



# Estudio del Impacto de las Concentraciones de Amoníaco en la Formación de Aerosoles Secundarios en la Región Metropolitana

---

## Informe Final

**CENTRO MARIO MOLINA CHILE**

**14/12/2011**

# INDICE DE CONTENIDOS

---

<b>RESUMEN EJECUTIVO</b> .....	<b>4</b>
<b>PRESENTACIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>6</b>
1.1 ANTECEDENTES .....	6
1.2 OBJETIVO DEL ESTUDIO .....	10
<b>2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS UTILIZADA</b> .....	<b>11</b>
<b>3 RESUMEN DE LOS RESULTADOS</b> .....	<b>12</b>
3.1 CONCENTRACIÓN DE MP .....	12
3.2 CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES INORGÁNICOS SECUNDARIOS .....	13
3.2.1 <i>Resultados continuos ACSM</i> .....	13
<b>4 CONCLUSIONES</b> .....	<b>20</b>
<b>INFORME FINAL</b> .....	<b>21</b>
<b>PRESENTACIÓN</b> .....	<b>22</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>23</b>
1.1 ANTECEDENTES .....	23
1.2 TRANSFORMACIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS COMPONENTES INORGÁNICOS SECUNDARIOS DEL MP.....	29
1.3 OBJETIVO GENERAL .....	32
<b>2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS UTILIZADA</b> .....	<b>33</b>
2.1 SITIOS DE MONITOREO .....	33
2.1.1 <i>Monitoreo discreto y Continuo</i> .....	33
2.2 EQUIPAMIENTO UTILIZADO.....	36
2.2.1 <i>Instrumental ACSM</i> .....	36
2.2.2 <i>Mediciones discretas con filtepack</i> .....	36
2.2.3 <i>Monitoreo pasivo</i> .....	37
<b>3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b> .....	<b>39</b>
3.1 CONCENTRACIÓN DE MP .....	39
3.2 CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES INORGÁNICOS SECUNDARIOS .....	45
3.2.1 <i>Resultados continuos ACSM</i> .....	45
3.2.2 <i>Resultados discretos Filterpack</i> .....	50
3.2.3 <i>Concentración de gases precursores (Tubos Pasivos)</i> .....	55
<b>4 CONCLUSIONES</b> .....	<b>58</b>
<b>5 TRABAJOS CITADOS</b> .....	<b>59</b>
<b>ANEXO I: DESCRIPCIÓN DEL INSTRUMENTAL</b> .....	<b>61</b>
FILTER PACK.....	61
AEROSOL CHEMICAL SPECTROMETER MONITOR (ACSM) .....	63
MUESTREADORES PASIVOS .....	67
<b>ANEXO II: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN</b> .....	<b>69</b>



---

## RESUMEN EJECUTIVO

---

## PRESENTACIÓN

---

Se entrega a continuación el Resumen Ejecutivo correspondiente al proyecto “Estudio del Impacto de las Concentraciones de Amoníaco en la Formación de Aerosoles Secundarios en la Región Metropolitana”, licitación demandada por el Ministerio del Medio Ambiente.

Este documento se entrega en formato digital e impreso. Anexado con la información digital, se entregan también las bases de datos utilizadas para la generación de este proyecto.

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

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

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

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 ANTECEDENTES

---

La entrada en vigencia de la norma primaria de calidad ambiental para material particulado fino respirable  $MP_{2,5}$  (D.S. N°12/2011) para el 1 de enero del año 2012, sienta las bases para el control de este contaminante atmosférico en la Región Metropolitana de Santiago, lo que busca beneficiar la calidad de vida de sus habitantes, en especial a los grupos vulnerables. Esto se debe a que existe suficiente evidencia científica que relaciona efectos adversos a la salud con niveles altos de concentración de  $MP_{2,5}$ . Aquellas partículas pertenecientes a la fracción fina pueden llegar a bronquios y alvéolos, donde se depositan por períodos prolongados, hasta ser fagocitadas por macrófagos alveolares, vía por la que llegan al torrente sanguíneo, pudiendo ser transportadas hacia los distintos órganos del cuerpo humano (Dockery, et al., 1994; Brook, et al., 2004).

La situación actual para la RM indica que la dictación de la norma de calidad de  $MP_{2,5}$  generará una condición de saturación, lo que dará paso a la elaboración de un plan de prevención y descontaminación para  $MP_{2,5}$ . Esta afirmación se basa en lo observado para el período 2007-2009, en donde se encuentra que las concentraciones anuales son entre 1,2 y 1,6 veces superiores a la norma anual, en tanto que el percentil 98 es 1,4 – 4,0 veces superiores (Figura 8). En la misma figura se encuentran los estándares EPA y recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

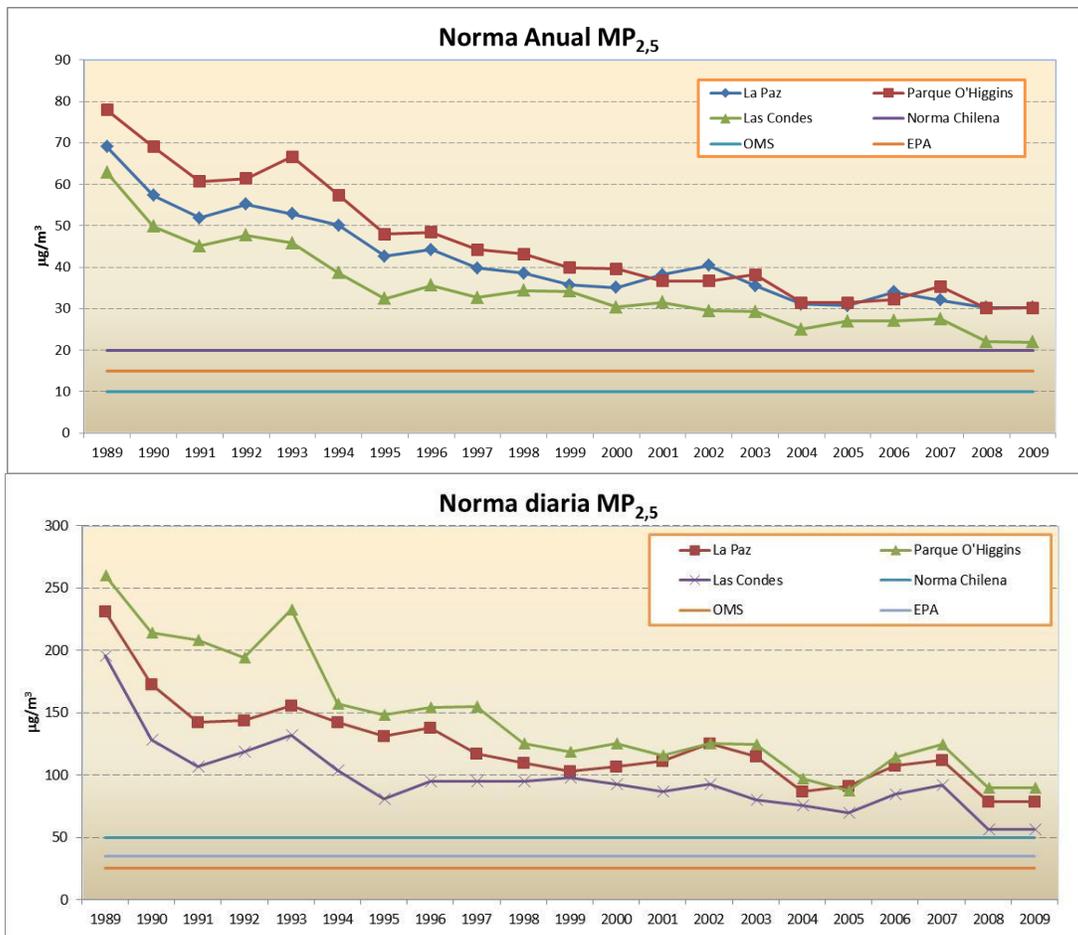


FIGURA 1: PROMEDIOS ANUALES Y PERCENTIL 98 DE CONCENTRACIÓN DE MP<sub>2,5</sub>.

FUENTE: ESTUDIO TENDENCIAS 2007-2009 DESARROLLADO POR CENTRO MARIO MOLINA A SOLICITUD DE CONAMA RM.

Con relación a la tendencia de MP<sub>2,5</sub> se encuentra un aumento en la concentración durante el período 2005-2007, lo que ha sido atribuido mayormente a los recortes de gas natural proveniente desde Argentina. Posteriormente, a contar del 2008 se observa un estancamiento de los niveles de concentración, indicando una necesidad de disponer de nuevos antecedentes que permitan la implementación de medidas de control y recuperación de calidad del aire más eficientes y eficaces, con relación a las que se disponen actualmente.

Es importante acentuar la importancia estudiar la composición química del MP<sub>2,5</sub>. La información hasta el momento disponible sobre la composición química de MP<sub>2,5</sub> en la RM está basada en campañas de monitoreo de corta duración, principalmente desarrolladas en época invernal. Un resumen se muestra en la

Tabla 5. En términos generales hasta el año 2005 se observaba una tendencia hacia el aumento de Carbono Orgánico (OC) y una disminución del Carbono Elemental (EC), y representan cerca de la mitad del MP<sub>2,5</sub>. En una segunda parte en importancia se encuentran los componentes inorgánicos (cloruro, nitrato, sulfato y amonio) que aportan cerca del 40% del MP<sub>2,5</sub>. No es posible identificar una tendencia clara.

TABLA 1. CONTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE DISTINTOS COMPONENTES DEL MP<sub>2,5</sub> MEDIDO EN LA RM DURANTE INVIERNO EN DIFERENTES SITIOS. FUENTE: “CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA, MONITOREO Y DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO FINO Y GRUESO EN LA REGIÓN METROPOLITANA”, INFORME PREPARADO POR LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE PARA CONAMA RM. 2005.

COMPONENTE (%)	P O'HIGGINS			PUDAHUEL			LAS CONDES
	2005	2003	2001	2005	2003	2001	2005
Cloruro (Cl)	3,4	2,0	0,5	4,1	3,3	3,5	2,0
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	16,0	14,9	18,8	12,5	14,9	18,5	17,1
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	6,8	5,5	7,8	6,7	5,4	8,9	6,6
Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	15,1	7,3	12,5	11,6	7,8	26,7	14,6
Carbono elemental (EC)	10,2	10,2	23,4	8,8	15,7	19,3	7,5
Carbono Orgánico (OC)	33,1	32,1	14,9	33,2	40,6	17,6	32,6
Otros	15,4	28,1	22,0	23,1	12,3	5,5	19,7
<b>MP<sub>2,5</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>57,5</b>	<b>71,3</b>	<b>57,6</b>	<b>67,0</b>	<b>64,3</b>	<b>55</b>	<b>40,7</b>

La naturaleza de la gran mayoría de estos compuestos (exceptuando el carbono elemental y polvo natural) es secundaria, es decir, se forman en la atmósfera a partir de la emisión de sus precursores. En contraste, los compuestos de origen primario, son aquellos emitidos a la atmósfera directamente desde un tipo de fuente específica (Richard, et al., 1994).

