móviles presenta la mayor contribución, del orden de 21%. De ahí que, sobre este último punto, el mejoramiento del combustible y la organización del uso de las vías en la ciudad pasan a ser aspectos fundamentales de la gestión ambiental (150).

Las emisiones del material particulado se encuentran en estrecha relación a su origen. Teniendo en consideración lo anterior, podemos indicar que su importante componente antropogénico está asociado principalmente a las fuentes móviles y fijas, y por ello es que las mayores tasas de emisión de material particulado se encuentran en el centro de Santiago y zonas aledañas (Figura 5.6).

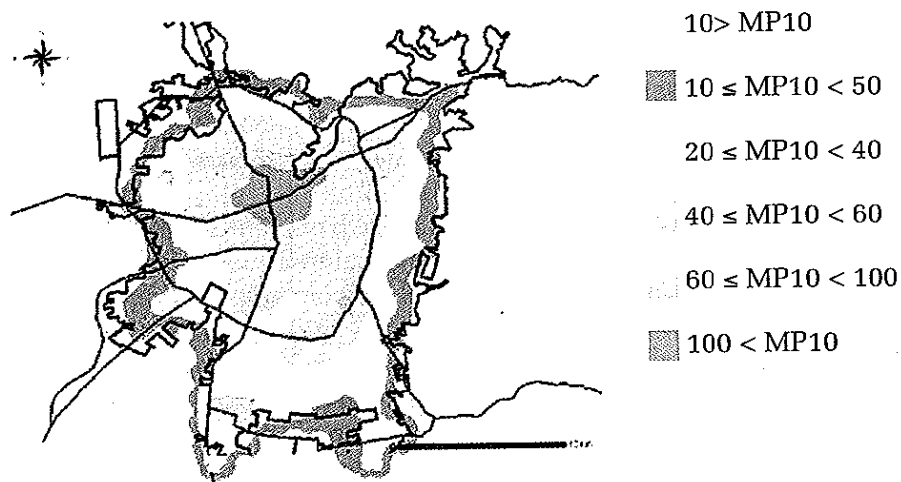


Figura 5.6. Distribución de las emisiones de PM10 en la ciudad de Santiago estimadas a partir del inventario de emisiones (en tons/año). Fuente Proyecto Bases para el Ordenamiento Territorial Ambientalmente Sustentable de la Región Metropolitana de Santiago (OTAS)

5.5.3. VARIACIONES TEMPORALES DE LAS CONCENTRACIONES DEL MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

La evolución de la concentración del material particulado en la ciudad de Santiago se presenta en la Figura 5.7, en la cual es posible apreciar la concentración de 24 horas promedio anual de MP10 registrado en las estaciones de la Red MACAM, en el período comprendido entre los años 1997 y 2003. En general se evidencia una disminución de la concentración del MP10, aun cuando en el año 2003 es posible apreciar un leve incremento respecto del período 2001-2002. Del mismo modo los valores máximos registrados han decrecido sistemáticamente en el período (17).

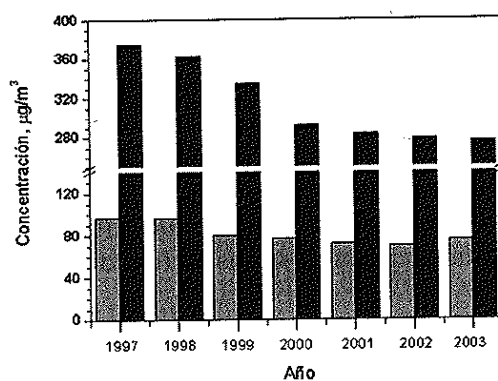


Figura 5.7. Promedio anual de concentración de 24 horas de MP10 registrado en las estaciones de la Red MACAM y máximo anual para el período comprendido entre los años 1997 y 2003. Fuente: CONAMA-RM. Evolución de la Calidad del Aire en Santiago 1997/2003. CONAMA-RM, Santiago, Chile.

En cuanto al número de días en los cuales se excedió la norma de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y/o se dieron casos de episodio, se ha constatado que estos han ido paulatinamente reduciéndose, lo que se puede apreciar en la Figura 5.8. En el período comprendido entre los años 2001 y 2003 las situaciones de alertas se han incrementado, mientras que las preemergencias han presentado una mayor variabilidad que no permite establecer una tendencia clara. En dicho período no se registraron emergencias.

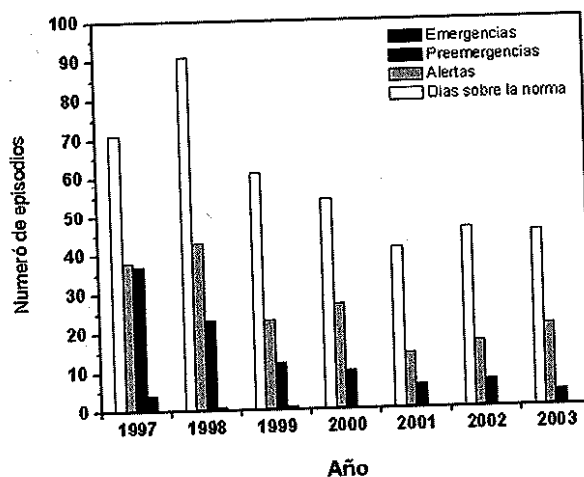


Figura 5.8. Eventos de alta contaminación por material particulado, fracción menor a 10 micrones (MP10). Fuente: CONAMA-RM. Evolución de la Calidad del Aire en Santiago 1997/2003. CONAMA-RM, Santiago, Chile.

La evolución temporal del promedio móvil de 24 horas de la concentración de MP10 para el período 1999-2003 en dos estaciones de la red MACAM (Las Condes y Pudahuel) se muestra en la Figura 5.9. De esta figura se puede apreciar que la mayor frecuencia de superación de la norma de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ocurre en los períodos de otoño-invierno de cada año, lo que se encuentra asociado a las condiciones meteorológicas que favorecen el aumento de la concentración y generan condiciones propicias para la formación de este contaminante.

En cuanto a la exposición de las personas a niveles de concentración mayores a la norma, podemos indicar que en la estación de Pudahuel se registraron 4.165 horas en el período comprendido entre los años 1999 y 2003, lo que equivale aproximadamente a 10% del total. Por su parte en la estación de Las Condes la superación de la norma se registró sólo durante 75 horas, lo que equivale a un 0,2%. En cuanto al sector en el cual se dan las más altas concentraciones, podemos indicar al observar la Figura 5.10 que la estación de Pudahuel es donde se registran los mayores promedios anuales y máximos de concentración de 24 horas para material particulado.

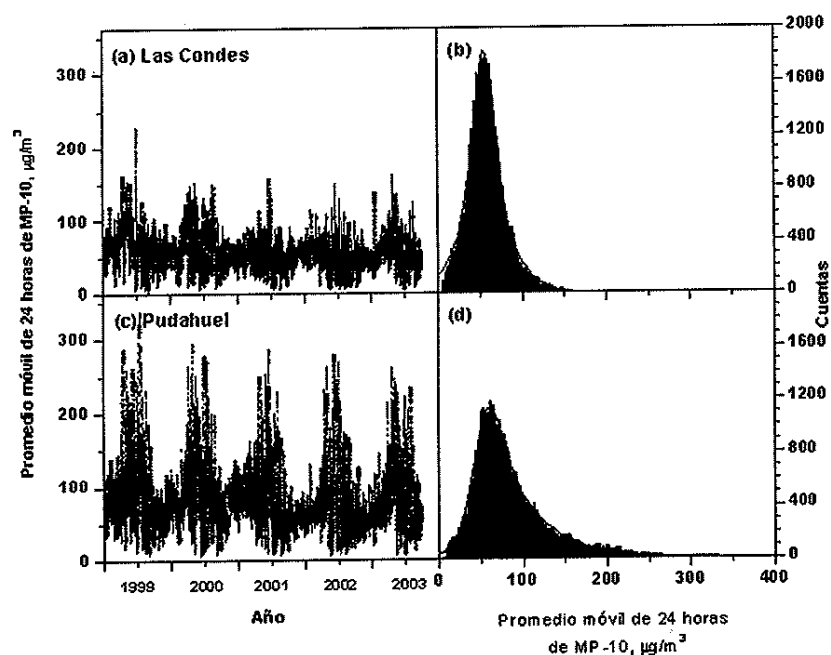


Figura 5.9. Evolución del parámetro de promedio móvil de 24 horas de la concentración de MP10 en el periodo 1999-2003 en las estaciones de Las Condes y Pudahuel de la red MACAM (a y c) junto a los respectivos histogramas (b y d).

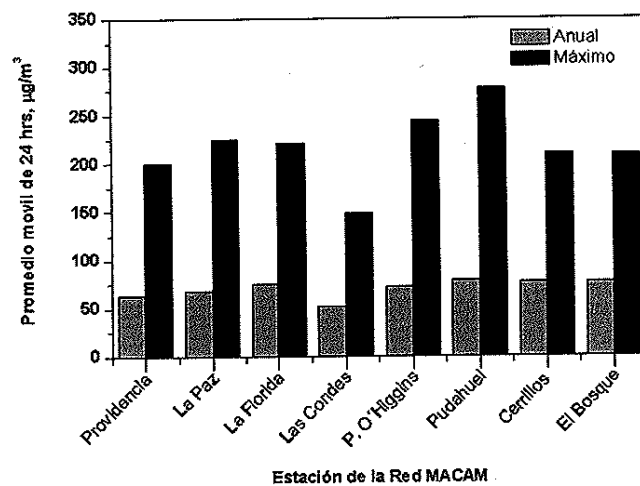


Figura 5.10. Promedios anuales y máxima de concentración de 24 horas registrada en las ocho estaciones de la Red MACAM para MP10 en el año 2002.

En el caso de las partículas finas menores a $2,5\ \mu\text{m}$ presentan una evolución temporal similar a la de la fracción más gruesa (Figura 5.11). Este tamaño de partículas no se encuentra normado en Chile, aun cuando en otros países, como Estados Unidos, han propuesto una norma diaria de $65\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ expresada como promedio móvil de 24 horas (151). Si considerásemos la norma de Estados Unidos para el período comprendido entre los años 2000 y 2003, en la comuna de Las Condes se habría estado 476 horas sobre dicha norma, es decir, 1,4%, y para el caso de Pudahuel habrían sido 4.270 horas, lo que correspondería a 12,6%.

En cuanto a la concentración promedio anual de $\text{MP}_{2,5}$ no se aprecia una dependencia marcada con alguna localidad (Figura 5.12), aun cuando las máximas concentraciones resultan predominantes en el sector de Pudahuel.

Como hemos visto, la estación de Pudahuel se configura como un indicador del área más sensible al aumento de la concentración de contaminantes, tal como puede apreciarse en las Figuras 5.10 y 5.12.

De esta manera se fundamenta realizar un análisis más específico, conducente a explicar por qué hay una mayor ocurrencia de estos episodios y las condiciones que los generarían en el sector de Pudahuel.

La comparación de partículas gruesas y finas ha permitido conocer sus niveles de concentración tanto de medias diarias como anuales en la ciudad de Santiago,

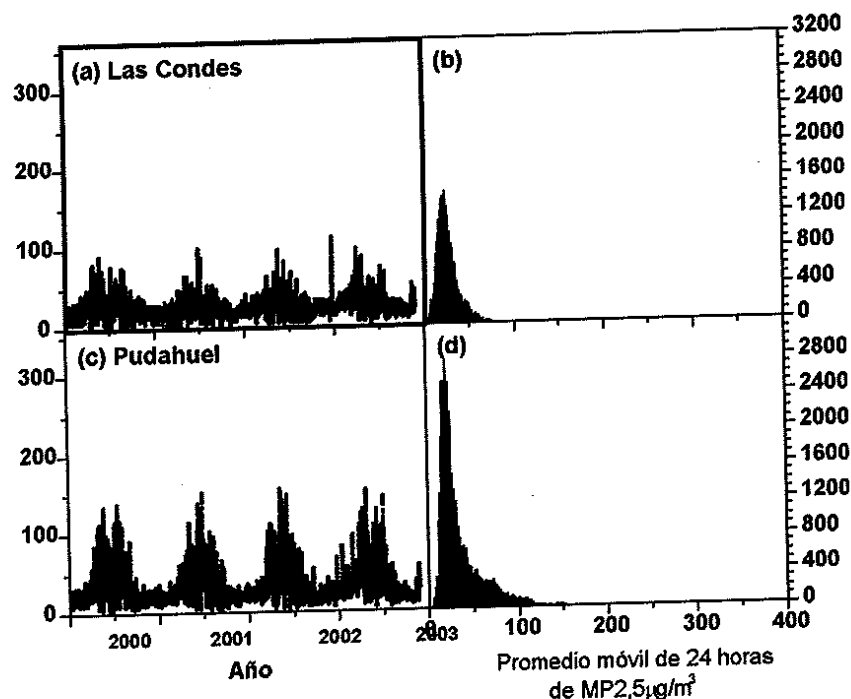


Figura 5.11. Evolución del parámetro de promedio móvil de 24 horas de la concentración de $\text{PM}_{2,5}$ en el período 2000-2003 en las estaciones de Las Condes y Pudahuel de la red MACAM (a y c) junto a los respectivos histogramas (b y d).

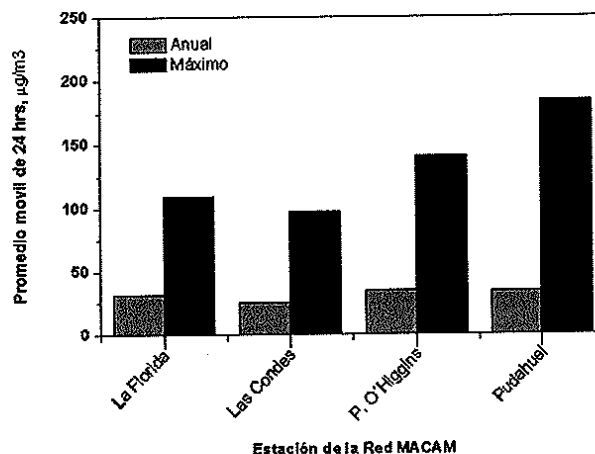


Figura 5.12. Promedios anuales y máxima de concentración de 24 hrs. que son registrados en cuatro estaciones de la Red MACAM para MP2,5 en el año 2002.

así como su distribución por localidades en que se ubican las diferentes estaciones de monitoreo. En la Figura 5.13 se muestran las fluctuaciones diarias del particulado fino y grueso. Es así que en el sector en la que se localiza la estación de La Florida, las fracciones de material particulado fino y grueso resultan ser similares, mientras que en el resto de las estaciones la fracción fina es la que predomina. La concentración del particulado grueso varía con la localidad geográfica, lo que muestra una mayor dependencia de las condiciones propias del suelo, atendiendo a que un alto porcentaje de su composición proviene de ese medio natural.

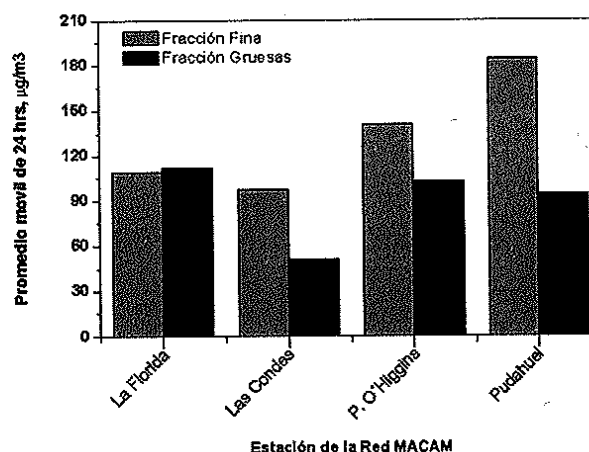


Figura 5.13. Promedios anuales de concentración de 24 horas registrados en cuatro estaciones de la red MACAM para la fracción fina del material particulado (diámetro aerodinámico menor a $2,5\mu$) y la fracción gruesa (diámetro aerodinámico entre $2,5$ y 10μ) para el año 2002 (fuente Red MACAM, SESMA-MINSAL).

En Las Condes, la contribución a la fracción gruesa es de las más bajas, debido a su mayor índice de superficie pavimentada, en tanto que en la fracción fina se encuentra casi al doble de la gruesa, indicando la importancia que tiene este aporte que proviene particularmente de las fuentes móviles, dado su escaso componente en fuentes fijas o de área. En el caso de Pudahuel, la fracción fina al igual que en Las Condes es aproximadamente el doble que la gruesa, sin embargo en esta zona la fracción gruesa permanece invariante respecto de las otras estaciones, La Florida y Parque O'Higgins.

Estos resultados ponen en evidencia la importancia y connotación que adquiere la presencia del particulado fino en la atmósfera urbana de Santiago, a pesar de que a la fecha y tras haber realizado estas mediciones por más de cinco años, aún no se han implementado medidas más apropiadas para proteger la salud de la población. Sobre este particular, se debe tener en consideración que las recomendaciones establecidas por la OMS apuntan a que el particulado fino no tiene un nivel umbral de impacto en la salud y, por lo tanto, se deberían estar haciendo ingentes esfuerzos para bajar la presencia de estos contaminantes atmosféricos.

5.5.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

La composición química del material particulado atmosférico de Santiago ha sido estudiada por varios autores (22, 23, 121, 128, 130, 138, 143, 144, 146, 152, 153), aun cuando podríamos considerar que éste no es un tema que esté suficientemente abordado. Sin duda que la complejidad asociada a los muestreos, localizaciones espaciales, períodos de acumulación con o sin episodios, o diarios, semanales o anuales y en horarios diurnos o nocturnos, hacen naturalmente que estas mediciones tengan fluctuaciones esperables de acuerdo al patrón de medición establecido. Sin embargo, a pesar de las diferentes ambigüedades que rodean estas series de medidas, los resultados muestran claras diferencias de composición química entre la fracción gruesa del material respirable (10 a 2,5 micrones) y la fracción fina (bajo 2,5 micrones). Mientras que en la fracción gruesa predomina la participación de polvo del suelo, acompañada de contribuciones de procesos industriales y de combustión, en la fracción fina predominan los efectos de los procesos de combustión y la formación de aerosoles secundarios.

Así, encontramos en la fracción fina que, aproximadamente, 60% proviene de componentes inorgánicos formados por aerosoles secundarios como amonio (8-17%), sulfato (6 - 17%), nitrato (15-28%) y cloruro (2-5%), en tanto que el carbono orgánico y elemental se elevan por rangos de 15 a 20% y el polvo natural y otros elementos se encuentran por debajo del 5% (128).

Estudios solicitados por CONAMA a la Universidad de Concepción (151) han mostrado interesantes resultados comparativos entre las estaciones de Pudahuel y Parque O'Higgins para el período invernal del año 2003. Al compararse la con-

centración de amonio de ambas estaciones, hemos observado que en Pudahuel se mantienen por sobre los valores registrados en Parque O'Higgins, tanto en las mediciones diurnas como nocturnas. En tanto que para otras especies del particulado fino, como nitrato y sulfato, en el período diurno predomina una mayor concentración en Pudahuel, mientras que en el período nocturno se produce una inversión, en donde en ambas concentraciones predomina el sector de Parque O'Higgins (Figura 5.14).

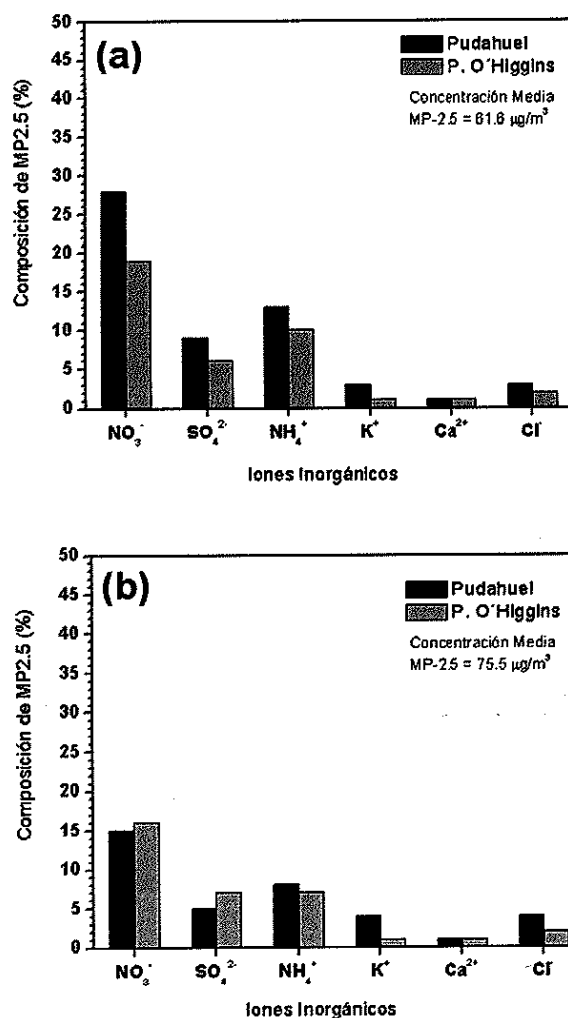


Figura 5.14. Mediciones diurnas (a) y nocturnas (b) desarrolladas en las estaciones de Pudahuel y Parque O'Higgins, en el período comprendido entre el 25 de junio al 11 de agosto de 2003 (fuente: informe de CONAMA-Universidad de Concepción).

Otras determinaciones de metales y no metales han sido analizadas en fracciones de particulado fino, encontrándose concentraciones en el rango de los nanogramos, como se aprecia en la Figura 5.15 (103). Estos estudios fueron emprendidos por CONAMA en diferentes campañas anuales realizadas en los años 1996, 1998 y 1999, en el período julio-agosto, en las estaciones de Gotuzzo (hoy fuera de uso) y Parque O'Higgins.

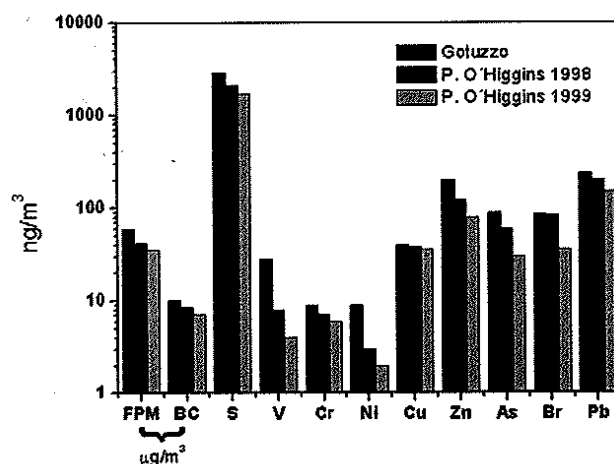


Figura 5.15. Concentraciones promedio de componentes relevantes en la fracción fina. FPM: Fracción fina del material particulado. BC: carbono elemental, S: Azufre, V: Vanadio, Cr: Cromo, Ni: Níquel, Cu: Cobre, Zn: Zinc, As: Arsénico, Br: Bromo y Pb: Plomo (fuente: CONAMA RM y SESMA).

Sin duda que nitrato y sulfato surgen dentro de los componentes inorgánicos como los aniones más relevantes en la formación de particulado fino urbano. De ahí que, en una comparación de Santiago con ciudades de EE.UU. en la Figura 5.16, podemos apreciar que los niveles de concentración fluctúan en un mismo rango, siendo los de Santiago muy similares a los obtenidos en los años ochenta en Riverside y ligeramente superiores a los de la ciudad de San José, ambas en el estado de California.

5.5.5. EPISODIOS CRÍTICOS DE CONTAMINACIÓN

Las determinaciones de particulado MP10 en la red de monitoreo se realizan mediante un equipo TEOM, que determina por gravimetría el contenido de masa que va captando el filtro de manera continua, a medida que circula por éste un determinado flujo de aire. Las mediciones se realizan a una temperatura estimada de 60 °C, lo que determina que una serie de partículas líquidas o con materiales de alta volatilidad no queden finalmente registrados en dicho instrumento. Sin lugar a dudas, esta condición determina una desventaja en la metodología de

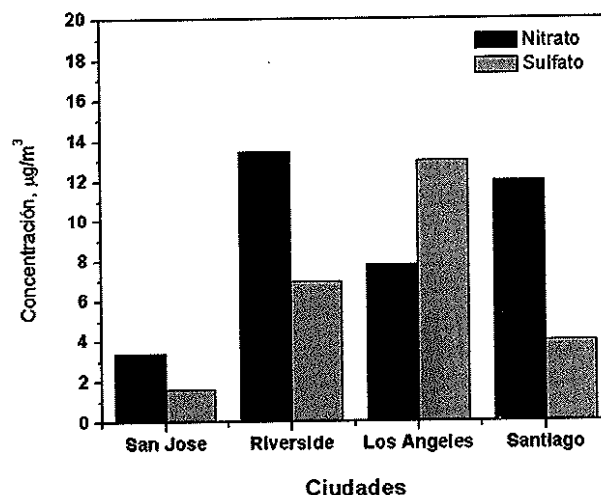


Figura 5.16. Comparación de concentraciones de sulfato y nitrato en ciudades de EE.UU. (1985) y Chile (2003).

registro del equipo TEOM, sin embargo, para detectar las partículas sólidas en tiempo real es un muy buen equipo y la mayoría de las determinaciones que se realizan en nuestra ciudad se han registrado con este instrumento.

Con el objeto de estimar la evolución del comportamiento de la calidad del aire en la ciudad, la norma jurídica establece como criterio de base la determinación del promedio de concentración de partículas dentro de las últimas 24 horas (117). Este valor, que en un proceso matemático estadístico promedio va recorriendo a lo largo del curso de un día, en un símil a una ventana móvil de observación de concentraciones, permite tomar medidas de control, en caso que se originen incrementos de la concentración de MP10 por sobre los establecidos en dicha norma. De este modo, junto con determinarse instrumentalmente el recorrido del comportamiento de la concentración de MP10 en tiempo horario, se va expresando en forma simultánea el valor promedio de concentración de las últimas 24 horas, como se muestra en la Figura 5.17.

Este valor promedio móvil de 24 horas ha venido a configurar todo un procedimiento de gestión ambiental para el control y aminoramiento de los impactos ambientales, frente a las variaciones de concentración del material particulado MP10 en la ciudad.

Así, en la dirección de implementar medidas preventivas, toda vez que este parámetro alcanza las cotas correspondientes a niveles de riesgos a la salud de la población por efectos agudos, este parámetro teórico permite implementar un conjunto de medidas que aminoren el impacto en la población y que disminuyan la actividad productiva que incrementa los niveles de concentración de partículas. Por lo demás, se emplea este parámetro como criterio de sostenibilidad del impacto en el tiempo, incorporándosele en programas de predicción esta-

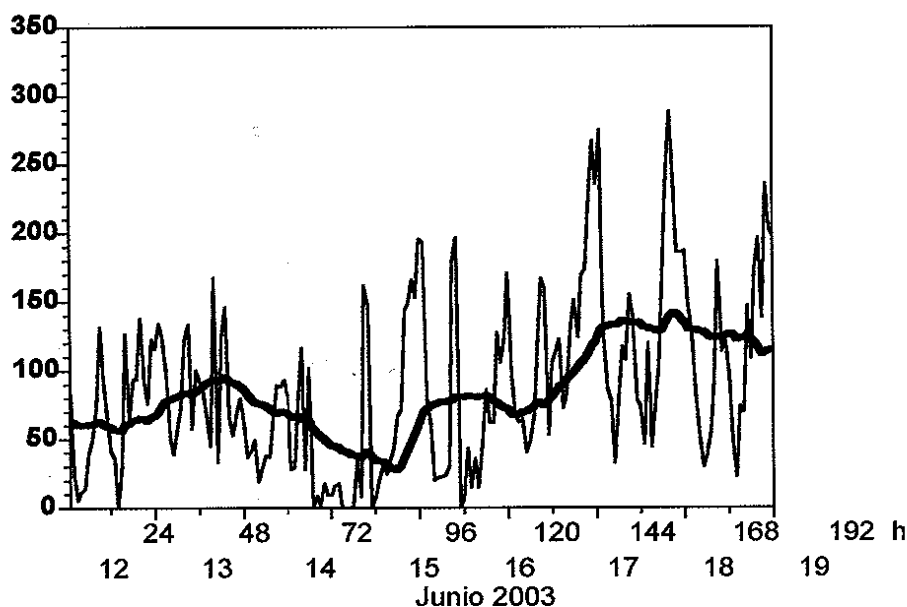


Figura 5.17. Valor de la concentración horaria de MP10 en tiempo real (línea continua) y su valor medio móvil de 24 horas (línea punteada) para la estación de Pudahuel en el período comprendido entre el 12 y el 19 de junio del 2003 (fuente Red MACAM, SESMA-MINSAL).

dística de la calidad del aire, producto de la contaminación atmosférica urbana. Así, y a modo de ejemplo, este dato viene a engrosar la lista de parámetros que en Programas de Pronóstico de la Calidad del Aire desarrolla el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) para la toma de decisiones de las autoridades de la Región Metropolitana (154).

Este parámetro, Promedio Móvil de 24 horas de Concentración de MP10, se ha constituido en una herramienta de gestión ambiental empleada sistemáticamente en el objetivo de definir la ocurrencia de los episodios de contaminación ambiental de la ciudad de Santiago. Sin embargo, esta herramienta ha llegado a adquirir una formalidad tal, que muchas veces terminamos olvidando su carácter eminentemente de gestión y, por lo tanto, susceptible a ser mejorada, en donde el parámetro concreto y duro lo constituye, naturalmente, la medición de concentración en tiempo real. Es así que, al momento de analizar la efectividad de las medidas gubernamentales en materia de descontaminación atmosférica, se suele hacer uso de este indicador de promedio móvil de 24 horas para analizar la ocurrencia de episodios críticos en un período, y de este modo ver cuánto ha mejorado la calidad del aire con referencia al Plan de Prevención y Descontaminación de la ciudad de Santiago.