Las fuentes emisoras de amoníaco son de origen biogénico y antropogénico, tales como la descomposición de plantas, animales y materia orgánica en general; y resultado de actividades como la agricultura, ganadería (porcinos, aves, bovinos, equinos, caprinos, ovinos, etc.), fuentes fuera de ruta y emisiones vehiculares, respectivamente (Ferm, 1998) y (CONAMA RM, 2006). Adicionalmente, el amoníaco es generado por la industria de los fertilizantes, la quema de biomasa, los rellenos sanitarios y las plantas de tratamiento de aguas servidas (Clarisse, et al., 2009).

La literatura internacional indica que la actividad ganadera es la principal fuente emisora de amoníaco hacia la atmósfera. Este tipo de emisiones es difícil de controlar ya que esencialmente proviene de la excreción de los animales en forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, urea, y otras formas orgánicas nitrogenadas. La urea se transforma rápidamente en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que se encuentra en equilibrio acuoso con NH<sub>3</sub>, el cual es muy volátil. Así, las emisiones de NH<sub>3</sub> dependen no solo de la magnitud de la actividad ganadera, sino también de variables externas como la humedad, pH y temperatura (Ferm, 1998).

Se dispone de un inventario de emisiones de amoníaco para la RM (CONAMA RM, 2006). Se encuentra una distribución espacial mostrada en la Figura 2, con una concentración mayor en la zona sur poniente de la región, específicamente en las regiones de San Pedro y Melipilla.

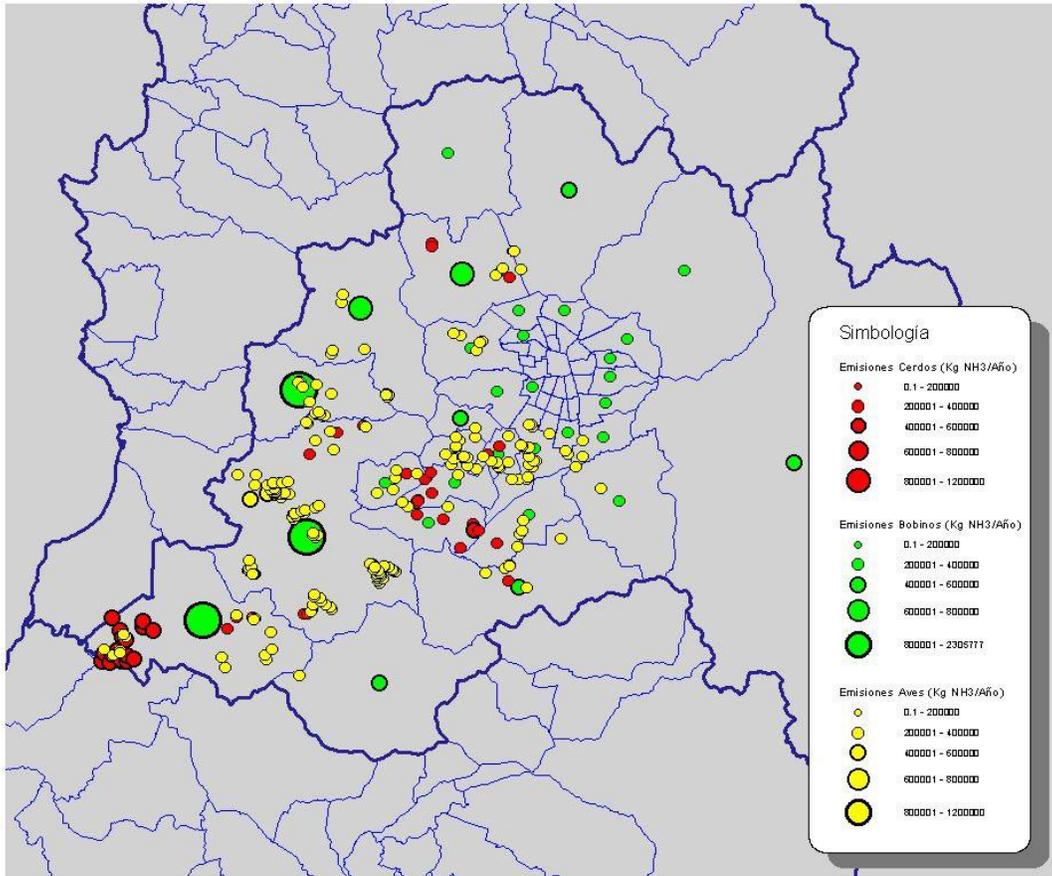


FIGURA 2: CONCENTRACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE AMONÍACO DESDE ACTIVIDADES GANADERAS. FUENTE: INFORME FINAL "EVALUACIÓN DE LAS EMISIONES DE AMONÍACO, ACTIVIDADES GANADERAS RM", ESTUDIO ELABORADO POR POCH AMBIENTAL PARA EL SERVICIO AGRÍCOLA GANADERO, 2006.

Como se mencionó anteriormente, entre los principales componentes que usualmente se estudian en el MP<sub>2.5</sub>, se encuentra el carbono orgánico (OC), el carbono elemental (EC) y los componentes inorgánicos (nitrato, sulfato y cloruro de amonio). Una significativa proporción del MP<sub>2.5</sub> es de naturaleza secundaria, y los procesos atmosféricos involucrados en la generación y transformación química llegan a ser extremadamente complejos. En la **Error! Reference source not found.** se entrega un esquema resumido relacionado con los principales procesos y fuentes emisoras que terminan modelando la composición química del MP atmosférico.

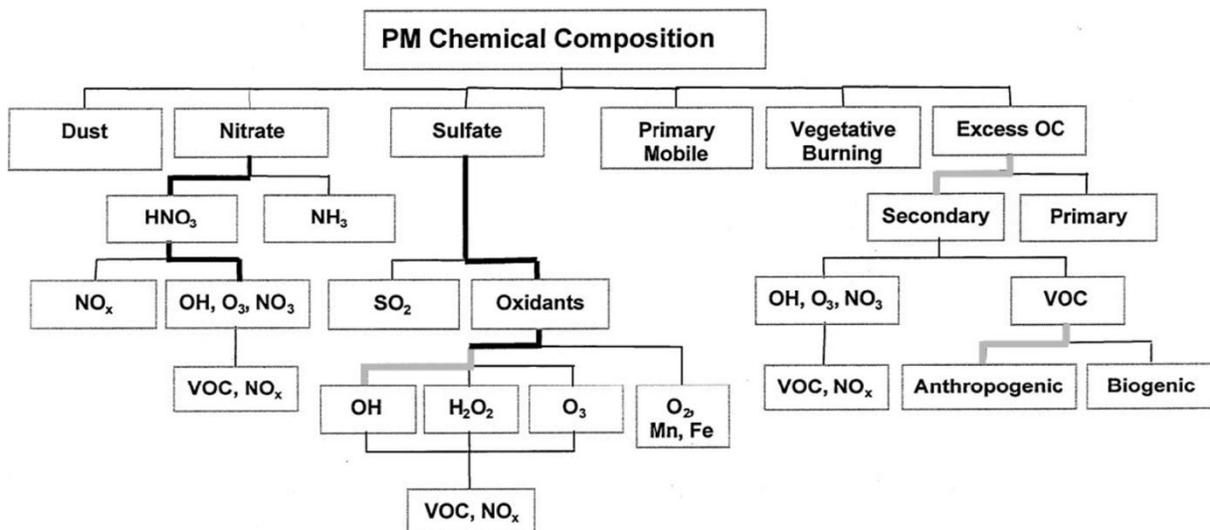


FIGURA 3: PRECURSORES DEL MP<sub>2.5</sub>.

En forma general se puede afirmar que en la atmósfera todos los contaminantes tienden a oxidarse, haciéndose más polares y por lo tanto más solubles en agua. Así los gases atmosféricos SO<sub>2</sub> y NO (principalmente emitidos por la industria y transporte vehicular) pueden ser oxidados hasta formar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, respectivamente. Éstos son neutralizados por el gas alcalino atmosférico NH<sub>3</sub>, lo que conduce a la formación de sales inorgánicas de nitrato y sulfato de amonio, es decir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

La velocidad de formación de este tipo de sales depende de la velocidad de formación de los sulfatos y los nitratos. El tiempo de vida media para la conversión de SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puede variar entre 40 y 200 horas. Estas partículas son removidas eficientemente de la atmósfera por deposición húmeda.

## 1.2 OBJETIVO DEL ESTUDIO

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

## 2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS UTILIZADA

---

USACH y Peñaflo (Figura 4) fueron dos sitios escogidos para la ejecución del estudio, los que han sido catalogados como de nivel Background Urbano y sitio Rural respectivamente. La categorización “Background” se utiliza nivel internacional, y se refiere a un sitio de monitoreo capaz de representar las “condiciones de fondo”. Un sitio que cumple con los criterios background permite evaluar la suma del impacto o el aporte sinérgico de las diferentes fuentes emisoras de un área determinada.

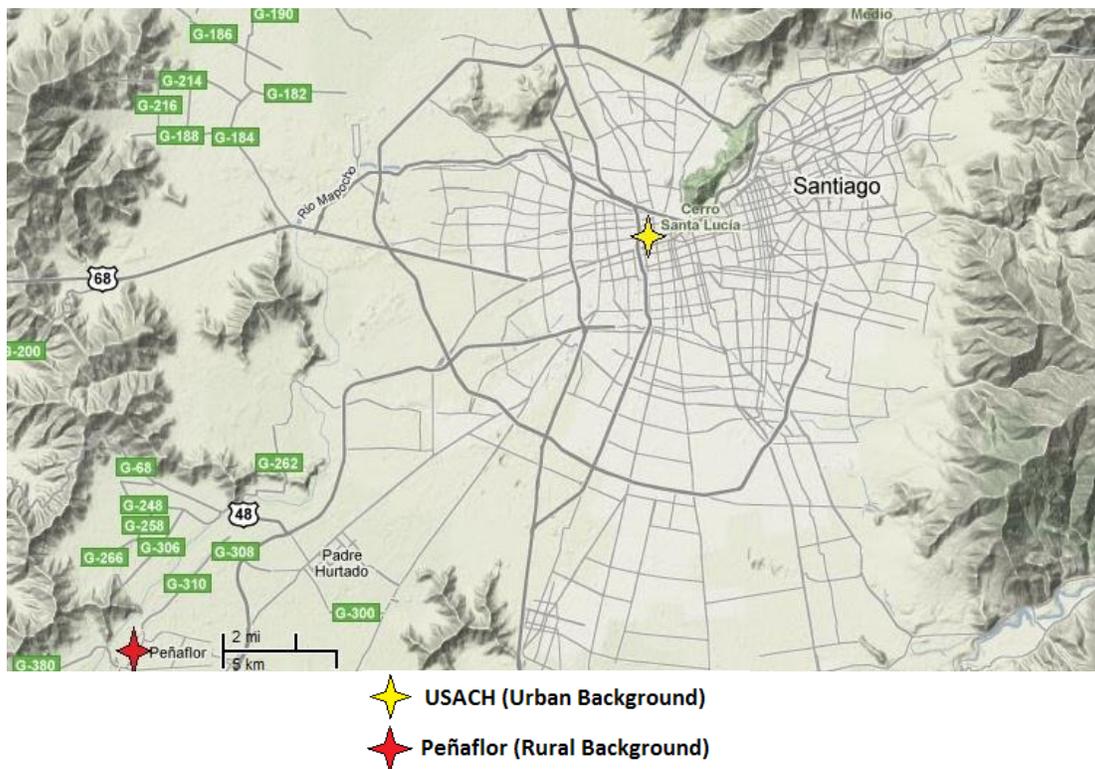


FIGURA 4: SITIOS DE MONITOREO.