5.5.6. PUDAHUEL, UNA ZONA SINGULAR

De acuerdo a estudios elaborados en CENMA, la comuna de Pudahuel con sus 20,5 km² de superficie, 3,6% del área urbana de Santiago, tiene emisiones de MP10 estimadas en el orden de 750 ton/año, alcanzando al 2,5% del total de la región. Su sector industrial, principalmente formado por empresas de servicios e instalaciones de bodegaje, que son rubros de bajas emisiones, alcanza al 0,4% de las emisiones de MP10 de las fuentes puntuales de la región. No obstante que las emisiones vehiculares alcanzan 3,6% del total regional, coincidiendo con la proporción de área urbana. Si se considera que la densidad de emisiones de MP10 en la comuna de Pudahuel se encuentra en el orden de 36,5 ton/año/km², y a su vez corresponde al 70% del promedio regional de densidad de emisiones cuando se incluye polvo de calles en las emisiones y solamente al 58% del promedio regional, sin considerar polvo levantado desde las calles, estas cifras muestran que la comuna debiera estar en términos de calidad de aire en mejores condiciones que el promedio de la región. Por otra parte, no existen antecedentes que permitan identificar la participación de fuentes emisoras cercanas, como causantes directas de las concentraciones elevadas de MP10 en días de episodio.

De manera que, a la luz de los antecedentes extraídos de los inventarios de emisiones, no es posible atribuir una causa clara y definida al mayor nivel porcentual de episodios críticos de contaminación que se producen en dicha zona de Santiago. Por lo demás, cuando se analiza la frecuencia de ocurrencia de dichos episodios en Pudahuel, se observa en la Tabla 5.2 que, de acuerdo a la categoría correspondiente, Pudahuel presenta en cada una de ellas el mayor índice de incidencia en el total de la región.

Tabla 5.2. Días de episodios de acuerdo a diferentes categorías de riesgo, período 1997 a 2001.

Categoría	Concentraciones (µg/m ³)	Número de días	% Ocurrencia en Pudahuel
Malo	195 – 240	137	52
Crítico	240 – 285	58	74
Peligroso	285 – 330	32	75
Excede	>330	5	80

Sin embargo, es frecuente observar que mientras en general se mantiene un mismo patrón de comportamiento de la calidad del aire en MP10 en las diferentes estaciones de la ciudad de Santiago, Pudahuel sobrepasa al resto de las estaciones en un pequeño porcentaje, suficiente para quedar sobre la siguiente categoría de riesgo.

Esta singularidad, determinada por un pequeño incremento por sobre las demás estaciones, nos condujo a desarrollar un estudio de las características físicas y químicas del particulado durante el desarrollo de episodios críticos en la zona de Pudahuel. Hasta la fecha, a nuestro conocimiento del tema, no existen antecedentes publicados sobre la composición muestral y química del particulado existente en dichos episodios.

Las primeras observaciones meteorológicas que han llamado nuestra atención han sido las condiciones físicas imperantes en la zona de Pudahuel. Primero, las condiciones de mala ventilación que se producen en un día de episodio como se muestra en la Figura 5.18, en donde se aprecia que la velocidad del viento en un día episodio, como el ocurrido el 18 de mayo de 2003, cae a menos de 1 m/s, teniendo un comportamiento periódico y sistemático en los días anteriores, con vientos característicos durante el transcurso de la tarde. Esto muestra que no hay incorporación significativa de masas de aire que permitan inferir un aumento de la contaminación.

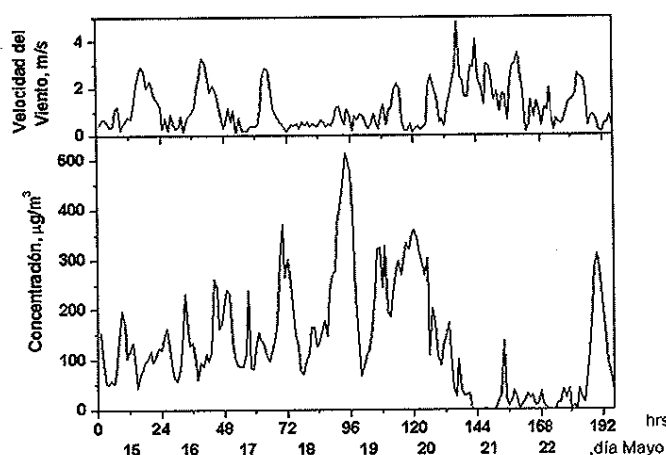


Figura 5.18. Episodio de contaminación atmosférica, promedio móvil de 24 horas y velocidad de vientos, en m/s, en Pudahuel para el período comprendido entre el 15 y el 22 de mayo del 2003 (fuente Red MACAM, SESMA-MINSAL).

Además, si analizamos los comportamientos meteorológicos de la atmósfera de Pudahuel relativos a la temperatura y humedad ocurridos en el mismo período, podemos apreciar desde la Figura 5.19 que, durante el proceso de mala ventilación y de incremento de la concentración de particulado, la temperatura y humedad inician un ciclo significativo de cambio de pendiente. O sea, se aprecia un incremento de la humedad ambiental con un deceso significativo de la temperatura, iniciándose este proceso a la misma hora en que comienza a dispararse el incremento de la concentración de partículas atmosféricas.

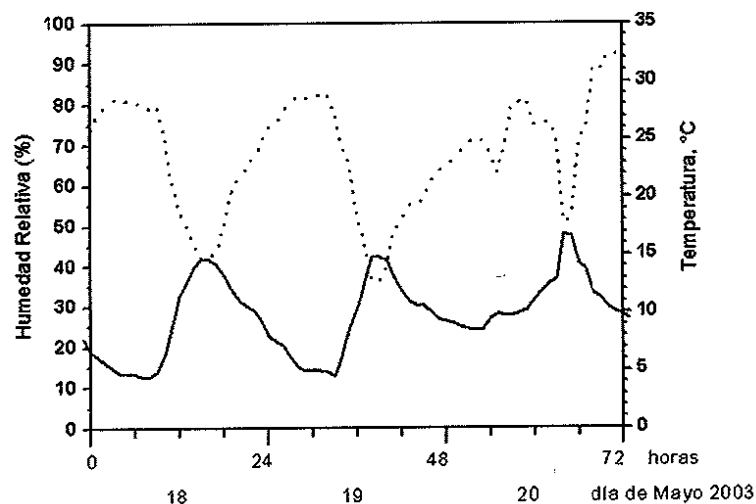


Figura 5.19. Comportamiento humedad relativa (%HR, línea continua) y de la temperatura (°C, línea punteada) durante un período de episodio de contaminación atmosférica en Pudahuel, comprendido entre el 18 y 20 de mayo del 2003 (fuente Red MACAM, SESMA-MINSAL).

Estos parámetros de velocidad de viento, de temperatura y humedad, nos condicionan a pensar que no hay un proceso de transferencia de masas significativo, sino que por el contrario, lo que allí se produce son nuevas condiciones fisico-químicas apropiadas para producir la síntesis de partículas atmosféricas secundarias que, sumadas a la presencia de contaminantes propio de las emisiones locales, permiten entender el leve aumento que se observa por sobre las demás estaciones de la ciudad. Sin duda que estos primeros elementos de nuestro estudio dan pie a una línea de investigación a ser desarrollada en los próximos años.

5.5.7. PROMEDIO MÓVIL DE 24 HORAS

Resulta fundamental observar que los procesos de incremento de la concentración de partículas ocurren sólo en algunas pocas horas, alcanzándose concentraciones mayores de hasta 100% o superiores. Esta situación, tan particular de Pudahuel, muestra una relación muy estrecha entre gases contaminantes, partículas existentes y partículas que se deberían estar formando durante el proceso descrito. Por lo demás, este hecho deja traslucir una significativa falencia de la forma en que la norma regula la identificación de un episodio crítico de concentración, debido a que lo hace sobre la base del promedio móvil de 24 horas, sin embargo, la concentración horaria determina que este cambio se da de una manera mucho más radical, dentro de un tiempo más corto que el promedio empleado. Esto se puede

apreciar en la Figura 5.20, en donde se presenta la concentración horaria máxima diaria versus el promedio móvil de 24 horas coincidente al máximo horario diario. Aquí podemos ver que a altas concentraciones horarias el promedio móvil de 24 horas sigue un comportamiento asintótico.

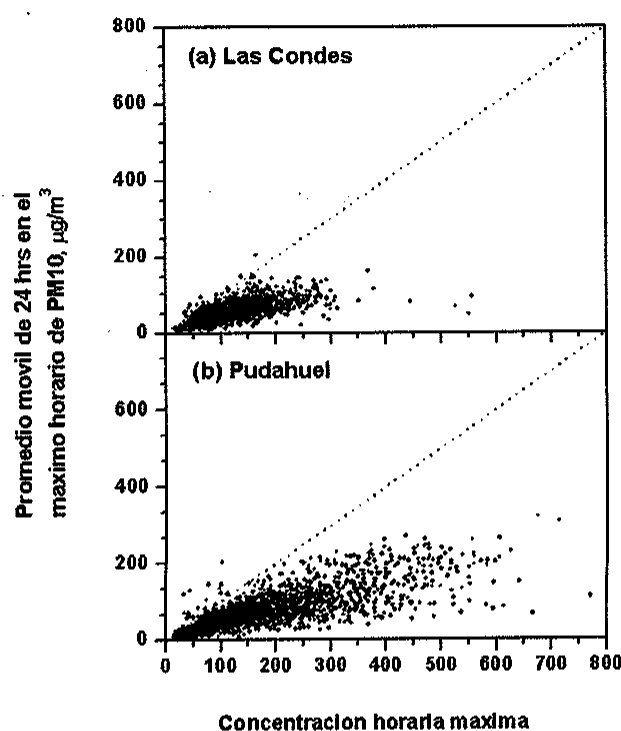


Figura 5.20. Concentración horaria vs. promedio móvil de 24 horas de MP10 para el periodo 1999-2003 para la estación de Las Condes (a) y Pudahuel (b) (fuente CENMA, SESMA).

Por otra parte, en la Figura 5.21 se observa cómo varía el promedio móvil de 24 horas versus la concentración horaria del MP10, en el transcurso que antecede a un episodio en la estación de Pudahuel. De esta figura, claramente puede evidenciarse que, mientras la población queda expuesta a altos índices de concentración de MP10 desde que se inicia la superación de la norma de categoría MALO en $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$, hacia las 16:00 horas, ésta se incrementa hasta alcanzar un valor de $510 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hacia las 22:00 horas del mismo día 18 de mayo. En cuanto al índice que determina el promedio móvil de 24 horas, recién al otro día viene a superar la categoría de MALO y, por tanto, en forma tardía, determinar un episodio de preemergencia. Esta situación que recién la norma la dispara el día 19 de mayo, sin duda no refleja la realidad experimentada por la población el día anterior, dado que en ese momento la concentración horaria ha disminuido a niveles considerados normales.

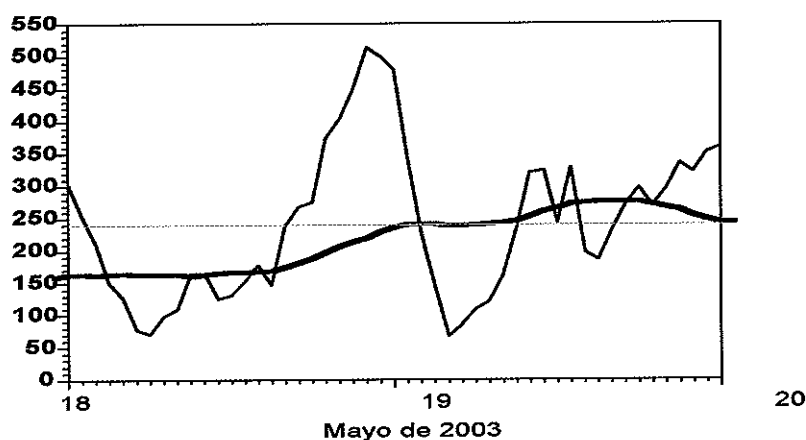


Figura 5.21. Promedio móvil de 24 horas y concentración horaria del MP10 en el transcurso que antecede a un episodio de preemergencia en la estación de Pudahuel (fuente Red MACAM, SESMA-MINSAL).

5.6. EVOLUCIÓN DE LOS EPISODIOS CRÍTICOS DE CONTAMINACIÓN POR MATERIAL PARTICULADO

En general podemos observar que los procesos de evolución de un episodio crítico de contaminación atmosférica urbana, como los que ocurren en la ciudad de Santiago, tienen fases bien marcadas y corresponden a las condiciones previas que disparan el inicio de un proceso, su fase de desarrollo pleno y, posteriormente, su término. Esto suele ocurrir en un lapso de pocas horas, las que están en el rango de 12 horas, aproximadamente. Sin embargo, las condicionantes que van a determinar el inicio de uno de estos eventos son, principalmente, las condiciones meteorológicas de mala ventilación y la magnitud de la capa de inversión térmica. De ahí la importancia de tener buenos pronósticos meteorológicos en la predicción de estos eventos, ya que vienen a afectar la ciudad en forma tan impactante a la salud de la población.

5.6.1. AEROSOL SECUNDARIOS PRESENTES EN LA ZONA URBANA

Las emisiones directas a la atmósfera, tanto de fuentes móviles como fijas o de áreas bajo malas condiciones de ventilación, vienen a producir un marcado incremento de la concentración de material particulado, el que se va apreciando en zonas bien identificadas de la ciudad. Sin embargo, la formación de aerosol secundario que tiene lugar en los mismos espacios urbanos, se traduce en una incógnita que no ha sido lo suficientemente evaluada por zona y que, de acuerdo a nuestros estudios preliminares, podrían ser la razón de por qué Pudahuel

presenta estos índices levemente superiores, pero suficientes para alcanzar los límites de alerta o preemergencia.

De acuerdo a estudios de la literatura, la formación de aerosoles secundarios tiene su mayor incidencia en la generación de partículas de diámetros próximos a 0,56 micrones de diámetro. Estas partículas se conforman, principalmente, de especies inorgánicas tales como sulfato, nitrato y amonio, especies derivadas de la transformación química de gases atmosféricos provenientes de SO_2 , NO_x y NH_3 .

Muestreo de aerosoles secundarios

Mediante el estudio de la distribución muestral de partículas atmosféricas detectadas durante algunos de los episodios de alerta y preemergencia, ocurridos durante el año 2003, hemos identificado la presencia de aerosoles secundarios, con su composición química correspondiente, lo que nos ha permitido clarificar la situación particular que se observa en la zona de Pudahuel (96). Así, en las Figuras 5.22, 5.23 y 5.24, se presentan días de episodios correspondientes a una preemergencia, a una alerta y a un día normal, para los cuales se hicieron estudios de representación muestral física y química.

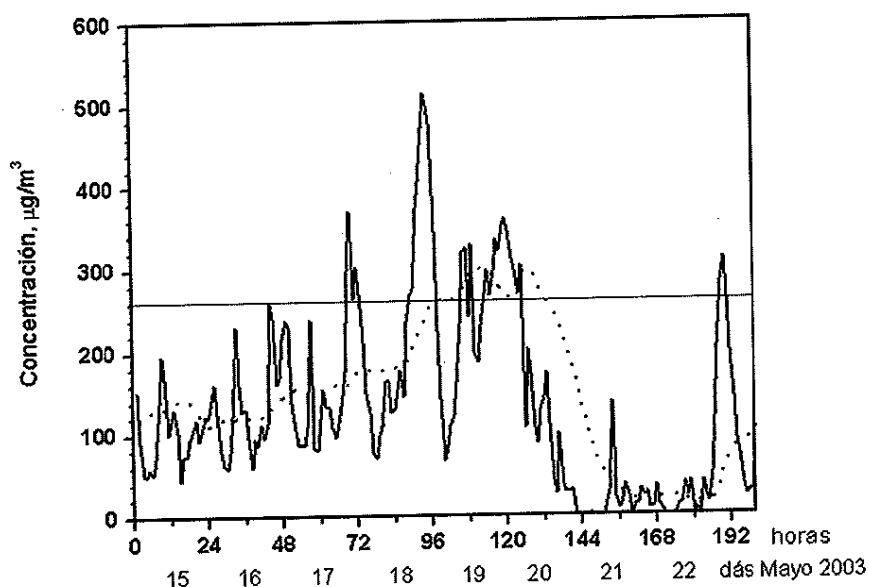


Figura 5.22. Concentración horaria de MP10 (línea delgada) y promedio móvil de 24 horas (línea gruesa) en la estación de Pudahuel para los días 15 al 22 de mayo de 2003 (fuente Red MACAM, SESMA-MINSAL).