La campaña de monitoreo implicó la ejecución de mediciones con equipamiento discreto, continuo y pasivo para la determinación de concentración de componentes inorgánicos del  $MP_{2.5}$ . Las mediciones se realizaron entre el 15 de agosto hasta el 30 de septiembre del presente año.

TABLA 2: EQUIPAMIENTO UTILIZADO.

EQUIPO	PARÁMETROS	PRINCIPIO
Filterpack	Gases NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> Particulado NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .	Colección de MP en filtros, para análisis químicos en el IVL
ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)	Particulado NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , y aerosoles orgánicos.	Análisis in-situ de MP ultrafino mediante espectrometría de masas.
Tubos pasivos	Gases NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> .	Muestreo por difusión. Análisis químicos en el IVL.

### 3 RESUMEN DE LOS RESULTADOS

#### 3.1 CONCENTRACIÓN DE MP

En la estación USACH durante la ejecución de la campaña se dispuso de monitoreo de concentración de 24 hrs de MP<sub>2,5</sub> utilizando filtros.

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

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

En la Tabla 3 se entrega un resumen estadístico para las concentraciones de MP de las estaciones de Pudahuel, Parque O'Higgins y Talagante. Para el MP<sub>10</sub> se observa un gradiente de concentración de Parque > Pudahuel > Talagante, con un rango promedio de 65.9-40.3 µg/m<sup>3</sup>. La situación para MP<sub>2,5</sub> indica mayor similitud entre Pudahuel (O) y Parque (N) (23.6 y 22.6 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente) y significativamente más alta que Talagante (T) (18.4 µg/m<sup>3</sup>).

TABLA 3: ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA DE LA CONCENTRACIÓN DE MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, PARA LAS ESTACIONES DE PARQUE O'HIGGINS, PUDAHUEL Y TALAGANTE. "N" INDICA NÚMERO DE DATOS Y "σ" INDICA DESVIACIÓN ESTÁNDAR.

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

Para remover el efecto meteorológico se analizó el perfil diario del cociente MP<sub>2,5</sub>/MP<sub>10</sub> en las tres estaciones anteriores. Mayores relaciones MP<sub>2,5</sub>/MP<sub>10</sub> se observan en la estación rural, alcanzando en algunas horas casi el 64%. Los valores en Parque y Pudahuel tienden a ser semejantes.

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

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES INORGÁNICOS SECUNDARIOS

### 3.2.1 RESULTADOS CONTINUOS ACSM

El instrumental ACSM entrega concentraciones on-line componentes inorgánicos no refractarios del MP. Está configurado para medir MP<sub>1.0</sub>. Es conveniente también mencionar que el instrumental ACSM posee una eficiencia de colección de partículas del 50% (CE=0.5), acorde con lo presentado en (Sun, et al., 2011). Estudios especializados recomiendan utilizar una CE de 50% para el monitoreo de aerosoles atmosféricos urbanos, como el caso de la RM.

Tanto en USACH como en Peñaflor se encuentra que el nitrato de amonio es el principal componente inorgánico del MP.

En la Figura 5, se encuentra que entre el 25 y el 26 de agosto se identificó un período con altas concentraciones en Parque O'Higgins. Este aumento está acompañado con incremento de la humedad y bajas temperaturas. Durante los mismos días se observan bajas concentraciones de componentes inorgánicos, sin embargo entre el 20 y el 22 de agosto se observan concentraciones significativamente altas de componentes inorgánicos, especialmente de nitrato de amonio. Además entre el 21 y el 22 de agosto también se puede identificar aumento de cloruro de amonio.

Un segundo período de altas concentraciones se identifica durante el día 12 de septiembre, el cual está acompañado por un descenso significativo de la humedad e

incremento de la temperatura. Dos días antes se puede identificar un incremento del sulfato de amonio.

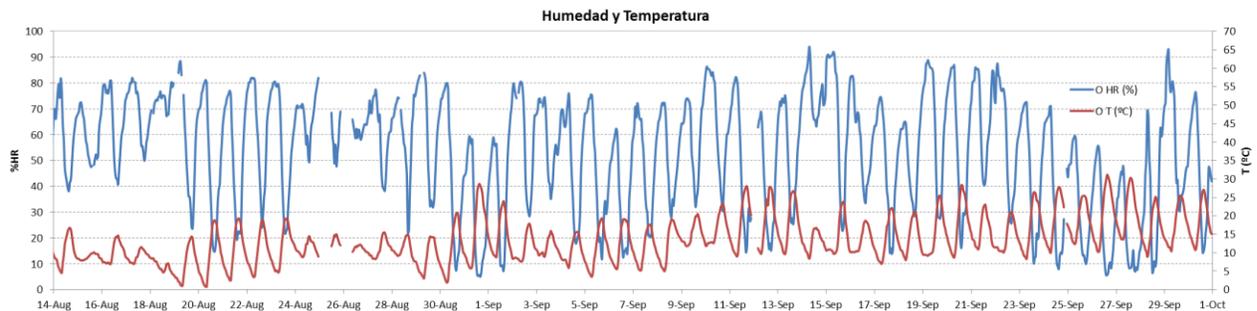
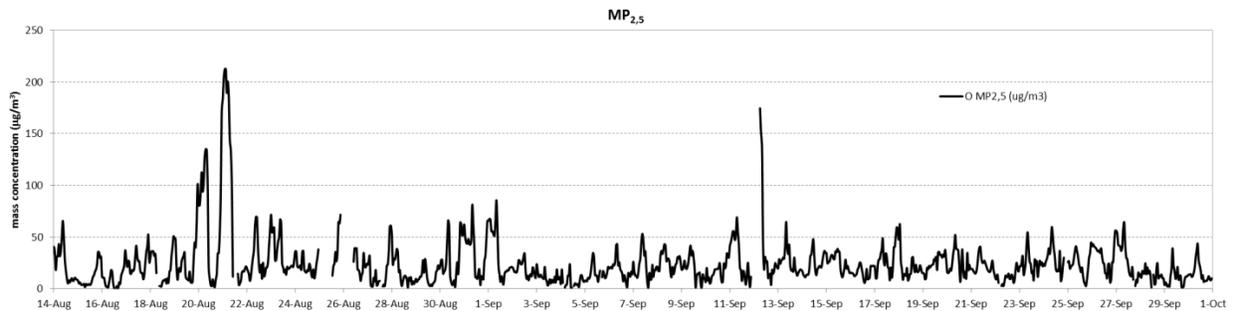
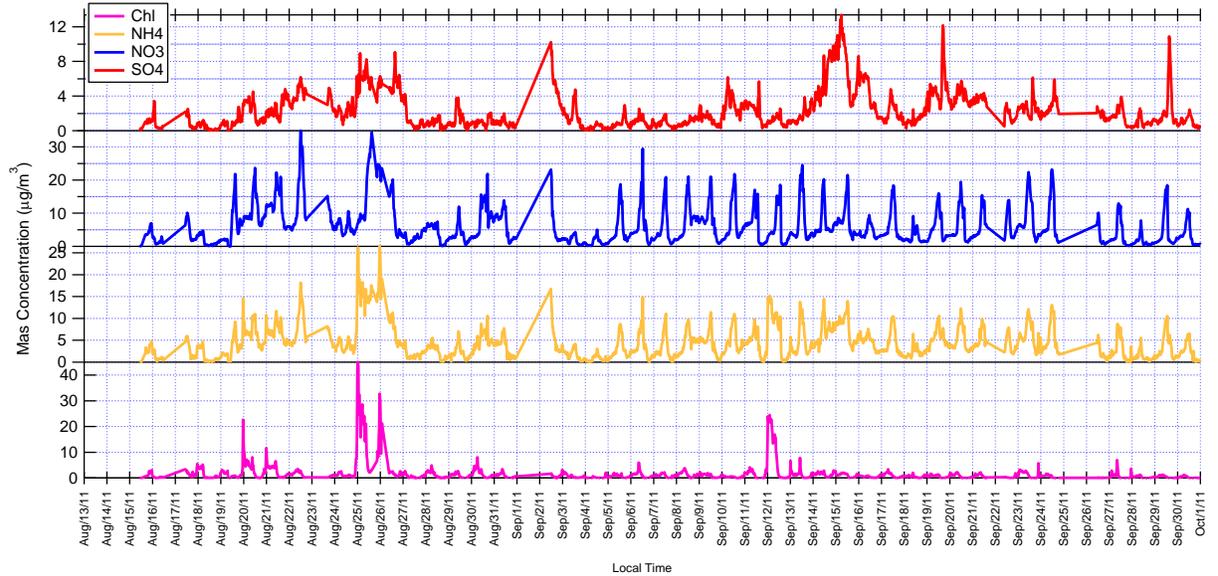
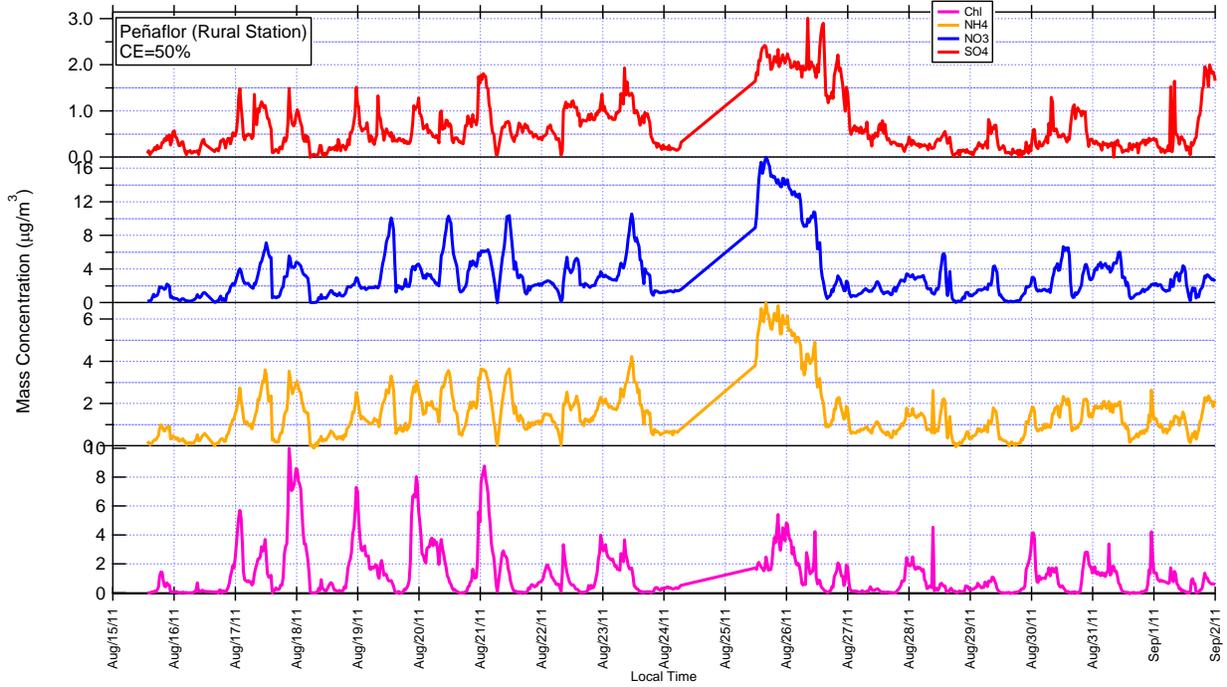