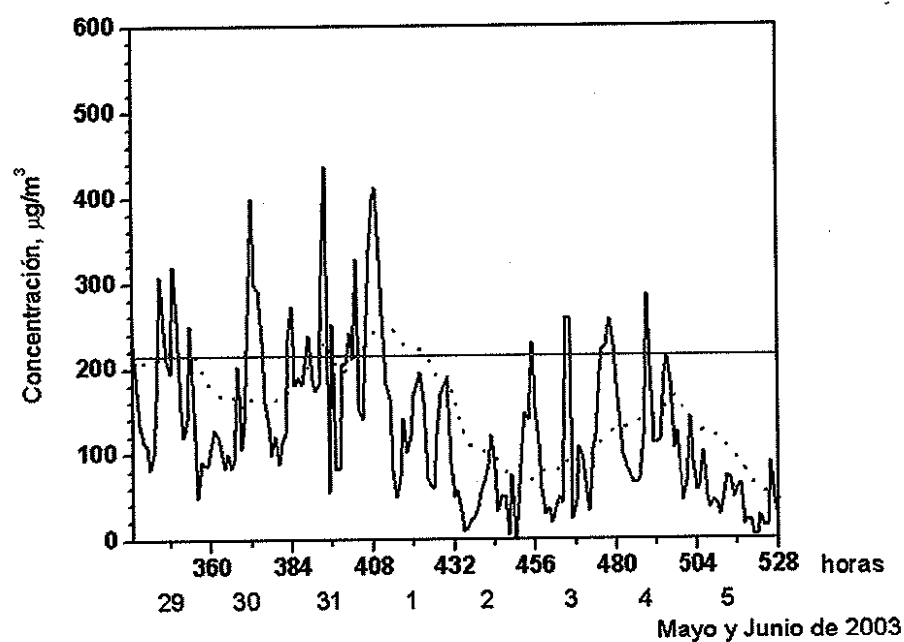


Figura 5.23. Concentración horaria de MP10 (línea delgada) y promedio móvil de 24 horas (línea gruesa) en la estación de Pudahuel para los días 29 de mayo al 5 de junio de 2003.

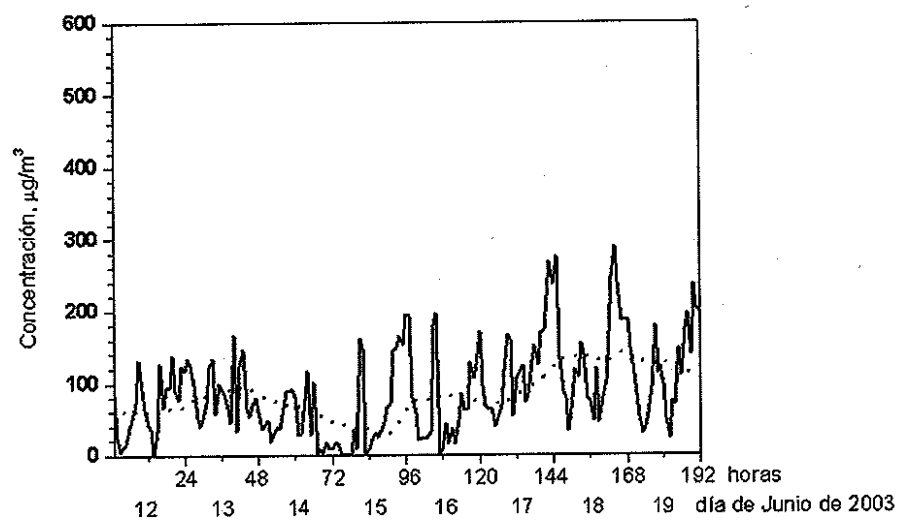


Figura 5.24. Concentración horaria de MP10 (línea continua) y promedio móvil de 24 horas (línea segmentada) en la estación de Pudahuel para los días 12 al 19 de junio de 2003.

Con el objeto de conocer la distribución de tamaño de partículas se procedió a emplear un equipo MOUDI, del tipo impactador de cascada, con cortes para partículas con diámetro aerodinámico de 18,0, 3,2, 1,8, 1,0, 0,56, 0,32, 0,18 y 0,1 μm . Los cortes del MOUDI forman un depósito uniforme en los platos de impactación, para los cuales se emplearon soportes de teflón de 47 mm de diámetro, ya que no presentan reactividad con el material recolectado y facilitan la determinación gravimétrica de las muestras. En la Figura 5.25 se presentan tanto un esquema de funcionamiento como el equipo empleado en el estudio.

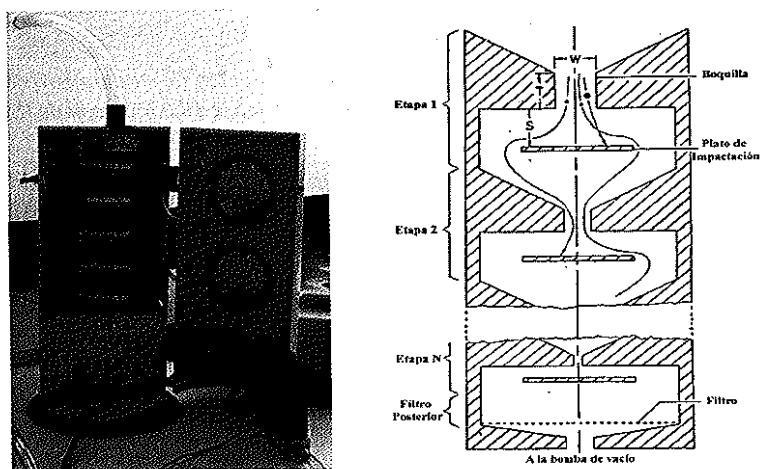


Figura 5.25. Impactador de Cascada MOUDI y su correspondiente esquema de funcionamiento.

Las muestras que se obtienen para cada plato de impactación, de acuerdo al diámetro de sus partículas, se presentan en la Figura 5.26 (96). Estas placas adquieren una forma circular debido a que el plato está rotando, a fin de evitar una saturación por efecto de la retención de partículas en el filtro correspondiente. En general se aprecia un comportamiento sistemático para todas las muestras seleccionadas, presentando un patrón de acumulación similar. A su vez, a cada una de estas fracciones se le realizaron determinaciones gravimétricas, con el objeto de conocer la distribución por peso y tamaño.

En la Figura 5.27 se presenta esta distribución para tres situaciones correspondientes a semanas en las que se presentaron un episodio de contaminación de preemergencia y de alerta, las que se contrastan con un evento normal.

Estos estudios realizados en el Centro de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias (96, 155), contaron con determinaciones analíticas realizadas en el Centro Nacional del Medio Ambiente. De esta figura claramente emerge la presencia de aerosoles secundarios centrados en forma significativa en torno a 0,56 μm . Aquí se observa cómo los eventos de preemergencia y alerta contienen una

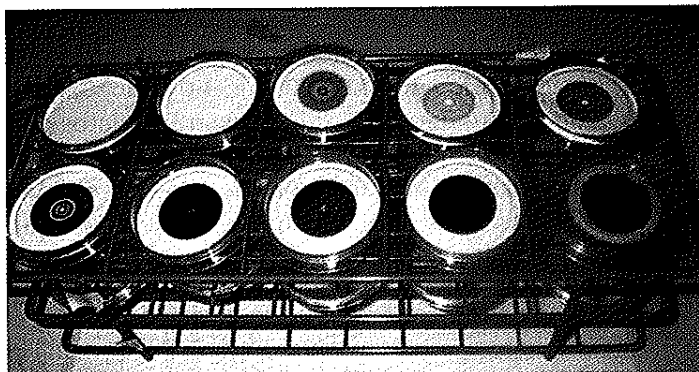


Figura 5.26. Placas de teflón que contienen las partículas en función de su diámetro aerodinámico. De izquierda a derecha va disminuyendo el diámetro desde 18,0 a menos de 0,1 μm .

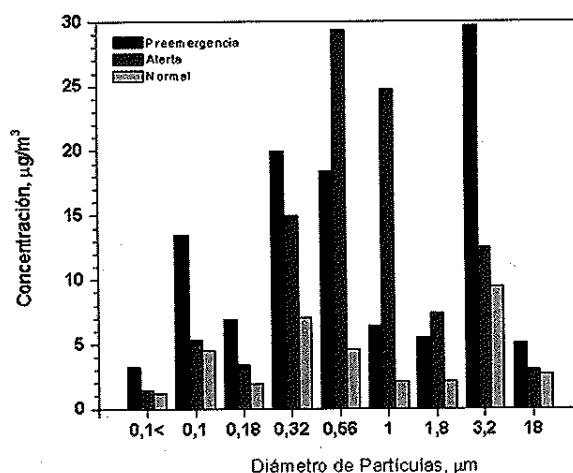


Figura 5.27. Distribución del tamaño de partículas en función de su diámetro aerodinámico para tres períodos diferentes de episodios de contaminación ambiental en Pudahuel, entre mayo y junio de 2003.

significativa contribución de aerosoles secundarios. Por otra parte, al comparar períodos de alerta y postalerta como en la Figura 5.28, se puede apreciar que comienza significativamente a disminuir la concentración del aerosol secundario en torno a 0,56 μm a medida de que nos acercamos a la normalidad, como se aprecia en la Figura 5.29.

Nuevamente es posible observar que a medida que aumenta el Índice de Calidad del Aire por Partículas (ICAP), se produce un incremento significativo de las concentraciones de aerosoles secundarios a nivel de 0,32 y 0,56 μm .

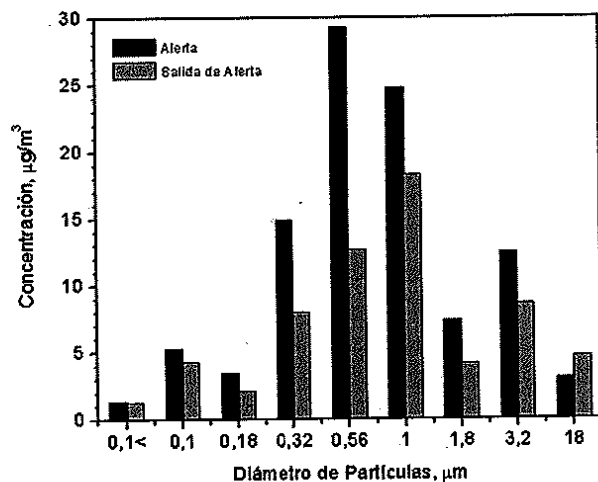


Figura 5.28. Distribución del tamaño de partículas en función de su diámetro aerodinámico para un período de alerta y postalerta en Pudahuel, entre mayo y junio de 2003.

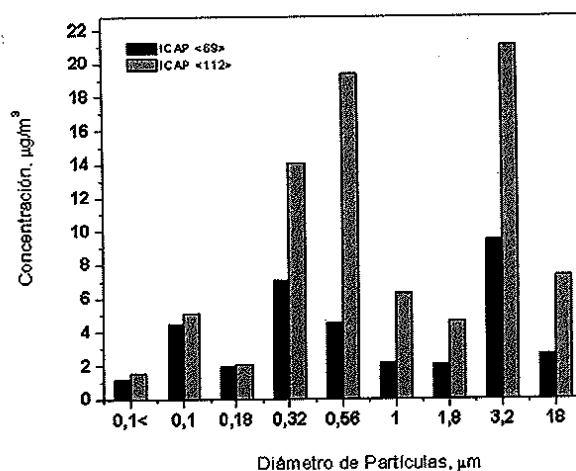


Figura 5.29. Distribución del tamaño de partículas en función de su diámetro aerodinámico para dos períodos con diferente nivel en la categoría de normal en Pudahuel, entre mayo y junio de 2003.

Análisis químico de especies inorgánicas en muestras de partículas

Con el objeto de analizar la composición inorgánica de estas partículas (96), se procedió a determinar la presencia de aniones y cationes mediante técnicas analíticas de cromatografía, realizadas en el CENMA, para muestras atmosféricas tomadas durante períodos de episodios críticos de contaminación. Estas mediciones nos han permitido identificar la presencia de cationes del tipo Na^+ , K^+ ,

Ca^{++} , Mg^{++} y NH_4^+ , en tanto que los aniones de mayor concentración correspondieron a SO_4^- , NO_3^- y Cl^- .

En la Figura 5.30 se presenta una distribución de muestras por tamaño y sus preferentes contenidos de cationes inorgánicos durante un período en el que concurrió una condición de preemergencia. Es interesante notar que cationes como Mg^{++} y Ca^{++} , que representan claramente la composición de partículas provenientes del suelo, son las que poseen los diámetros más grandes (MP10), evidenciando el aporte natural a las emisiones antropogénicas, en tanto que las partículas con alto contenido en K^+ , correspondientes a las fracciones de tamaño menores a 2 micrones, están fuertemente evidenciando contribuciones a las emisiones desde fuentes areales determinadas principalmente por la quema de biomasa en el sector de Pudahuel, que tiene una superficie territorial rural importante. Y finalmente, el principal aporte en la concentración de las partículas finas (MP2.5) proviene de los iones de amonio (NH_4^+), los cuales, mayoritariamente, se deben a las emisiones de amoníaco a la atmósfera.

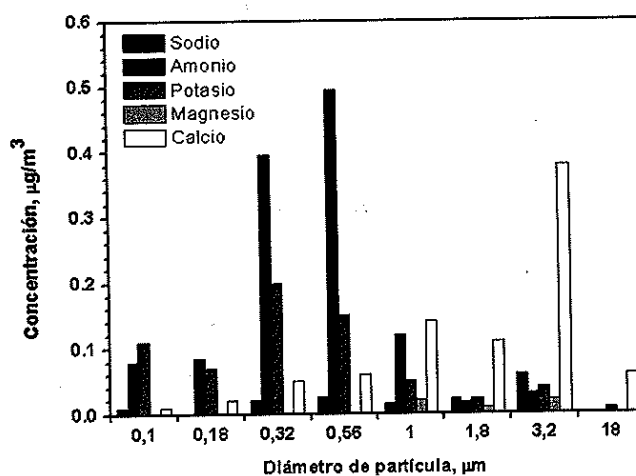


Figura 5.30. Distribución de tamaño de partículas y composición de cationes, en la estación de Pudahuel en período de preemergencia en un episodio ocurrido entre el 15 y 22 de mayo de 2003.

Es relevante considerar que al ser Pudahuel un sector con una gran superficie de humedales, resulta razonable suponer que existan fuentes difusas de amonio, lo que sumado al particular recorrido que hace el río Mapocho por toda la comuna, esta fuente viene a ser un sumidero de urea importante, al recoger una gran proporción de las aguas servidas de la ciudad y, por ende, transformarse en un emisor de amoníaco a la atmósfera regulado por el pH de sus aguas, las que oscilan en torno a 7,5 (156).