FIGURA 5: SERIE DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES INORGÁNICOS MEDIDOS EN LA ESTACIÓN DE USACH Y CONCENTRACIÓN HORARIA DE  $MP_{2.5}$ , TEMPERATURA Y HUMEDAD EN PARQUE O'HIGGINS.

En la Figura 6 se observa un período con altas concentraciones de nitrato de amonio el día 25 y 26 de agosto en Peñaflor. Concentraciones altas también se identifican para el  $MP_{2.5}$  medido en Talagante el cual está acompañado por un período de alta humedad y baja temperatura. Estas condiciones meteorológicas favorecen la formación de nitrato de amonio debido a que se reduce la velocidad de disociación de éste, tal como fue explicado anteriormente.



**MP<sub>2,5</sub> T**

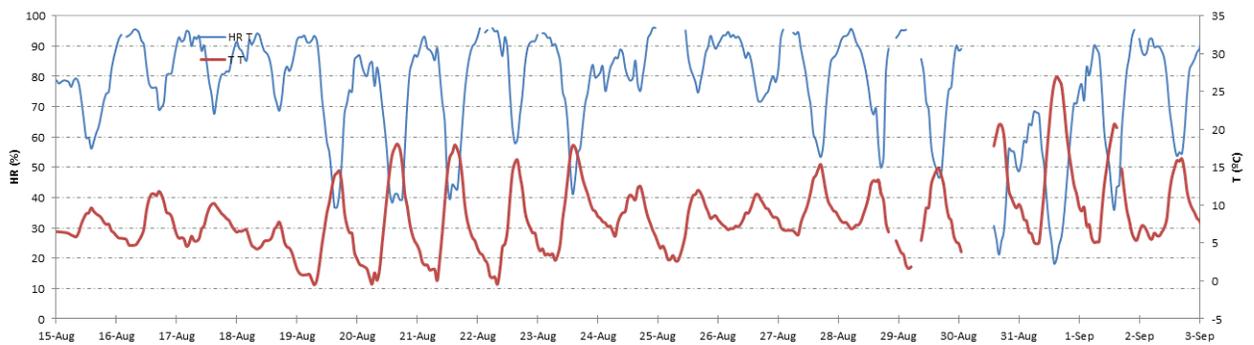
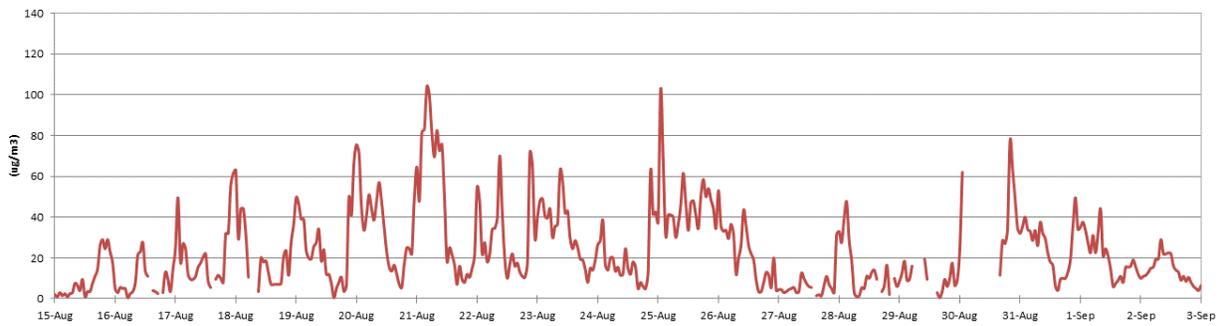


FIGURA 6: SERIE DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES INORGÁNICOS MEDIDOS EN LA ESTACIÓN DE PEÑAFLORES Y CONCENTRACIÓN HORARIA DE MP<sub>2,5</sub>, TEMPERATURA Y HUMEDAD EN TALAGANTE.

A continuación se analiza el perfil promedio diario de concentración de gases NO/NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> y de MP<sub>2,5</sub> para las estaciones de Pudahuel y Talagante.

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

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

La oxidación del NO a NO<sub>2</sub> da origen al perfil diario en Talagante y Pudahuel, mostrando un máximo en torno a las 10 hrs. No obstante un incremento de las concentraciones nocturnas especialmente en la estación Pudahuel, proveniente del cese de la producción del radical OH, debido a la falta de luz solar.

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

Lamentablemente no se disponen de datos de confiables SO<sub>2</sub> para ser consideradas dentro del análisis de perfiles de gases.

El perfil de concentración de SO<sub>4</sub> indica concentraciones aproximadamente dos veces mayores en USACH en comparación con Peñaflor. Existen altas concentraciones en torno a las 9AM-12PM indicando generación de sulfato a partir de la oxidación del SO<sub>2</sub> por el radical OH. Posteriormente se sigue un descenso de las concentraciones debido a que las mayores velocidades de viento durante la tarde facilitan la dispersión de las partículas. Sin embargo, es conveniente mencionar que el comportamiento de SO<sub>4</sub> presenta ciertos períodos (días) con eventos de alta generación, los cuales están caracterizados por alta humedad. Esto indica que durante estos días se forma sulfato a partir de la solubilización del gas.

El perfil de concentración de amonio y nitrato presentan comportamiento semejante, presentando altas concentraciones entre las 10 y 14 hrs respectivamente. Esto es consecuencia de la oxidación sucesiva del NO liberado por las emisiones vehiculares principalmente, pasando a NO<sub>2</sub>, y posteriormente a HNO<sub>3</sub>. El aumento de amonio a la misma hora obedece a la neutralización del ácido para la formación de la sal NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Posteriormente se percibe un descenso de las concentraciones producido por la evaporación de estas partículas debido al incremento de temperatura. Cabe mencionar que se identifican altas concentraciones de NH<sub>4</sub> en la estación de USACH, producido por leves aumentos de sulfato nocturno.

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

A continuación se entregan los resultados de los filtros medidos con instrumentos filterpack. Éstos fueron instalados en paralelo con el funcionamiento del ACSM lo que permite comparación directa entre los iones  $\text{NH}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^-$  obtenidos con ambas técnicas. Igualmente, es posible comparar con la concentración de  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$  medida por los muestreadores pasivos (ver sección siguiente).

Altos coeficientes de correlación se encuentran para el caso del nitrato y amonio, debido a que ambos equipos fueron calibrados con solución de nitrato de amonio. El sulfato muestra mejor correlación en USACH en comparación con Peñaflor, debido a las bajas concentraciones en el sector rural.

En la Figura 7 se entregan los resultados promedios de concentración para cada sitio. En general se encuentran que las concentraciones promedios de iones están dentro del mismo orden de magnitud que las medidas por el ACSM. De igual forma, las concentraciones de tubos pasivos también se encuentran dentro del mismo orden de magnitud de las mediciones con filterpack. Esto indica una gran similitud entre los resultados de las mediciones en tiempo real (AMS) y los resultados del análisis químico de los filtros (IC).

En análisis indica que las concentraciones promedios de  $\text{NH}_4$  y  $\text{NH}_3$  medidas en Peñaflor son entre un 16 y un 22 % mayores que las medidas en USACH, mientras que tendencia opuesta es encontrada para el  $\text{SO}_4^-$  y el  $\text{NO}_3^-$  en esta última estación, donde se observa mayores concentraciones de sulfato y nitrato (32% y 10 % respectivamente). Mayores diferencias entre ambos sitios se observan en los gases, especialmente en el caso del  $\text{SO}_2$ , en donde se encuentran concentraciones 4.35 veces más altas en USACH en comparación con Peñaflor.

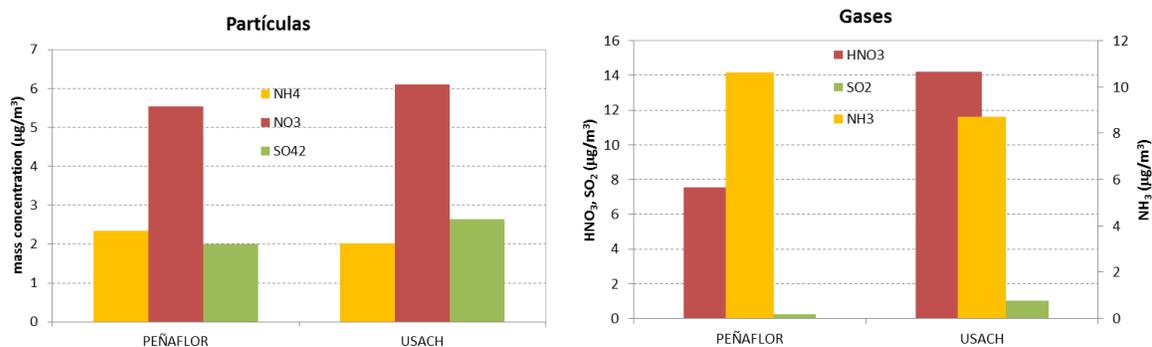


Figura 7: Concentraciones de iones medidas por el instrumento filterpack.

Tomando en consideración la estequiometría de reacción de la formación de nitrato y sulfato de amonio, se calculó la cantidad de amonio que debería estar acompañando tanto a la suma de nitrato+sulfato. Este valor corresponde al amonio predicho, el cual se compara con la cantidad de amonio medido. Es posible observar que en USACH el amonio medido es equivalente al predicho, indicando que casi todo el  $\text{NH}_4^+$  medido del sector urbano se encuentra principalmente neutralizado por nitrato y sulfato. Una situación levemente diferente se encuentra en Peñaflor, donde existe proporción significativa amonio que se no se encuentra neutralizado por nitrato y sulfato y que se presenta como cloruro de amonio, cloro que se genera durante la quema de leña.

La relación gas/partícula de cada componente depende considerablemente de la temperatura y humedad relativa. Los datos meteorológicos se tomaron desde la estación Talagante (para Peñaflores) y Pudahuel (para USACH). Tanto la relación  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$  como la relación  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3$  se ven afectados significativamente por la meteorología. A mayor temperatura (menor humedad) se constata la predominancia de la fase gaseosa, esto es  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$ , y a menor temperatura (o mayor humedad) se observa mayor predominancia de la fase particulada.

En la Tabla 4 se entregan las concentraciones integradas semanales para cada sitio medidas por los muestreadores pasivos. Cabe mencionar que en USACH y Peñaflores se encuentran valores dentro de los mismos órdenes de magnitud que los medidos por los instrumentos filterpack. Las concentraciones de  $\text{SO}_2$  variaron entre  $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Lo Barnechea) a  $1.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Santa Rosa) con un promedio de 1.12. Los niveles de  $\text{NH}_3$  variaron entre  $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Lo Barnechea) y  $21.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Huechuraba), con un promedio de  $14.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Finalmente el  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_2$  presentan similar distribución, con mayores concentraciones en Las Condes y menores en Peñaflores, variando  $99.3\text{-}35.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para  $\text{NO}$  y  $58\text{-}14.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para  $\text{NO}_2$ .

TABLA 4: CONCENTRACIONES DE GASES PRECURSORES DE MUESTRADORES PASIVOS. TSP INDICA CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA ESTÁNDAR.

UBICACIÓN	$\text{SO}_2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ STP	$\text{NH}_3$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ STP	$\text{NO}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ STP	$\text{NO}_2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ STP
Las Condes	0.79	13.7	99.3	58.0
Santiago	1.45	12.6	65.6	55.7
Quilicura	0.85	15.4	89.3	51.3
USACH	1.43	12.5	93.0	50.0
La Florida	0.87	13.7	75.6	38.8
Pudahuel	<0.7	16.5	69.3	38.2
La Farfana	0.86	14.1	71.9	35.0
Ciudad Satelite	1.16	14.0	70.3	34.9
Peñaflores	0.81	13.7	35.2	14.9
Huechuraba	1.38	21.5		
El Bosque	1.61	19.2		
Sta. Rosa	1.96	19.1		
La Granja	1.22	15.2		
Cerrillos	1.02	14.4		
Peñalolen	1.04	10.7		
Lo Barnechea	<0.7	7.5		
<b>PROMEDIO</b>	<b>1.12</b>	<b>14.61</b>	<b>74.39</b>	<b>41.87</b>

En resumen se indica que las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$  presentan una distribución espacial semejante, con mayores niveles hacia el sur y norte de la RM, mientras que la distribución de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  indica mayores concentraciones hacia el sector alto (oriente) de la RM.



## 4 CONCLUSIONES

---

- Se ha constatado que parte de la variación diaria de concentración de  $MP_{2,5}$  se debe a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato y cloruro de amonio). Los aerosoles inorgánicos medidos en esta campaña alcanzaron un 32% del  $MP_{2,5}$  en el sector rural y un 39% el sector urbano.
- Para el período considerado se encuentra que el nitrato de amonio es formado principalmente durante el día, producido por la oxidación sucesiva de los  $NO_x$ . Esto es corroborado al comparar los perfiles diurnos de los gases precursores.
- El sulfato de amonio se caracteriza por presentar “eventos” de alta concentración de duración de 1 a 2 días. Estos están relacionados con períodos de alta humedad y baja temperatura indicando formación en fase líquida.
- El cloruro de amonio es formado principalmente durante la noche producto del uso de leña y que durante el día se evapora con facilidad.
- El nitrato y sulfato son mayores en USACH indicando predominancia de emisiones vehiculares e industriales.
- El perfil diurno del nitrato de amonio presenta similitud con el perfil diurno del cociente entre  $MP_{2,5}/MP_{10}$ , indicando relación directa con la dinámica diaria de formación componentes secundarios del MP y fuentes emisoras.
- La distribución espacial de gases precursores indica que existe predominancia de  $NO/NO_x$  hacia el sector oriente de la RM, mientras que el  $SO_2$  y  $NH_3$  presentan mayores concentraciones en el sector norte y sur de la RM.
- Las mediciones en paralelo con muestreadores pasivos, continuos y discretos entregan concentraciones del mismo orden de magnitud, indicando una buena representatividad de las mediciones realizadas en este estudio.
- La participación del  $NH_3$  en la formación del  $MP_{2,5}$  en la RM es significativa, alcanzando entre un 5 a 10% en promedio.

---

# INFORME FINAL

---

## PRESENTACIÓN

---

Se entrega a continuación el informe final correspondiente al proyecto “Estudio del Impacto de las Concentraciones de Amoníaco en la Formación de Aerosoles Secundarios en la Región Metropolitana”, licitación demandada por el Ministerio del Medio Ambiente.

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

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

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

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 ANTECEDENTES

---

La entrada en vigencia de la norma primaria de calidad ambiental para material particulado fino respirable  $MP_{2,5}$  (D.S. N°12/2011) para el 1 de enero del año 2012, sienta las bases para el control de este contaminante atmosférico en la Región Metropolitana de Santiago, lo que busca beneficiar la calidad de vida de sus habitantes, en especial a los grupos vulnerables. Esto se debe a que existe suficiente evidencia científica que relaciona efectos adversos a la salud con niveles altos de concentración de  $MP_{2,5}$ . Aquellas partículas pertenecientes a la fracción fina pueden llegar a bronquios y alvéolos, donde se depositan por períodos prolongados, hasta ser fagocitadas por macrófagos alveolares, vía por la que llegan al torrente sanguíneo, pudiendo ser transportadas hacia los distintos órganos del cuerpo humano (Dockery, et al., 1994; Brook, et al., 2004).

La situación actual para la RM indica que la dictación de la norma de calidad de  $MP_{2,5}$  generará una condición de saturación, lo que dará paso a la elaboración de un plan de prevención y descontaminación para  $MP_{2,5}$ . Esta afirmación se basa en lo observado para el período 2007-2009, en donde se encuentra que las concentraciones anuales son entre 1,2 y 1,6 veces superiores a la norma anual, en tanto que el percentil 98 es 1,4 – 4,0 veces superiores (Figura 8). En la misma figura se encuentran los estándares EPA y recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

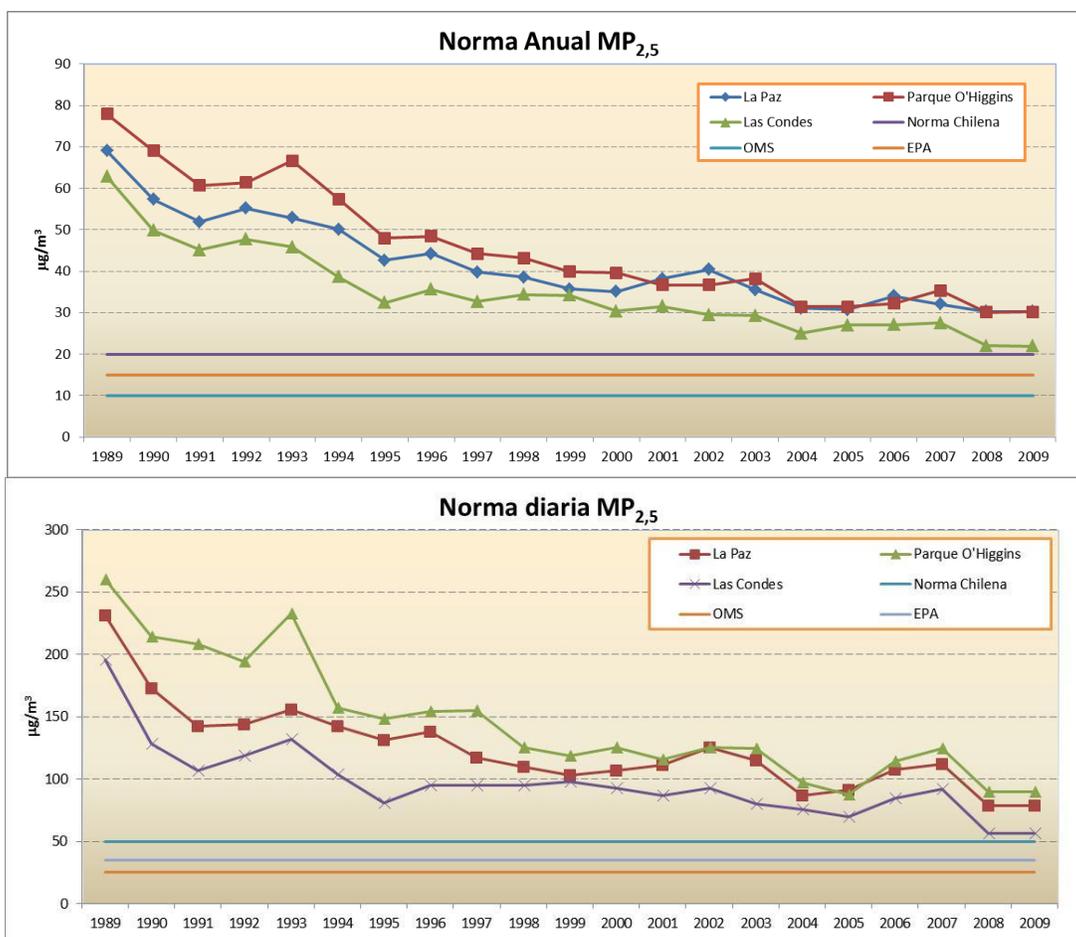


FIGURA 8: PROMEDIOS ANUALES Y PERCENTIL 98 DE CONCENTRACIÓN DE MP<sub>2,5</sub>.