Con el objeto de comparar la presencia de algunos cationes inorgánicos en el particulado atmosférico, durante períodos de episodios críticos, en la Figura 5.31 se presenta un análisis comparativo de la evolución de las concentraciones del catión amonio. De esta figura queda claramente establecido cómo se acentúa la formación de ión amonio (NH_4^+) durante episodios de preemergencia y alerta, en tanto que en períodos normales, este ión tiende a estar en muy bajas concentraciones.

Asimismo, en la Figura 5.32 se presenta para los mismos períodos evaluados el comportamiento del ión Ca^{++} , mostrando un incremento importante durante la concurrencia de episodios críticos e indicando que la fracción gruesa de particulado también contribuye de manera significativa en dichos eventos.

De igual modo, en la Figura 5.33 se presenta el comportamiento del catión potasio (K^+), mostrando una fuerte participación en períodos de episodios. Consideramos que esta situación debe ser materia de un estudio ulterior para ver el impacto que tienen las quemas agrícolas o ilegales que pueden estar produciéndose en el sector en períodos de mala ventilación de la cuenca atmosférica de Santiago. Respecto de los aniones estudiados, en la Figura 5.34 se presenta la situación del ión nitrato NO_3^- . Este anión, a diferencia de los iones sulfato (Figura 5.35) y cloruro (Figura 5.36), presenta los mayores índices de concentración, siendo particularmente relevante en el rango de partículas finas (0,32 a 1 micrones). Esto es indicativo de la formación de aerosol secundario, que al interactuar con

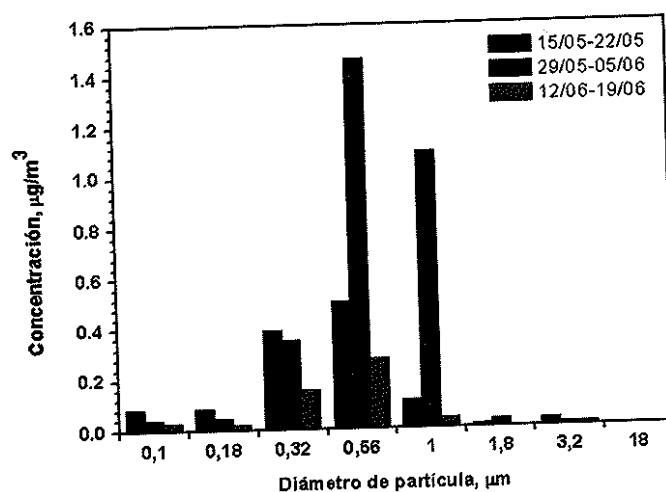


Figura 5.31. Concentraciones de ión amonio (NH_4^+) en partículas de diverso diámetro para períodos con preemergencia (15 al 22 de mayo), alerta (29 de mayo al 5 de junio) y de plena normalidad (12 al 19 de junio), ocurridos en el año 2003.

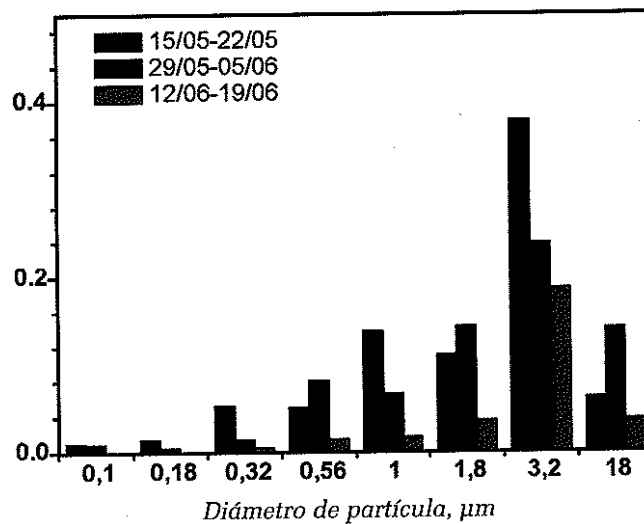


Figura 5.32. Concentraciones de ión Ca^{2+} en partículas de diverso diámetro para períodos con preemergencia (15 al 22 de mayo), alerta (29 de mayo al 5 de junio) y de plena normalidad (12 al 19 de junio), ocurridos en el año 2003.

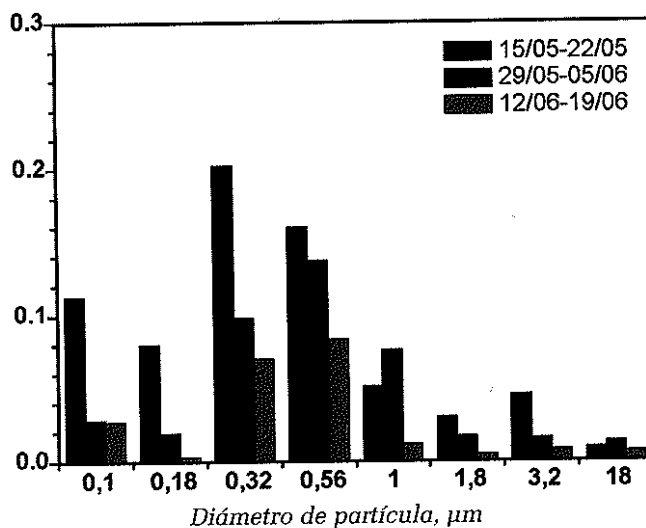


Figura 5.33. Concentraciones de ión potasio (K^+) en partículas de diverso diámetro para períodos con preemergencia (15 al 22 de mayo), alerta (29 de mayo al 5 de junio) y de plena normalidad (12 al 19 de junio), ocurridos en el año 2003.

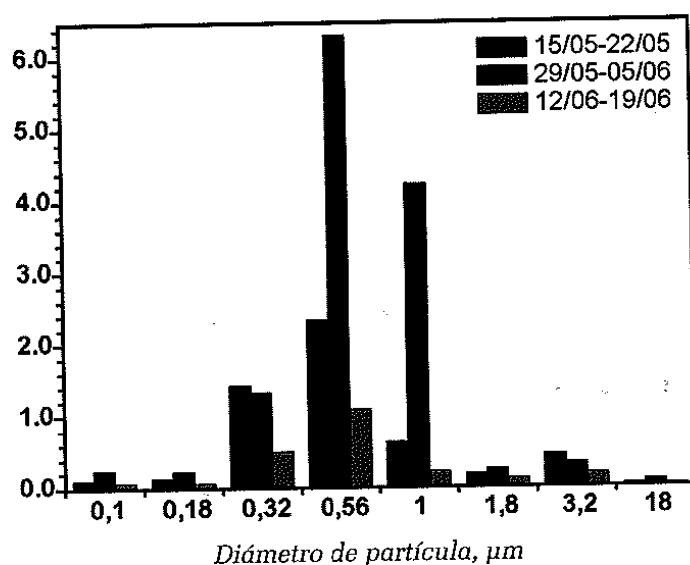


Figura 5.34. Concentraciones de ión nitrato en partículas de diverso diámetro para períodos con preemergencia (15 al 22 de mayo), alerta (29 de mayo al 5 de junio) y de plena normalidad (12 al 19 de junio), ocurridos en el año 2003.

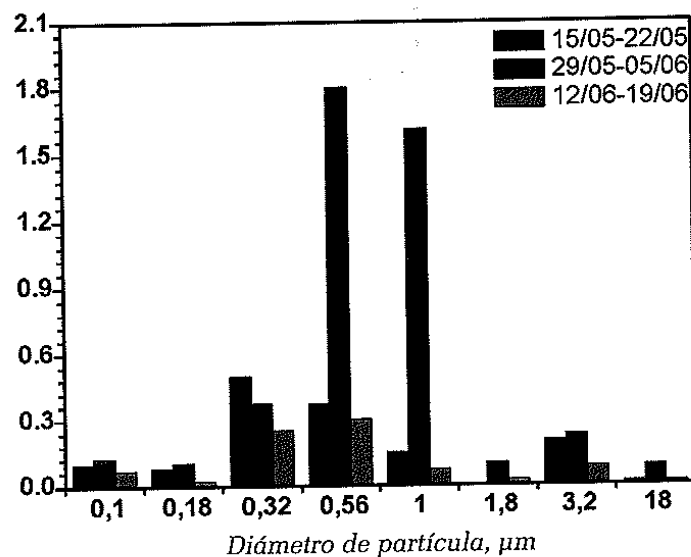


Figura 5.35. Concentraciones de ión sulfato en partículas de diverso diámetro para períodos con preemergencia (15 al 22 de mayo), alerta (29 de mayo al 5 de junio) y de plena normalidad (12 al 19 de junio), ocurridos en el año 2003.

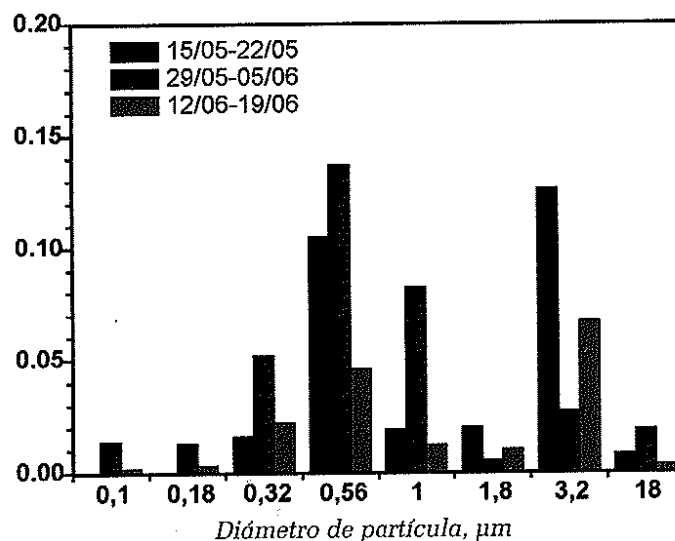


Figura 5.36. Concentraciones de ión cloruro en partículas de diverso diámetro para períodos con preemergencia (15 al 22 de mayo), alerta (29 de mayo al 5 de junio) y de plena normalidad (12 al 19 de junio), ocurridos en el año 2003.

amonio permiten cristalizar formando este particulado fino, asociado a la fracción de MP_{2,5}.

A la luz de estas determinaciones experimentales, resulta evidente que la formación de aerosoles secundarios se estaría constituyendo a base de nitrato de amonio, tal como queda descrito en la formación de estas partículas finas, en torno a tamaños de 0,56 micrones de diámetro.

Análisis químico de especies orgánicas en muestras de partículas

En la ciudad de Santiago se han realizado algunos estudios de caracterización del contenido orgánico en aerosoles (157, 158), aun cuando a la fecha estos son escasos e insuficientes. En el MP se encuentran compuestos orgánicos de origen primario, ya sean provenientes de emisiones por combustión incompleta de la quema de combustibles, emisiones fugitivas o emisiones biogénicas, y de origen secundario, producto de reacciones químicas que ocurren a nivel atmosférico (159-162).

Los hidrocarburos son adsorbidos sobre la superficie de material particulado, preferentemente en partículas de diámetro inferior a 2 micrones. En estudios realizados en material particulado colectado en el sector de Pudahuel, se han identificado compuestos policíclicos aromáticos (PAHs, por su sigla en inglés), compuestos que al ingresar al organismo son transformados en especies altamente tóxicas. La *International Agency for Research of Cancer* (IARC)

y la USEPA han clasificado los PAHs como potenciales carcinógenos humanos (130, 163-165).

Los PAHs se encuentran en el aire urbano, y también en el aire de recintos interiores, provenientes de la combustión del carbón y madera, además del humo del cigarrillo y otras fuentes. Uno de los factores que gobierna el transporte de los compuestos orgánicos es su volatilidad, donde sus presiones de vapor determinan en parte sus velocidades de evaporación y su tendencia a adsorberse sobre el material particulado, ya que los PAHs y sus derivados se distribuyen, preferentemente, entre la fase gaseosa y en partículas.

Hay países que tienen legisladas las concentraciones ambientales límites de PAHs, referidos sólo a Benzo(α)pireno, con distinto grado de exigencia. Algunos de estos países son: Suecia, con un valor recomendado de 0,1 ng/m³; Reino Unido, de 0,25 ng/m³; Francia, con 0,7 ng/m³; Italia, con 1,0 ng/m³; y Alemania, con 1,3 ng/m³, siendo en este último un valor en prueba (96). Sin embargo, en Chile aún no existe legislación para estos compuestos, a pesar de que se han encontrado varios tipos de PAHs en la atmósfera urbana de Santiago.

En determinaciones de la concentración de PAHs en función del tamaño de partícula ha sido posible establecer la concentración preferente de ciertos PAHs en determinados rangos de tamaño (96, 128, 166). En la Figura 5.37 se puede apreciar la concentración total de PAHs en función del tamaño de la partícula, donde se puede observar que las mayores concentraciones de este tipo de compuestos se distribuyen mayoritariamente hacia las fracciones de diámetros más pequeños, menores a 1 μ m, y su concentración es dependiente del tipo de situación ambiental. Así, en el período con preemergencia ambiental, las con-

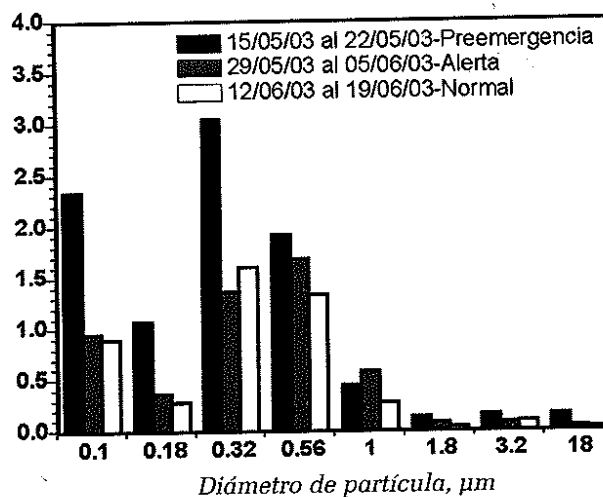


Figura 5.37. Concentraciones ambientales de PAHs observadas para el período que va desde el 12 al 19 de junio de 2003.

centraciones obtenidas de PAHs son casi el doble en magnitud respecto de un período normal. Por otra parte, los valores obtenidos para el total de PAHs, se encuentra en el mismo orden de magnitud que para otras ciudades del mundo.

En este estudio, realizado en nuestros laboratorios (96), se especieron los PAHs, estudiándose dieciséis compuestos clasificados por la EPA como prioritarios y siete de ellos clasificados con una posible actividad carcinogénica. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras de la 5.38 a la 5.40 (en condiciones de pre-emergencia, alerta y normalidad). Se ha empleado la siguiente abreviatura para los nombres de los distintos PAHs: Naftaleno (NAP), Acenaftileno (ACE), Acenafteno (ACN), Fluoreno (FLN), Fenantreno (PHE), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FL), Pireno (PY), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CHR), Benzo(b)fluoranteno (BbF) y Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(1,2,3-cd)pireno (IND), Dibenzo(a,h)antraceno (DBA) y Benzo(g,h,i)perileno (BghiP).

De las Figuras 5.38 a 5.40, se puede observar que los PAHs que se encuentran a una mayor concentración corresponden a los que tienen una menor presión de vapor, ya que tienen un bajo potencial para volatilizarse, y pueden adsorberse preferentemente en las partículas o durante el proceso de formación de las mismas. Estos compuestos corresponden a BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IND, DBA y BghiP. Mientras que las restantes especies tienen una alta presión de vapor y, por lo tanto, su potencial para volatilizarse es mayor, distribuyéndose con mayor preferencia en la fase aérea.

5.7. MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PARTICULADO

A partir de estudios de microscopia electrónica es posible realizar un análisis morfológico y microanalítico de material particulado. En un estudio multidisciplinario, actualmente en desarrollo (167), se ha iniciado un estudio de caracterización de material particulado colectados en Santiago, mediante microscopia

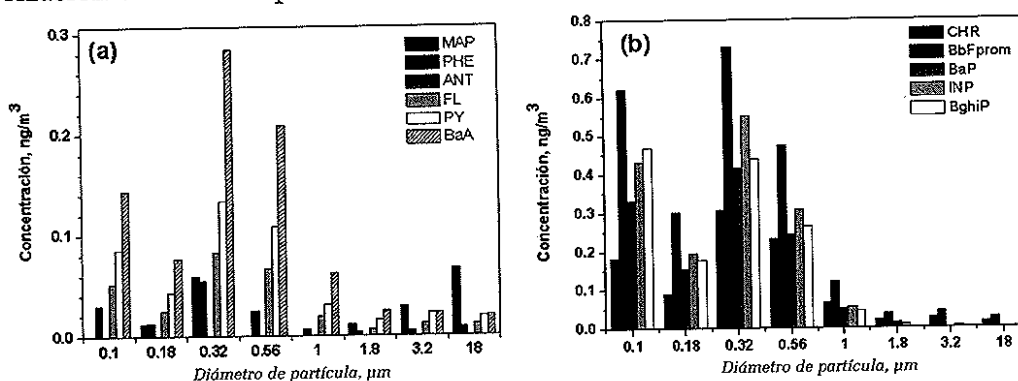


Figura 5.38. Concentraciones ambientales de PAHs determinadas en el período del 15 al 22 de mayo de 2003.

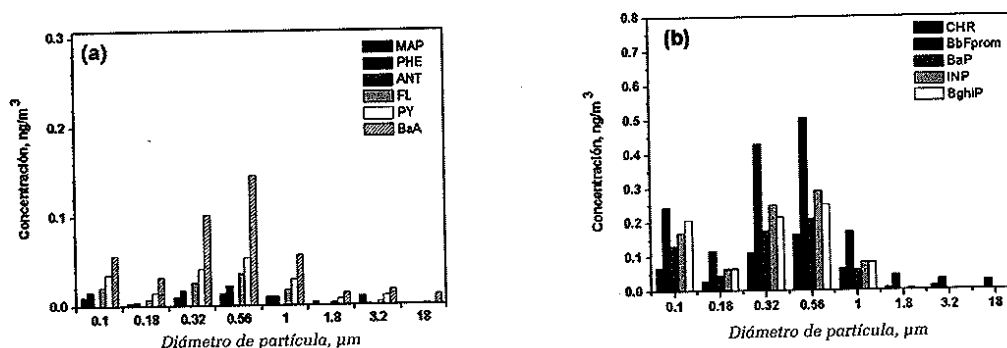


Figura 5.39. Concentraciones ambientales de PAHs determinadas en el período del 29 de mayo al 5 de junio de 2003.

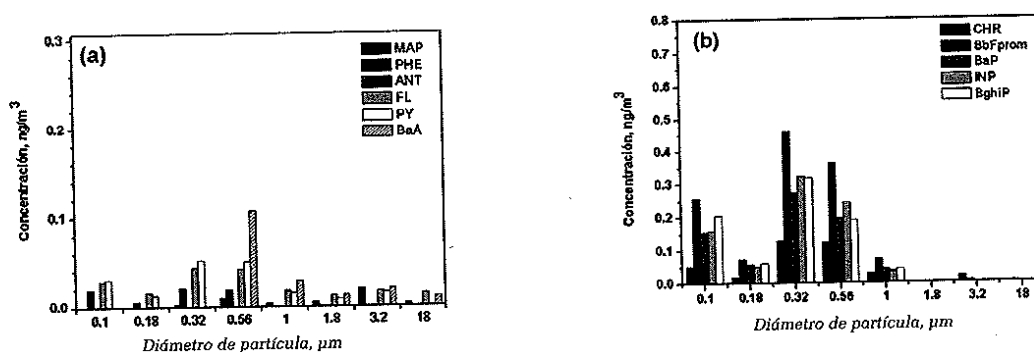


Figura 5.40. Concentraciones ambientales de PAHs entre el 12/06/03 al 19/06/03.

electrónica de barrido y emisión secundaria, dotado de una sonda de microespectrometría por energía dispersiva de rayos X.

La observación de las muestras ha dado como resultado una identificación de centenares de partículas, las que se pueden caracterizar atendiendo a un criterio morfológico (forma, tamaño y aspecto) y su relación con la composición química. Este estudio ha permitido lograr una clasificación en 4 grupos, a saber:

Partículas de origen geológico de tamaños entre 10 µm y 1 µm, que presentan morfología irregular. Químicamente presentan alto contenido de Si, Al, Fe y Mg, de modo que pueden ser descritas como silicatos de aluminio. Teniendo en consideración estos antecedentes, este tipo de partículas pueden ser caracterizadas como arcillas o micas (ver Figura 41a).

Partículas de origen biológico de tamaño entre 20 µm y 5 µm, que presentan formas regulares, ovoidales o esféricas, y que se caracterizan por la presencia única del elemento C. Corresponden a pólenes, trozos de insectos y/o vegetales (ver Figura 5.41b).

Partículas de origen secundario tipo I de tamaño entre 5 µm y 0,5 µm de formas esféricas, químicamente presentan C y óxidos de Fe. Éstas pueden ser

caracterizadas como de origen antropogénico y se forman en la atmósfera (ver Figura 5.41c).

Partículas de origen secundario tipo II de formas irregulares y presentan elementos tales como: S, Na, Cl, Ba, K y Ca. Éstas pueden provenir de la formación de material particulado a partir de fenómenos de coalescencia de sales del tipo NaCl y Ba SO₄ (ver Figura 5.41d).

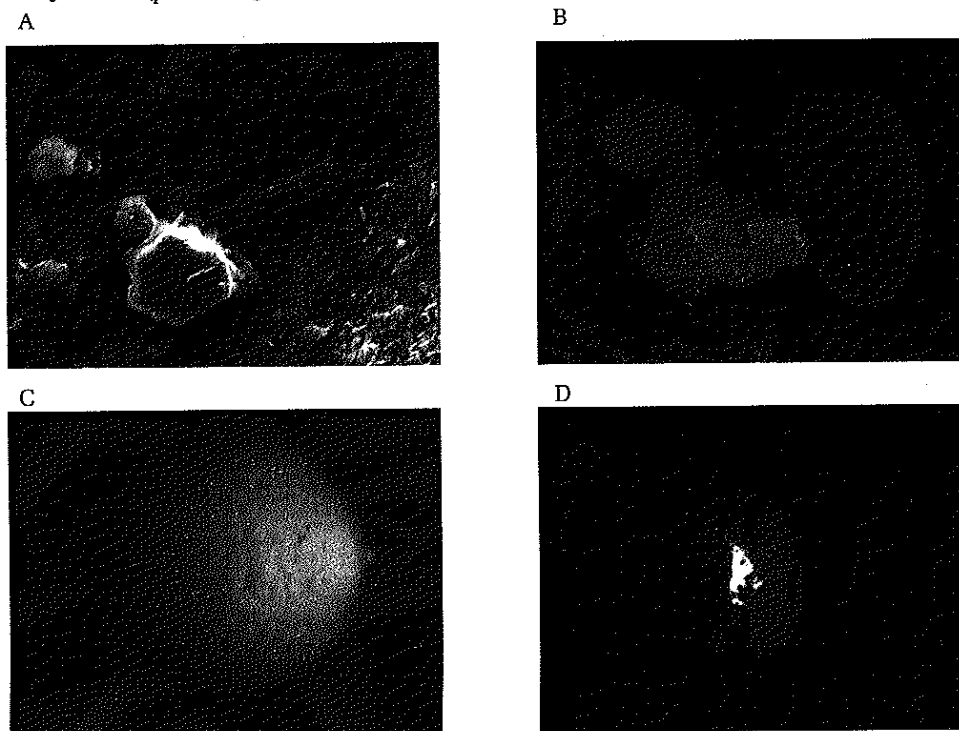


Figura 5.41. Fotografías de material particulado en el sector céntrico de la ciudad de Santiago (Teatinos con Huérfanos) colectados en el invierno del año 2004. (a) Material particulado de origen geológico, (b) de origen biológico, (c) material particulado secundario con alto contenido de carbono y (d) material particulado secundario aparentemente de origen salino. Micrografías electrónicas de material particulado publicadas con autorización de M. Belmar, D. Morata, M. Poive, Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

5.8. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DEL MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

La distribución espacial de los valores de la concentración máxima absoluta diaria y media anual para la ciudad de Santiago en el año 1999 (168), expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, se presentan en las Figuras 5.42 y 5.43. Los valores horarios de material particulado son recopilados por la red de monitoreo ambiental de la calidad del

aire y, a partir de esta base de datos, se calcularon los valores máximos de concentración para cada día del año y para cada estación de la red. Los resultados de la Figura 5.42 indican que las concentraciones máximas absolutas sobrepasan significativamente la norma para este contaminante ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo excedida entre 200 y 600%, aproximadamente. Desde el punto de vista de salud pública, esto puede explicar el aumento de problemas respiratorios en los meses de invierno en la ciudad de Santiago (124, 126, 169).

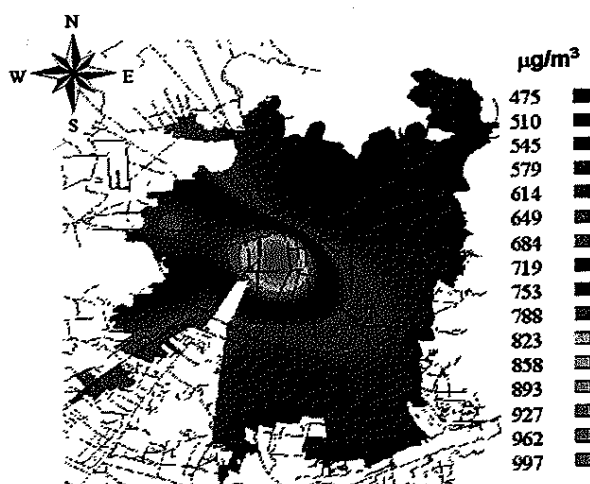


Figura 5.42. Distribución espacial de la concentración máxima absoluta diaria para el año 1999 en la ciudad de Santiago.

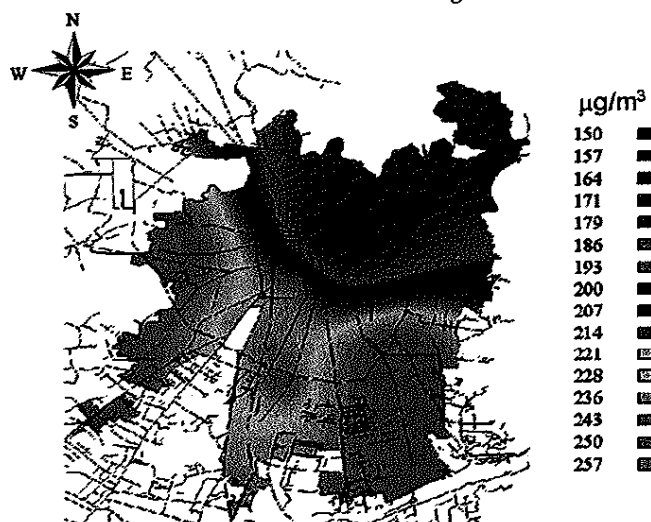


Figura 5.43. Distribución espacial de la concentración media anual para el año 1999 en la ciudad de Santiago.

Las estaciones más cercanas a los valores máximos corresponden a las de Santiago centro. Sin embargo, se aprecia que la estación de Pudahuel exhibe valores cercanos a los máximos. En el caso de las estaciones localizadas en La Florida y Las Condes, los valores máximos se agrupan en torno a los $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En el caso de la estación ubicada en la comuna de Cerrillos, ésta presenta concentraciones máximas del orden de los $650 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En el caso de la concentración media anual, el material particulado correspondiente a las mayores concentraciones se sitúan en el sector sur occidente de la ciudad (Figura 5.43), siendo los sectores de Pudahuel y Puente Alto los que exhiben valores mayores a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por su parte, el sector nororiente de la ciudad exhibe las menores concentraciones medias anuales.

5.9. ZONA EXPUESTA A LA CONTAMINACIÓN POR MATERIAL PARTICULADO EN LA CUENCA DE SANTIAGO

Otros estudios desarrollados por CENMA, en el marco del Proyecto OTAS de la Región Metropolitana para las componentes AIRE-CLIMA, han permitido definir los límites de la región en donde se excede la norma diaria de calidad de aire para material particulado. Este estudio considera dos análisis integrados: uno, la influencia de los factores biogénicos y antropogénicos sobre la calidad del aire y, el otro, de los posibles riesgos de deterioro de las condiciones por la actividad humana, en las distintas zonas de la región.

El área de excedencia de la norma primaria y de riesgo por contaminación por ozono se definió teniendo en cuenta mediciones de calidad del aire en distintos lugares de la región, para los contaminantes PM_{10} , O_3 , NO_2 , SO_2 y CO , entre los años 1991 y 1996, lo que consideró datos recolectados por la red MACAM y otras estaciones que se incorporaron al estudio, que se muestran en la Figura 5.44.

El área de excedencia es estimada de manera subjetiva, debido a que aun cuando se dispone de información de calidad de aire, ésta resulta ser escasa fuera del área de Santiago. De modo que los límites de cada zona fueron definidos en forma subjetiva, considerando el relieve, las características de ventilación de la cuenca y la distribución espacial de emisiones. De allí que estos antecedentes resultan ser una primera aproximación a su estudio. Los resultados que se presentan en la Figura 5.45 indican la zona de excedencia para material particulado en la cuenca de Santiago, la que cubre toda el área urbana. Es por ello que la población expuesta a estas concentraciones elevadas es significativa y, por ende, están expuestas a daños crónicos por exposición a este contaminante.