FUENTE: ESTUDIO TENDENCIAS 2007-2009 DESARROLLADO POR CENTRO MARIO MOLINA A SOLICITUD DE CONAMA RM.

Con relación a la tendencia de MP<sub>2,5</sub> se encuentra un aumento en la concentración durante el período 2005-2007, lo que ha sido atribuido mayormente a los recortes de gas natural proveniente desde Argentina (Figura 9). Posteriormente, a contar del 2008 se observa un estancamiento de los niveles de concentración, indicando una necesidad de disponer de nuevos antecedentes que permitan la implementación de medidas de control y recuperación de calidad del aire más eficientes y eficaces, con relación a las que se disponen actualmente.

El camino más directo es la ejecución de estudios científico-técnicos que permitan discernir con el mayor detalle posible la composición química del MP<sub>2,5</sub>. Solo el conocimiento actualizado de los componentes más importantes de las partículas finas del RM permitirá identificar los precursores y principales fuentes responsables.

**Restricciones de Gas desde Argentina  
(en % respecto de requerimientos normales)**

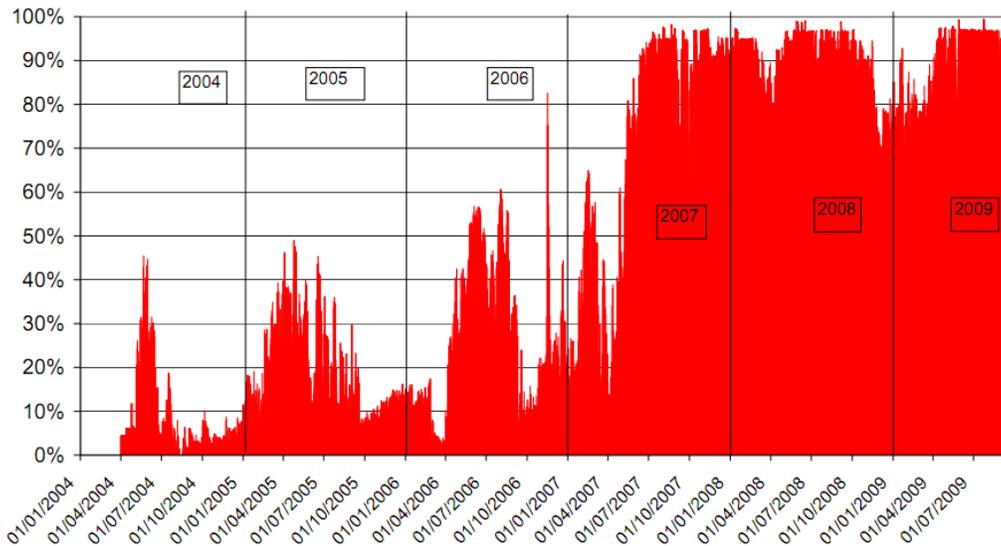


FIGURA 9: RESTRICCIONES DEL GAS NATURAL DESDE ARGENTINA.

FUENTE CNE, 2009.

Es importante acentuar la importancia estudiar la composición química del  $MP_{2.5}$ . Un buen ejemplo lo constituye la experiencia internacional de países con “historia ambiental”. En USA es posible identificar tres tipos o niveles de redes aplicadas a escala regional.

- I. Monitoreo de 24 hrs de concentración de  $MP_{2.5}$  (Federal Reference Method), cuyo objetivo es estimar el nivel de exposición de la población.
- II. El USEPA National  $PM_{2.5}$  chemical Speciation Trends Network (STN) y el Interagency Monitoring of Protected Visual Environments Network (IMPROVE). Estas redes proveen información sobre la composición química de las muestras de 24 hrs para apoyo a los programas de calidad del aire.
- III. USEPA's PM Supersites Program. Son utilizados para el diseño de métodos avanzados de monitoreo, que potencialmente pueden ser introducidos en los otros niveles de redes.

En la RM se encuentra como principal instrumento evaluador de la calidad del aire a la Red MACAM, en donde se monitorea permanentemente contaminantes criterios definidos por normas de calidad. Sin embargo, el objetivo de esta red es la evaluación de la exposición de la población a la contaminación, y alcanza solo el primer nivel mostrado en la experiencia de EPA. Además, ya se ha mencionado que existe una sobrepoblación de estaciones monitoras del mismo tipo en la RM (CONAMA RM, 2007), es decir la información que generan ciertas estaciones monitoras puede ser reproducida por otra (s) cercana (s).

Visto lo anterior, y de cara a los desafíos que impondrá la entrada en vigencia de la norma de  $MP_{2.5}$ , será vital que la autoridad ambiental de siguiente paso referente al desarrollo de programas de monitoreo permanentes enfocados en su composición química.

La información hasta el momento disponible sobre la composición química de MP<sub>2,5</sub> en la RM está basada en campañas de monitoreo de corta duración, principalmente desarrolladas en época invernal. Un resumen se muestra en la

Tabla 5. En términos generales hasta el año 2005 se observaba una tendencia hacia el aumento de Carbono Orgánico (OC) y una disminución del Carbono Elemental (EC), y representan cerca de la mitad del MP<sub>2,5</sub>. En una segunda parte en importancia se encuentran los componentes inorgánicos (cloruro, nitrato, sulfato y amonio) que aportan cerca del 40% del MP<sub>2,5</sub>. No es posible identificar una tendencia clara.

TABLA 5. CONTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE DISTINTOS COMPONENTES DEL MP<sub>2,5</sub> MEDIDO EN LA RM DURANTE INVIERNO EN DIFERENTES SITIOS. FUENTE: "CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA, MONITOREO Y DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO FINO Y GRUESO EN LA REGIÓN METROPOLITANA", INFORME PREPARADO POR LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE PARA CONAMA RM. 2005.

COMPONENTE (%)	P O'HIGGINS			PUDAHUEL			LAS CONDES
	2005	2003	2001	2005	2003	2001	2005
Cloruro (Cl)	3,4	2,0	0,5	4,1	3,3	3,5	2,0
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	16,0	14,9	18,8	12,5	14,9	18,5	17,1
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	6,8	5,5	7,8	6,7	5,4	8,9	6,6
Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	15,1	7,3	12,5	11,6	7,8	26,7	14,6
Carbono elemental (EC)	10,2	10,2	23,4	8,8	15,7	19,3	7,5
Carbono Orgánico (OC)	33,1	32,1	14,9	33,2	40,6	17,6	32,6
Otros	15,4	28,1	22,0	23,1	12,3	5,5	19,7
<b>MP<sub>2,5</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>57,5</b>	<b>71,3</b>	<b>57,6</b>	<b>67,0</b>	<b>64,3</b>	<b>55</b>	<b>40,7</b>

La naturaleza de la gran mayoría de estos compuestos (exceptuando el carbono elemental y polvo natural) es secundaria, es decir, se forman en la atmósfera a partir de la emisión de sus precursores. En contraste, los compuestos de origen primario, son aquellos emitidos a la atmósfera directamente desde un tipo de fuente específica (Richard, et al., 1994).

Entre los principales componentes del MP<sub>2,5</sub> que se encuentran en la atmósfera se identifican a hollín (carbono elemental); y gases precursores, como los óxidos de azufre (SOx), óxidos de nitrógeno (NOx), compuestos orgánicos volátiles (COVs), y amoníaco (NH<sub>3</sub>), y son emitidos por fuentes como el transporte vehicular, la combustión incompleta de biomasa y petróleo, la actividad ganadera, y la diversas actividades industriales (Richard, et al., 1994).

Recientemente se ha logrado diferenciar entre las principales fuentes emisoras de aerosol de carbono (OC y EC) medido en la RM. En base a mediciones de radiocarbono (<sup>14</sup>C) se ha logrado identificar responsabilidad relativa de las principales fuentes fósiles y biomasa. Por definición se considera que la determinación de <sup>14</sup>C en muestras atmosféricas permite la diferenciación directa entre carbono moderno (biomasa) y carbono fósil. Para esto se asume un modelo simple basado solo en dos tipos de fuentes emisoras: modelo fósil-biomasa (o también conocido como modelo fósil-no fósil). Los resultados encontrados son expresados en la Figura 10, observándose diferencias significativas en Peñaflor (sitio rural) y USACH (sitio urbano). En

los sectores rurales, parte importante es de origen nuevo (quema de biomasa o leña). En el sector urbano el transporte influencia mayormente el alto porcentaje de carbono fósil.

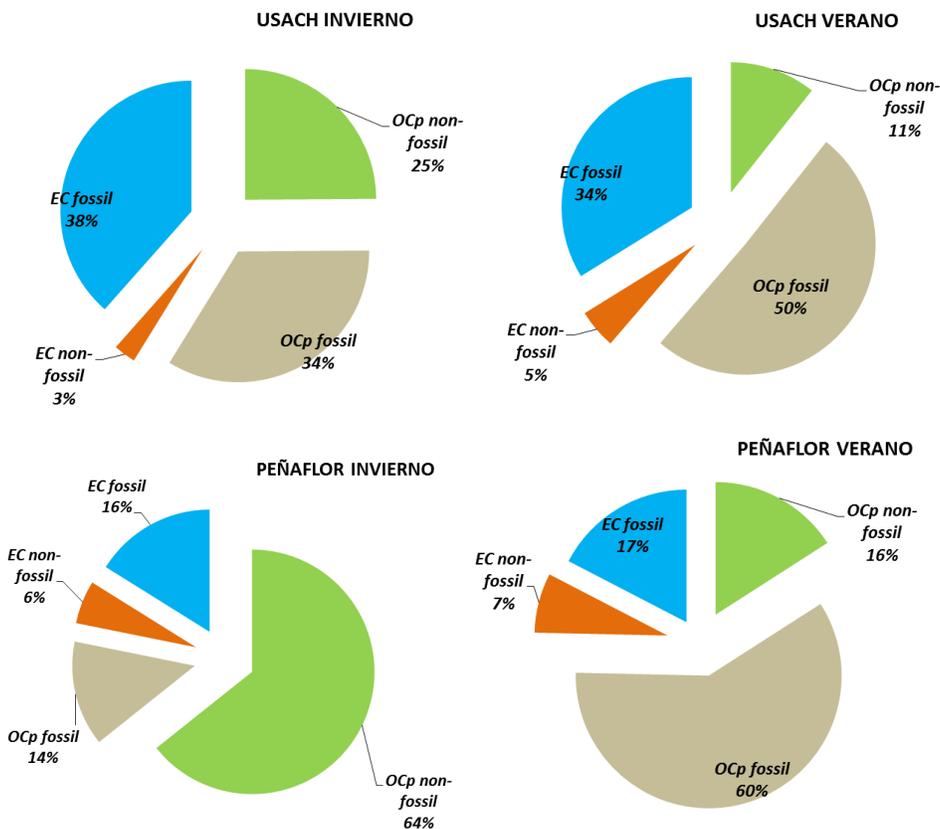


FIGURA 10: DIFERENCIACIÓN ENTRE CARBONO NUEVO Y CARBONO FOSIL RM (2010).