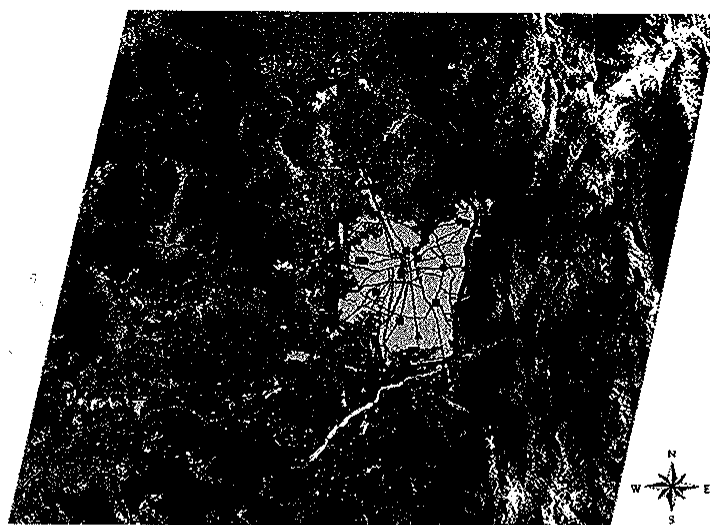


Figura 5.44. Área de excedencia de la norma primaria para material particulado en la Región Metropolitana. Se indican las estaciones de monitoreo emplazadas para el estudio (cuadrados negros) y las de la red MACAM-2 (triángulos negros). Imagen satelital publicada con autorización proyecto OTAS. Límites de área de excedencia proyecto OTAS de la RM para las componentes AIRE-CLIMA.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CLARKE A.G., AZADI-BOOGAR, G.A. y ANDREWS G.E. Particle size and chemical composition of urban aerosols. *Science of the Total Environment*, 1999; 235: 15-24.
2. MOLINA M.J. y MOLINA L.T. Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004; 54: 644-680.
3. NGUYEN K. y DABDUB D. NO_x and VOC control and its effects on the formation of aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 2002; 36: 560-572.
4. SEINFELD J.H. Urban Air-Pollution - State of the Science. *Science*, 1989; 243: 745-752.
5. WINKLER P. y KAMINSKI U. Formation and the Physicochemical Properties of the Tropospheric Aerosol *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 1992; 96: 368-377.
6. FOUQUART Y. y ISAKA H. Sulfur Emission, Ccn, Clouds and Climate - A Review. *Annales Geophysicae-Atmospheres Hydrospheres and Space Sciences*, 1992; 10: 462-471.
7. KERMINEN V.M. The effects of particle chemical character and atmospheric processes on particle hygroscopic properties. *Journal of Aerosol Science*, 1997; 28: 121-132.
8. JONES A., ROBERTS D.L. y SLINGO A. A Climate Model Study of Indirect Radiative Forcing by Anthropogenic Sulfate Aerosols. *Nature*, 1994; 370: 450-453.
9. PILINIS C., PANDIS S.N. y SEINFELD J.H. Sensitivity of Direct Climate Forcing by Atmospheric Aerosols to Aerosol-Size and Composition. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1995; 100: 18739-18754.
10. HEMMINGER J.C. Heterogeneous chemistry in the troposphere: a modern surface chemistry approach to the study of fundamental

- processes. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1999; 18: 387-417.
11. HEMMINGER J.C., FINLAYSON-PITTS B.J., ALLEN H.C., LAUX M., IVEY M. y MARTIN K. The importance of water to heterogeneous chemistry in the troposphere. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (1998), 215, 207-PHYS.
12. ARESKOU H. *et al.* Particles in ambient air - a health risk assessment. *Scandinavian Journal of Work Environment & Health*, 2000; 26: 1.
13. BRACATTO P., PITTIGLIO P. y SCALISI G. Measurement of airborne particles number and size in ambient air quality assessment. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2002; 11: 182-185.
14. CIFUENTES L., BORJA-ABURTO V.H., GOUVEIA N., THURSTON G. y DAVIS D.L. Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020): Santiago, São Paulo, Mexico City and New York City. *Environmental Health Perspectives*, 2001; 109: 419-425.
15. AGRAWAL M., SINGH B., RAJPUT M., MARSHALL F. y BELL J.N.B. () Effect of air pollution on peri-urban agriculture: a case study Urban air pollution has a negative impact on peri-urban agriculture. *Environmental Pollution*, 2003; 126: 323-330.
16. INE. Censo de Población y Vivienda 2002. Instituto Nacional de Estadísticas, Webserver de REDATAM+G4, desarrollado por el CELADE-División de Población de la CEPAL, con el apoyo del BID.
17. Evolución de la Calidad del Aire en Santiago 1997 / 2003. 2004. CONAMA-RM, Santiago, Chile.
18. Antecedentes para la Declaración de Zona Saturada de la Región Metropolitana, 1996. CONAMA-Región Metropolitana, Santiago Chile.
19. D.S.Nº 131/96. Declaración zona saturada por ozono, material particulado respirable, partículas totales en suspensión y monóxido de carbono y zona latente por dióxido de nitrógeno, Región Metropolitana, 1996. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República, Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
20. JORQUERA H. Air quality at Santiago, Chile: a box modeling approach II. PM2.5, coarse and PM10 particulate matter fractions. *Atmospheric Environment*, 2002; 36: 331-344.
21. OSTRO B., SÁNCHEZ J.M., ARANDA C. y ESKELAND G.S. Air pollution and mortality: Results from a study of Santiago, Chile. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1996; 6: 97-114.
22. PRÉNDEZ M., ORTIZ J.L., CORTÉS E. y CASSORLA V. Elemental Composition of Airborne Particulate Matter from Santiago City, Chile, 1976. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1984; 34: 54-56.
23. TORO P. y CORTÉS E. Assessment of the chemical characteristics and sources of airborne particulate matter in Santiago, Chile. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997; 221: 127-136.
24. LI S.M., TANG J., XUE H.S. y TOOM-SAUNTRY D. Size distribution and estimated optical properties of carbonate, water soluble organic carbon, and sulfate in aerosols at a remote high altitude site in western China. *Geophysical Research Letters*, 2000; 27: 1107-1110.
25. PANDIS S.N. y SEINFELD J.H. Sensitivity Analysis of A Chemical Mechanism for Aqueous-Phase Atmospheric Chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1989; 94: 1105-1126.
26. ZHANG R.Y. *et al.* Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. *Science*, 2004; 304: 1487-1490.
27. ALAM A., SHI J.P. y HARRISON R.M. Observations of new particle formation in urban air. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2003; 108: art-4093.
28. COCKER D.R., FLAGAN R.C. y SEINFELD J.H. State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry. *Environmental Science & Technology*, 2001; 35: 2594-2601.

29. KERMINEN V.M., LEHTINEN K.E.J., ANTTILA T. y KULMALA M. Dynamics of atmospheric nucleation mode particles: a timescale analysis. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 2004; 56: 135-146.
30. PANDIS S.N., WEXLER A.S. y SEINFELD J.H. Dynamics of Tropospheric Aerosols. *Journal of Physical Chemistry*, 1995; 99: 9646-9659.
31. RUBIO M.A., LISSI E., RIVEROS V. y PÁEZ Y.M.A. Pollutants deposition in Santiago City associated to rain and dew events. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 2001; 46: 353-361.
32. EISELE F.L. y McMURRY P.H. Recent progress in understanding particle nucleation and growth. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London*, 1997; 352: 191-201.
33. HUSAR R. y WHITBY K. Growth mechanism and size spectra of photochemical aerosols. *Environmental Science and Technology*, 1993; 7: 241-247.
34. ALANDER T.J.A., LESKINEN A.P., RAUNEMAA T.M. y RANTANEN L. Characterization of diesel particles: Effects of fuel reformulation, exhaust after treatment, and engine operation on particle carbon composition and volatility. *Environmental Science & Technology*, 2004; 38: 2707-2714.
35. BRAUN S., APPEL L.G. y SCHMAL M. The pollution from diesel engines - The particulate matter current experiences and future needs. *Química Nova*, 2004; 27: 472-482.
36. KAVOURAS I.G. y STEPHANOU E.G. Gas/particle partitioning and size distribution of primary and secondary carbonaceous aerosols in public buildings. *Indoor Air*, 2002; 12: 17-32.
37. BARTHELMIE R.J. y PRYOR S.C. Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data. *Science of the Total Environment*, 1997; 205: 167-178.
38. BOWMAN F.M., ODUM J.R., SEINFELD J.H. y PANDIS S.N. Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment*, 1997; 31: 3921-3931.
39. KIM Y.P., SEINFELD J.H. y SAXENA P. Atmospheric Gas Aerosol Equilibrium .1. Thermodynamic Model. *Aerosol Science and Technology*, 1993; 19: 157-181.
40. MOLINA M.J., MOLINA L.T. y KOLB C.E. Gas-phase and heterogeneous chemical kinetics of the troposphere and stratosphere. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1996; 47: 327-367.
41. ZURITA-GOTOR M. y ROSNER D.E. Aggregate size distribution evolution for Brownian coagulation - sensitivity to an improved rate constant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004; 274: 502-514.
42. PÓSFAI M. y MOLNÁR A. Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction In: *Environmental mineralogy* (Vaughan D.J. & Wogelius, R., eds.), Budapest (2000).
43. GAFFNEY J.S., MARLEY N. A., CUNNINGHAM M. M., MARTELLO D. V. y ANDERSON N. J. Using Natural ²¹⁰Pb and its Daughters (²¹⁰Bi and ²¹⁰Po) to Estimate Aerosol Residence Times. *Proceedings of the NETL Conference "PM_{2.5} and Electric Power Generation: Recent Findings and Implications"* Pittsburgh, PA. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/PM25/>. 2002
44. LIMBECK A., KULMALA M. y PUXBAUM H. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letters*, 2003; 30: art-1996.
45. SEINFELD J.H. Air pollution: A half century of progress. *Aiche Journal*, 2004; 50: 1096-1108.
46. PAKKANEN T.A. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 1996; 30: 2475-2482.
47. WU P.M.O.K. Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere - a single particle approach. *Atmospheric Environment*, 1994; 28: 2053-2060.
48. BIAN H.S. y ZENDER C.S. Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake.

- Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2003; 108: art-4672.
49. USHER C.R., MICHEL A.E. y GRASSIAN V.H. Reactions on mineral dust. Chemical Reviews, 2003; 103: 4883-4939.
50. ALFARO S. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particles sizes and binding energies. Geophysical Research Letters, 1998; 25: 991-994.
51. WARNECK P. Chemistry of the natural atmosphere. Academy Press. International Geophysics Series, 1987.
52. ROELLE P. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils. Atmospheric Environment, 2001; 35: 115-124.
53. FRANZBLAU E. y POPP C.J. Nitrogen oxides produced from lightning. Journal Geophysical Research, 1989; 11089-11104.
54. YU J. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres. Geophysical Research Letters, 1999; 26: 1145-1148.
55. ODUM J.R., HOFFMANN T., BOWMAN F., COLLINS D., FLAGAN R.C. y SEINFELD J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. Environmental Science & Technology, 1996; 30: 2580-2585.
56. PACYNA J.M. Source inventories for atmospheric trace metals. In Atmospheric Particles. Harrison R. M. y Van Grieken R. E. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems 5, 1998; 387-423.
57. MILFORD J. The sizes of particulate sulphate and nitrate in the Atmosphere. A review. Journal of Air Pollution Control Association, 1987; 37: 125-134.
58. MOLINA M.J. y MOLINA L.T. Megacities and atmospheric pollution. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004; 54: 644-680.
59. WAKAMATSU S. Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. Atmospheric Environment, 1996; 2343-2354.
60. ODUM J. The atmospheric aerosol-formation potential of whole gasoline vapour. Science, 1997; 276: 96-99.
61. WATSON J. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. Atmospheric Environment, 2001; 35: 1567-1584.
62. BLITZ M.A., HUGHES K.J. y PILLING M.J. Determination of the high-pressure limiting rate coefficient and the enthalpy of reaction for OH+SO₂. Journal of Physical Chemistry A, 2003; 107: 1971-1978.
63. LI W.K. y MCKEE M.L. Theoretical study of OH and H₂O addition to SO₂. Journal of Physical Chemistry A, 1997; 101: 9778-9782.
64. BERRESHEIM H. *et al.* Gas-aerosol relationships of H₂SO₄, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2002; 107: art-8100.
65. VACHA R., SLAVICEK P., MUCHA M., FINLAYSON-PITTS B.J. y JUNGWIRTH P. Adsorption of atmospherically relevant gases at the air/water interface: Free energy profiles of aqueous Sulphuric of N-2, O-2, O-3, OH, H₂O, HO₂, and H₂O₂. Journal of Physical Chemistry A, 2004; 108: 11573-11579.
66. AALTONEN E.T. y FRANCISCO J.S. HOSO₂-H₂O radical complex and its possible effects on the production of Sulphuric acid in the atmosphere. Journal of Physical Chemistry A, 2003; 107: 1216-1221.
67. ADKINS C.L.J., FLAGAN R.C. y SEINFELD J.H. Aerosol Growth Due to Heterogeneous Reaction .2. the Manganese- Catalyzed Aqueous Phase Oxidation of S(IV) to S(VI). Journal of Colloid and Interface Science, 1989; 127: 465-486.
68. YERMAKOV A.N., LARIN I.K., UGAROV A.A. y PURMAL A.P. Iron catalysis of SO₂ oxidation in the atmosphere. Kinetics and Catalysis, 2003; 44: 476-489.
69. LI Y., LOH B.C., MATSUSHIMA N., NISHIOKA M. y SADAKATA M. Chain reaction mechanism

- by Nox in SO₂ removal process, *Energy y Fuels*, 2002; 16: 155-160.
70. KIM C.S., ADACHI M., OKUYAMA K. y SEINFELD J.H. Effect of NO₂ on particle formation in SO₂/H₂O/air mixtures by ion-induced and homogeneous nucleation. *Aerosol Science and Technology*, 2002; 36: 941-952.
71. CHRISTENSEN P.S., WEDEL S. y LIVBERG H. The Kinetics of the Photolytic Production of Aerosols from SO₂ and NH₃ in Humid Air. *Chemical Engineering Science*, 1994; 49: 4605-4614.
72. FLECHARD C.R. y FOWLER D. Atmospheric ammonia at a moorland site. I: The meteorological control of ambient ammonia concentrations and the influence of local sources. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 1998; 124: 733-757.
73. FLECHARD C.R. y FOWLER D. Atmospheric ammonia at a moorland site. II: Long-term surface- atmosphere micrometeorological flux measurements. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 1998; 124: 759-791.
74. KANE S.M., CALOZ F. y LEU M.T. Heterogeneous uptake of gaseous N₂O₅ by (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄ and H₂SO₄ aerosols. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001; 105: 6465-6470.
75. MCMURRY P.H. y WILSON J.C. Droplet Phase (Heterogeneous) and Gas Phase (Homogeneous) Contributions to Secondary Ambient Aerosol Formation as Functions of Relative Humidity. *Journal Geophysical Research*, 2005; 88: 5101-5108.
76. JACOB D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 2000; 34: 2131-2159.
77. ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 2000; 34: 2063-2101.
78. BROWN S.S., STARK H. y RAVISHANKARA A.R. Applicability of the steady state approximation to the interpretation of atmospheric observations of NO₃ and N₂O₅. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2003; 108: art-4539.
79. BROWN S.S., STARK H., CICIORA S.J., McLAUGHLIN R.J. y RAVISHANKARA A.R. Simultaneous *in situ* detection of atmospheric NO₃ and N₂O₅ via cavity ring-down spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 2002; 73: 3291-3301.
80. MOZURKEWICH M. y CALVERT J.G. Reaction Probability of N₂O₅ on Aqueous Aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1988; 93: 15889-15896.
81. HALLQUIST M., STEWART D.J., STEPHENSON S.K. y COX, R.A. Hydrolysis of N₂O₅ on sub-micron sulfate aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003; 5: 3453-3463.
82. WAHNER A., MENTEL T.F., SOHN M. y STIER J. Heterogeneous reaction of N₂O₅ on sodium nitrate aerosol. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1998; 103: 31103-31112.
83. PETERS S.J. y EWING G.E. Reaction of NO₂(g) with NaCl. *Journal of Physical Chemistry*, 1996; 100: 14093-14102.
84. LEFER B.L., TALBOT R.W. y MUNGER J.W. Nitric acid and ammonia at a rural northeastern US site. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1999; 104: 1645-1661.
85. ANDERSEN H.V. y HOVMAND M.F. Measurements of Ammonia and Ammonium by Denuder and Filter Pack. *Atmospheric Environment*, 1994; 28: 3495-3512.
86. GIROUX M., ESCLASSAN J., ARNAUD C. y CHALE J.J. Analysis of levels of nitrates and derivatives of ammonia in an urban atmosphere. *Science of the Total Environment*, 1997; 196: 247-254.
87. GIROUX M., ESCLASSAN J., ARNAUD C. y CHALE J.J. Analysis of levels of nitrates and derivatives of ammonia in an urban atmosphere. *Science of the Total Environment*, 1997; 196: 247-254.
88. PLATT U. y HEINTZ F. Nitrate Radicals in Tropospheric Chemistry, *Israel Journal of Chemistry*, 1994; 34: 289-300.

89. ALICKE B. *et al.* OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2003; 108: art-8247.
90. CLEMITSCHAW K.C. A review of instrumentation and measurement techniques for ground-based and airborne field studies of gas-phase tropospheric chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004; 34: 1-108.
91. ZHANG R.Y., LEU M.T. y KEYSER L.F. Heterogeneous chemistry of HONO on liquid sulfuric acid: A new mechanism of chlorine activation on stratospheric sulfate aerosols. *Journal of Physical Chemistry*, 1996; 100: 339-345.
92. FINLAYSON-PITTS B.J., WINGEN L.M., SUMNER A.L., SYOMIN D. y RAMAZAN K.A. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003; 5: 223-242.
93. KERMINEN V.M., WEXLER A.S. y POTUKUCHI S. Growth of freshly nucleated particles in the troposphere: Roles of NH₃, H₂SO₄, HNO₃, and HCl. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1997; 102: 3715-3724.
94. OATIS S., IMRE D., MCGRAW R. y XU J. Heterogeneous nucleation of a common atmospheric aerosol: Ammonium sulphate. *Geophysical Research Letters*, 1998; 25: 4469-4472.
95. TSAI Y.I. y CHENG M.T. Characterization of chemical species in atmospheric aerosols in a metropolitan basin. *Chemosphere*, 2004; 54: 1171-1181.
96. RÍOS MARÍA ALEJANDRA, Caracterización de material particulado fino de origen urbano. Tesis de Químico Ambiental, Universidad de Chile, 2005.
97. JACOBSON M.C., HANSSON H.C., NOONE K.J. y CHARLSON R.J. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 2000; 38: 267-294.
98. PANDIS S.N., HARLEY R.A., CASS G.R. y SEINFELD J.H. Secondary Organic Aerosol Formation and Transport. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 1992; 26: 2269-2282.
99. CHEN S.J., LIAO S.H., JIAN W.J. y LIN C.C. Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air. *Environment International*, 1997; 23: 475-488.
100. SORENSEN M., HURLEY M.D., WALLINGTON T.J., DIBBLE T.S. y NIELSEN O.J. Do aerosols act as catalysts in the OH radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compounds? *Atmospheric Environment*, 2002; 36: 5947-5952.
101. DEST. Australia State of the Environment. Department of Environment Sport and Territories, CSIRO Publishing, Collingwood, 1996.
102. OSHA, 2000. Occupational Safety and Health Administration US Department of Labor, <http://www.osha-slc.gov/SLTC/metalsheavy/> last accessed on 12 April 2000.
103. ARTAXO P., OYOLA P. y MARTÍNEZ R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1999; 150: 409-416.
104. DE SOUZA P.A., RODRIGUES O.D., MORIMOTO T. y GARG V.K. Industrial responsibility in the emission of particulate matter in the atmosphere. *Hyperfine Interactions*, 1998; 112: 133-135.
105. VIC EPA. State of Knowledge Airborne Particles in Australia and New Zealand. Report to ANZECC. Environment Protection Authority, State Government of Victoria, Melbourne, Victoria, 1998.
106. FINLAYSON-PITTS B.J. y PITTS Jr., J.N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley and Sons, NY, 1986, pp. 786-790.
107. DESBOEUF K.V., SOFIKITIS A., LOSNO R., COLIN J.L. y AUSSET P. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Atmospheric Water*, 2005; 58: 195-203.

108. KOMARNICKI G.J.K. *et al.* Lead and cadmium in indoor air and the urban environment. *Journal of Aerosol Science*, 2005.
109. ULRIKSEN P. Factores Meteorológicos de la Contaminación Atmosférica de Santiago. En: *Contaminación Atmosférica de Santiago: Estado Actual y Soluciones*, Universidad de Chile, CONAMA-RM, Banco Santander, Santiago, Chile, 1994.
110. D.S.Nº 16/98. Decreto de aprobación del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para la RM. 1998. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
111. D.S.Nº 20/2001. Decreto de modificación del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para la RM. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
112. D.S. Nº 58/2004. Reformula y actualiza el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana (PPDA). Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
113. RUTLLANT J. y GARREAUD R. Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: towards an objective episode forecasting. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1995; 34: 223-244.
114. Informe País. Estado del Medio Ambiente en Chile 1999, Universidad de Chile, Centro de Análisis de Políticas Públicas, Área de Desarrollo Sustentable, LOM Ediciones, 1999.
115. Plan de Prevención y Descontaminación de la Región Metropolitana. CONAMA-R.M., Santiago, Chile.
116. Auditoría del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana. CONAMA-R. M., Santiago, Chile, 2000.
117. D.S.Nº 59/1998. Establece norma de calidad primaria para material particulado respirable, en especial de los valores que definen situaciones de emergencia. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
118. ADONIS M. y GIL L. Polycyclic aromatic hydrocarbon levels and mutagenicity of inhalable particulate matter in Santiago, Chile. *Inhalation Toxicology*, 2000; 12: 1173-1183.
119. ADONIS, M. & GIL, L. Indoor air pollution in a zone of extreme poverty of metropolitan Santiago, Chile. *Indoor and Built Environment*, 2001; 10: 138-146.
120. ADONIS M. *et al.* Susceptibility and exposure biomarkers in people exposed to PAHs from diesel exhaust. *Toxicology Letters*, 2003; 144: 3-15.
121. ARTAXO P., OYOLA P. y MARTÍNEZ R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1999; 150: 409-416.
122. CACERES D. *et al.* Indoor air pollution in a zone of extreme poverty of Metropolitan Santiago. *Revista Médica de Chile*, 2001; 129: 33-42.
123. CAHILL T.A., MORALES R. y MIRANDA J. Comparative aerosol studies of Pacific Rim cities - Santiago, Chile (1987); Mexico City, Mexico (1987-1990); and Los Angeles, USA (1973 and 1987). *Atmospheric Environment*, 1996; 30: 747-749.
124. CIFUENTES L. y MOREIRA S. Estimation of the health damages - Exposure to particulate matter air pollution in Santiago, Chile. *Epidemiology*, 2000; 11: 336.
125. CIFUENTES L., BORJA-ABURTO V.H., GOUVEIA N., THURSTON G. y DAVIS D.L. Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020): Santiago, São Paulo, Mexico City, and New York City. *Environmental Health Perspectives*, 2001; 109: 419-425.

126. CIFUENTES L.A., VEGA J., KOPFER K. y LAVA L.B. Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago, Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000; 50: 1287-1298.
127. CORVALÁN R.M., OSSÉS M. y URRUTIA C.M. Hot emission model for mobile sources: Application to the metropolitan region of the city of Santiago, Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002; 52: 167-174.
128. DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., PEZOA L.A., RIVEROS M.L. y FLORES A.A. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, 2000; 34: 1167-1179.
129. GIL L., ADONIS M., CÁCERES D. y MORENO G. Influence of Outdoor Pollution on Indoor Air-Quality - A Study in A Metropolitan-Area of Chile. *Revista Médica de Chile*, 1995; 123: 411-425.
130. GIL L., KING L. y ADONIS M. Trends of polycyclic aromatic hydrocarbon levels and mutagenicity in Santiago's inhalable airborne particles in the period 1992-1996. *Inhalation Toxicology*, 2000; 12: 1185-1204.
131. HORVATH H. y TRIER A. A Study of the Aerosol of Santiago, Chile .1. Light Extinction Coefficients. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 1993; 27: 371-384.
132. MANDALAKIS M. y STEPHANOU E.G. Polychlorinated biphenyls associated with fine particles (PM_{2.5}) in the urban environment of Chile: Concentration levels, and sampling volatilization losses. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002; 21: 2270-2275.
133. ORTIZ J.L., APABLAZA N., CAMPOS C., ZOLEZZI S. y PRÉNDEZ M. Tropospheric Aerosols Above the Thermal Inversion Layer of Santiago, Chile - Size Distribution of Elemental Concentrations. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 1993; 27: 397-399.
134. OSTRO B.D., ESKELAND G.S., SÁNCHEZ J.M. y FEYZIOGLU T. Air pollution and health effects: A study of medical visits among children in Santiago, Chile. *Environmental Health Perspectives*, 1999; 107: 69-73.
135. PÉREZ P., TRIER A. y REYES J. Prediction of PM_{2.5} concentrations several hours in advance using neural networks in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 2000; 34: 1189-1196.
136. TORO, RICHARD, Tesis de Químico Ambiental, Universidad de Chile, 2005.
137. PÉREZ P. y REYES J. Prediction of maximum of 24-h average of PM₁₀ concentrations 30 h in advance in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 2002; 36: 4555-4561.
138. PRÉNDEZ M.M., ORTIZ J.L. y ZOLEZZI S.R. Evolution of Lead Concentration in the Particulate Matter of Santiago, Chile, Since 1978. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1993; 24: 99-115.
139. PRÉNDEZ M.M., EGIDO M., TOMAS C., SECO J., CALVO A. y ROMERO H. Correlation Between Solar-Radiation and Total Suspended Particulate Matter in Santiago, Chile - Preliminary-Results. *Atmospheric Environment*, 1995; 29: 1543-1551.
140. QUINONES L. y GIL L. Induction of Rat Hepatic P4501A1 by Organic Extracts from Airborne Particulate Matter in Santiago, Chile. *Xenobiotica*, 1995; 25: 81-89.
141. ROJAS-BRACHO L., SUH H.H., OYOLA P. y KOUTRAKIS P. Measurements of children's exposures to particles and nitrogen dioxide in Santiago, Chile. *Science of the Total Environment*, 2002; 287: 249-264.
142. ROMERO H., IHL M., RIVERA A., ZALAZAR P. y AZÓCAR P. Rapid urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 1999; 33: 4039-4047.
143. ROMERO R., SIENRA R. y RICHTER P. Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago-Chile metropolitan urban area. *Atmospheric Environment*, 2002; 36: 2375-2381.

144. ROMOKROGER C.M. Elemental Analysis of Airborne-Particulates in Chile. *Environmental Pollution*, 1990; 68: 161-170.
145. SANHUEZA P., VARGAS C. y JIMÉNEZ, J. Daily mortality in Santiago and its relationship with air pollution. *Revista Médica de Chile*, 1999; 127: 235-242.
146. SIENRA M.D., PRÉNDEZ M.M. y ROMERO R. Methodology for the extraction, clean-up and quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 2002; 47: 311-324.
147. TRIER A. y SILVA C. Inhalable Urban Atmospheric Particulate Matter in A Semiarid Climate - the Case of Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 1987; 21: 977-983.
148. TRIER A. y HORVATH H. A Study of the Aerosol of Santiago, Chile .2. Mass Extinction Coefficients, Visibilities and Angstrom Exponents. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 1993; 27: 385-395.
149. TSAPAKIS M. *et al.* The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, 2002; 36: 3851-3863.
150. Inventario de emisiones de la Región Metropolitana. CONAMA-Región Metropolitana, Santiago Chile, 2002.
151. Universidad de Concepción (Septiembre 2003) INFORME DE AVANCE N° 2 Caracterización Físicoquímica del Material Particulado Inorgánico Fino en la Región Metropolitana. Ejecutor: Universidad de Concepción, Facultad de Farmacia Departamento de Análisis Instrumental http://www.conama.cl/rm/568/articles-28634_recurso_1.ppt. 2005.
152. ARTAXO P., CASTANHO A.D., YAMASOE M.A., MARTINS J.V. y LONGO K.M. Analysis of atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1999; 150: 312-321.
153. ROJAS C.M., ARTAXO P. y VANGRIEKEN R. Aerosols in Santiago, Chile - A Study Using Receptor Modeling with X-Ray-Fluorescence and Single-Particle Analysis. *Atmospheric Environment Part B-Urban Atmosphere*, 1990; 24: 227-241.
154. CENMA, Centro Nacional del Medio Ambiente, www.cenma.cl. 2005.
155. GONZÁLEZ-ROJAS C.H., MORALES R.G.E, MERINO TH. M y LLANO E. A. Local Meteorological Parameters in the Forecasting of Episodes of Atmospheric Contamination in the City of Santiago, Chile, in preparation, 2005.
156. PERALTA REYES C, Tesis de Químico Ambiental, Universidad de Chile, 2005.
157. ADONIS M.I., RIQUELME R.M., GIL L., RÍOS C., RODRÍGUEZ L. y RODRÍGUEZ E.M. PAHs and mutagenicity of inhalable and respirable diesel particulate matter in Santiago, Chile. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2003; 23: 495-514.
158. GIL L. *et al.* Occupational and environmental levels of mutagenic PAHs and respirable particulate matter associated with diesel exhaust in Santiago, Chile. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2003; 45: 984-992.
159. AVINO P., BROCCO D., CECINATO A., LEPORE L. y BALDUCCI C. Carbonaceous components in atmospheric aerosol: Measurement procedures and characterization. *Annali di Chimica*, 2002; 92: 333-341.
160. KAVOURAS I.G. y STEPHANOU E.G. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002; 107: art-4069.
161. MADER B.T. y PANKOW J.F. Study of the effects of particle-phase carbon on the gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds in the atmosphere using controlled field experiments. *Environmental Science & Technology*, 2002; 36: 5218-5228.

162. ZIELINSKA B. *et al.* Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science & Technology*, 2004; 38: 2557-2567.
163. GIL L. *et al.* Occupational and environmental levels of mutagenic PAHs and respirable particulate matter associated with diesel exhaust in Santiago, Chile. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2003; 45: 984-992.
164. OCHOA-ACUÑA H. y ROBERTS S.M. An estimation of cancer risks posed by exposure to particulate matter in air in Santiago, Chile. *Toxicological Sciences*, 2003; 72: 1909.
165. PERTUZE J., VALDIVIA G., BARROS M., ANAZCO J. y OLAETA I. Respiratory symptoms and cough reflex in populations exposed to different degrees of pollution. *Revista Médica de Chile*, 1997; 125: 1145-1155.
166. KAWANAKA Y., MATSUMOTO E., SAKAMOTO K., WANG N. y YUN S.J. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmospheric Environment*, 2004; 38: 2125-2132.
167. BELMAR M., MORATA D. y POLVE M. Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, 2005.
168. MORALES L. y HEVIA M. Elaboración de un modelo de pronóstico de la concentración máxima diaria del material particulado en Santiago de Chile. Departamento de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales Renovables, Universidad de Chile y Departamento de Física, Universidad Tecnológica Metropolitana, Comunicación personal (lmorales@uchile.cl). 2005.
169. DE LA VEGA V., FUENTES H., ORTIZ J. y PRÉNDEZ M. Mass Balance of Atmospheric Aerosols of Santiago, Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 1987; 32: 187-197.