Una naturaleza netamente secundaria la compone la fracción inorgánica del  $MP_{2,5}$ , el que presenta como su principal base atmosférica al amonio (17% del  $MP_{2,5}$ , Figura 11). Es formado a partir de la protonación del amoníaco atmosférico, único gas alcalino que se encuentra en la atmósfera en cantidades significativas.

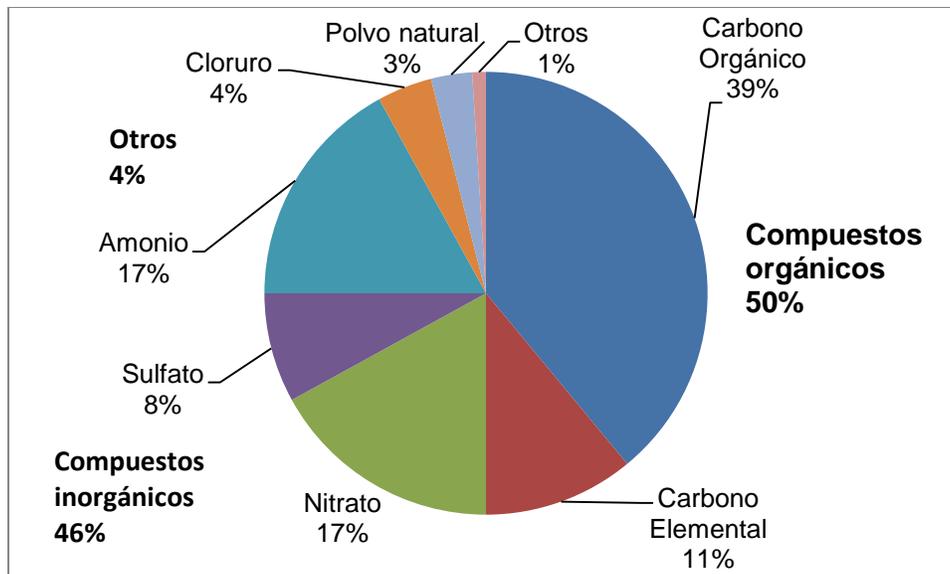


FIGURA 11: COMPOSICIÓN DEL MP<sub>2,5</sub> EN LA REGIÓN METROPOLITANA. FUENTE: PPDA VERSIÓN 2009.

Las fuentes emisoras de amoníaco son de origen biogénico y antropogénico, tales como la descomposición de plantas, animales y materia orgánica en general; y resultado de actividades como la agricultura, ganadería (porcinos, aves, bovinos, equinos, caprinos, ovinos, etc.), fuentes fuera de ruta y emisiones vehiculares, respectivamente (Ferm, 1998) y (CONAMA RM, 2006). Adicionalmente, el amoníaco es generado por la industria de los fertilizantes, la quema de biomasa, los rellenos sanitarios y las plantas de tratamiento de aguas servidas (Clarisse, et al., 2009).

La literatura internacional indica que la actividad ganadera es la principal fuente emisora de amoníaco hacia la atmósfera. Este tipo de emisiones es difícil de controlar ya que esencialmente proviene de la excreción de los animales en forma de  $\text{NH}_4^+$ , urea, y otras formas orgánicas nitrogenadas. La urea se transforma rápidamente en  $\text{NH}_4^+$ , que se encuentra en equilibrio acuoso con  $\text{NH}_3$ , el cual es muy volátil. Así, las emisiones de  $\text{NH}_3$  dependen no solo de la magnitud de la actividad ganadera, sino también de variables externas como la humedad, pH y temperatura (Ferm, 1998).

Se dispone de un inventario de emisiones de amoníaco para la RM (CONAMA RM, 2006). Se encuentra una distribución espacial mostrada en la Figura 12, con una concentración mayor en la zona sur poniente de la región, específicamente en las regiones de San Pedro y Melipilla.

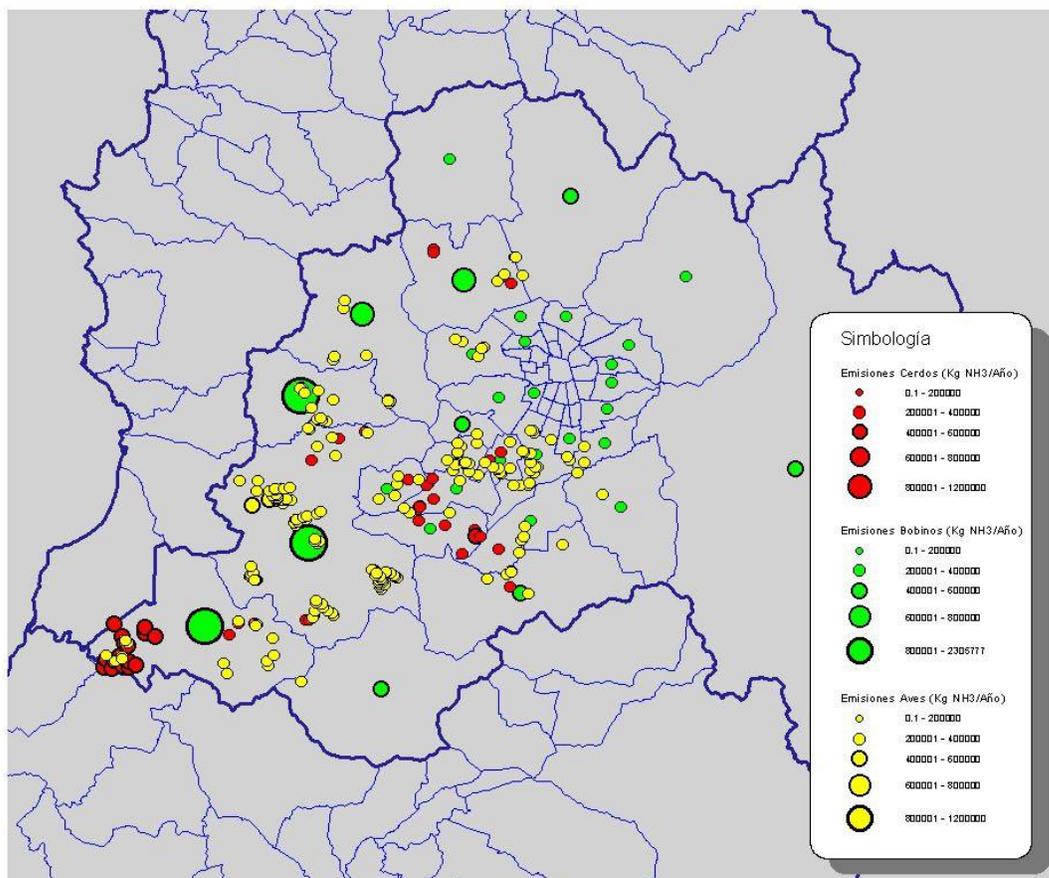


FIGURA 12: CONCENTRACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE AMONÍACO DESDE ACTIVIDADES GANADERAS. FUENTE: INFORME FINAL "EVALUACIÓN DE LAS EMISIONES DE AMONÍACO, ACTIVIDADES GANADERAS RM", ESTUDIO ELABORADO POR POCH AMBIENTAL PARA EL SERVICIO AGRÍCOLA GANADERO, 2006.

## 1.2 TRANSFORMACIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS COMPONENTES INORGÁNICOS SECUNDARIOS DEL MP

En forma general se puede afirmar que en la atmósfera todos los contaminantes tienden a oxidarse, haciéndose más polares y por lo tanto más solubles en agua. Así los gases atmosféricos SO<sub>2</sub> y NO (principalmente emitidos por la industria y transporte vehicular) pueden ser oxidados hasta formar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, respectivamente. Éstos son neutralizados por el gas alcalino atmosférico NH<sub>3</sub>, lo que conduce a la formación de sales inorgánicas de nitrato y sulfato de amonio, es decir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

La velocidad de formación de este tipo de sales depende de la velocidad de formación de los sulfatos y los nitratos. El tiempo de vida media para la conversión de SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

puede variar entre 40 y 200 horas. Estas partículas son removidas eficientemente de la atmósfera por deposición húmeda.

A continuación entrega en forma resumida reacciones generales que se observan en atmosferas urbanas.

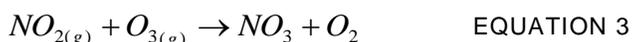
El nitrato de amonio es formado a partir de la reacción entre el amoniaco atmosférico y el ácido nítrico, de acuerdo con la siguiente reacción.



El amoniaco atmosférico es emitido directamente a la atmósfera a partir de las fuentes emisoras (industriales, actividades ganaderas, etc). El ácido nítrico es formado por una cadena de reacciones fotoquímicas que involucran la participación del radical OH (uno de los agentes oxidantes más importantes atmosféricos).

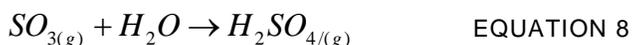
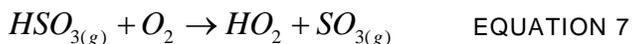


Durante la noche esta reacción se ve desfavorecida debido a que no existe producción del radical OH. Sin embargo existe producción nocturna de ácido nítrico a partir de la reacción de oxidación del NO<sub>2</sub> por O<sub>3</sub> y consecutiva formación de pentóxido de dinitrógeno.



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

La producción secundaria de sulfato involucra la oxidación del SO<sub>2</sub> en fase gas o acuosa. En la fase gas es oxidado también por el radical OH, acorde como sigue:



El ácido sulfúrico formado tiene una baja presión de vapor y rápidamente condensa en partículas preexistentes o forma partículas nuevas. Un segundo mecanismo de formación de sulfatos es a partir de la solubilización del SO<sub>2</sub>, para formar ácido sulfúrico y posteriormente

bisulfito. Éste último forma sulfato en fase acuosa en donde comprende la reacción con radicales hidroxilos y catalizadas por sales metálicas (Fe y Mg).

El amonio es el gas alcalino de mayor abundancia en la atmósfera, y toma un papel clave en la neutralización de los gases ácidos atmosféricos (SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub>).

Se ha postulado que el amonio es neutralizado en primer lugar por el ácido sulfúrico para formar sulfato de amonio o bisulfato de amonio. Parte del exceso del NH<sub>3</sub> puede reaccionar con el ácido nítrico para formar NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y con ácido clorhídrico para formar NH<sub>4</sub>Cl (McMurry, et al., 1983).

Sin embargo, el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y el NH<sub>4</sub>Cl son termodinámicamente inestables en condiciones atmosféricas, presentando un equilibrio reversible entre la fase gaseosa y sólida/acuosa.



De los componentes inorgánicos anteriores, el NH<sub>4</sub>Cl es el más volátil, por lo tanto a una misma concentración de amoniaco en la atmósfera, el HCl puede ser 1.5-2 veces más alta que el HNO<sub>3</sub> (Pio, et al., 1987). No obstante, se ha documentado que en algunas atmósferas urbanas más del 50% del nitrato y del cloruro se encuentran en la fase sólida (Cheng, et al., 2010).

Ahora bien, las constantes de equilibrio de ambas reacciones ( $K_{NH_4NO_3}$  y  $K_{NH_4Cl}$ ) se incrementan con la temperatura pero decrecen con la humedad relativa. Por lo tanto, la conversión partícula a gas del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl se ve favorecida a altas temperaturas y baja humedad relativa.

Por lo tanto entre los factores ambientales más importantes que influyen la composición química del MP<sub>2,5</sub>, se encuentra la humedad. Por ejemplo, el nitrato de amonio está relacionado con la temperatura, debido a que la constante de disociación de la reacción de HNO<sub>3</sub> con amonio aumenta con la temperatura. Así, es de esperar que en verano el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> esté principalmente en su forma disociada, y en invierno en forma de sal. Ahora bien, cuando en invierno la humedad es baja la formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> se ve aún más favorecida debido a que la escases de agua baja la solubilización del nitrato de amonio. Por lo tanto, este resultado termina en una reducción de la visibilidad producto de un incremento de la formación de MP<sub>2,5</sub> inorgánico secundario.

A pesar de que se conocen bien los procesos de formación de aerosoles inorgánicos secundarios (AIS), no se disponen de antecedentes en la RM para la clarificación de la dinámica horaria y temporal de ellos. De ahí la ventaja de contar con instrumentos de caracterización fisicoquímica de los AIS en tiempo real.

### 1.3 OBJETIVO GENERAL

---

Realizar una campaña de monitoreo de concentraciones amoniaco ( $\text{NH}_3$ ), de forma tal de establecer el aporte del amoniaco presente en la Región Metropolitana a la formación de material particulado secundario.

Dada la importancia del amoníaco en la neutralización de ácidos atmosféricos, este objetivo se ha abordado tomando en consideración también las concentraciones atmosféricas de nitrato y sulfato de amonio.

## 2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS UTILIZADA

### 2.1 SITIOS DE MONITOREO

#### 2.1.1 MONITOREO DISCRETO Y CONTINUO

USACH y Peñaflores (**Error! Reference source not found.**) fueron dos sitios escogidos para la ejecución del estudio, los que han sido catalogados como de nivel Background Urbano y sitio Rural respectivamente. La categorización “Background” se utiliza nivel internacional, y se refiere a un sitio de monitoreo capaz de representar las “condiciones de fondo”. Un sitio que cumple con los criterios background permite evaluar la suma del impacto o el aporte sinérgico de las diferentes fuentes emisoras de un área determinada.

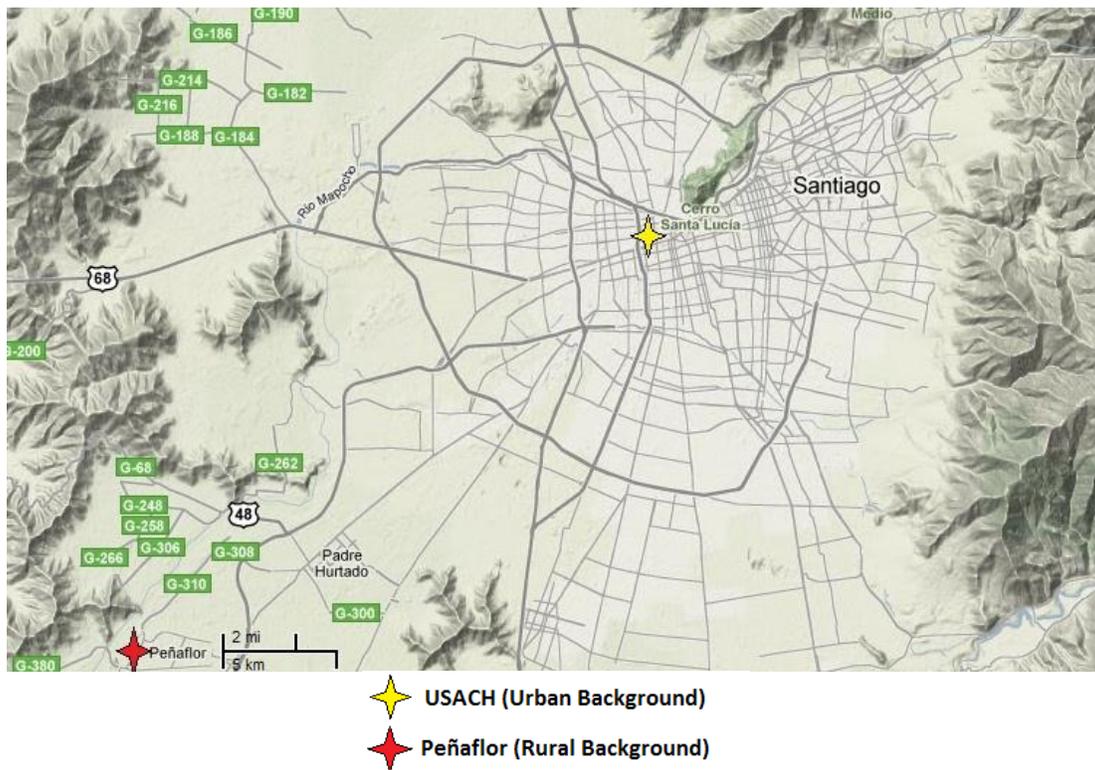


FIGURA 13: SITIOS DE MONITOREO.

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

**Peñaflores-Background Rural (33° 37.126' S 70° 54.037' W):** Área abierta alejada de sectores industriales y carreteras. Se ha emplazado una estación monitorea en el patio de una casa de un condominio cerrado, operada por personal calificado. La avenida principal, bajo nombre de

Vicuña Mackenna, está a una distancia de 0,83 km y más alejada aún está la Autopista del Sol a 3,88 km. En la sección de antecedentes se mencionó que existen referencias que indican que la quema de biomasa en invierno es especialmente importante en esta zona.



FIGURA 14: ESTACIÓN DE MONITOREO PEÑAFLOR.



FIGURA 15: ALREDEDORES DE LA ESTACIÓN DE MONITOREO PEÑAFLOR.

**USACH-Background Rural (33° 26.632' S 70° 41.049' W):** los equipos en USACH se instalaron a 30 m de altura, en el interior de una caseta de monitoreo ubicada en el techo del departamento de mecánica de la Universidad de Santiago de Chile. Esta configuración evita el impacto directo de fuentes emisoras (emisiones frescas) y favorece el monitoreo de las “condiciones de fondo” o de background. Las avenidas más cercanas, aproximadamente a 0,70 km. cada una, son Avenida Libertador Bernardo O’Higgins y Avenida General Velásquez.



FIGURA 16: FOTOGRAFÍAS DE LA ESTACIÓN USACH.

Los antecedentes que justifican la elección de USACH y Peñaflores como sitios background y emisiones de leña, respectivamente; están basados en mediciones de distribución por tamaño de MP (Coordinación Transantiago, 2010). Si el monitoreo se realiza a escasos metros de la fuente emisora (en este caso calles Alameda y La Cisterna) se miden las emisiones frescas del transporte encontrándose una acumulación importante de partículas ultrafinas centradas 14 y 24 nm. Por el contrario, cuando la toma de muestra está alejada de la fuente emisora (en este caso USACH), las partículas atraviesan distancias mayores antes de ingresar a la toma de muestra del instrumento, aumentando la probabilidad de colisión y facilitando los procesos de aglomeración/acumulación. Por otro lado, este efecto se ve incrementado en atmósferas saturadas como es el caso de Santiago en época de invierno. Asimismo, el monitoreo captura un aerosol relativamente “viejo” de mayor tamaño y menor en número, mostrando sólo un modo de acumulación centrado entre 80nm (fuente: Análisis y Evaluación del Impacto de Transantiago en la Calidad del Aire de Santiago, Año 2009).

## 2.2 EQUIPAMIENTO UTILIZADO

---

La campaña de monitoreo implicó la ejecución de mediciones con equipamiento discreto, continuo y pasivo para la determinación de concentración de componentes inorgánicos del MP<sub>2.5</sub>. A continuación se entregan indican los equipos:

TABLA 6: EQUIPAMIENTO UTILIZADO.

EQUIPO	PARÁMETROS	PRINCIPIO
Filterpack	Gases NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> Particulado NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .	Colección de MP en filtros, para análisis químicos en el IVL
ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)	Particulado NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , y aerosoles orgánicos.	Análisis in-situ de MP ultrafino mediante espectrometría de masas.
Tubos pasivos	Gases NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> .	Muestreo por difusión. Análisis químicos en el IVL.

A continuación se indica el detalle de actividades desarrolladas.

---

### 2.2.1 INSTRUMENTAL ACSM

---

Las mediciones se realizaron entre el 15 de agosto hasta el 30 de septiembre del presente año. Durante la ejecución de la campaña dos equipos ACSM fueron instalados en la RM. Cada uno de ellos tiene un tiempo de resolución aproximado de 30 minutos. Estos operaron acorde con el siguiente período de tiempo:

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

La supervisión en terreno de los equipos se realizó diariamente. También se mantuvo control mediante acceso remoto por conexión internet.

Durante el inicio de las mediciones en ambos sitios, ambos instrumentos fueron calibrados, actividad llevada a cabo en conjunto con los expertos finlandeses.

---

### 2.2.2 MEDICIONES DISCRETAS CON FILTEPACK

---

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

- 25 de agosto hasta el 1 de septiembre utilizando un recambio de muestras diarias con resolución de 24 hrs.

- 1 de septiembre hasta el 30 de septiembre utilizando una resolución de 73 horas (3 días).

El protocolo desarrollado en Peñaflores fue el siguiente:

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

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

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

Por otra parte, la utilización del instrumental ACSM forma parte de un trabajo en conjunto con el Instituto Meteorológico Finlandés<sup>1</sup>, cuyo objetivo es determinar las mayores fuentes emisoras de partículas finas de Santiago.

---

### 2.2.3 MONITOREO PASIVO

---

El monitoreo pasivo de NH<sub>3</sub> se realizó utilizando una campaña de monitoreo de exposición semanal. Los tubos fueron instalados miércoles 30 de agosto y retirados el miércoles 5 de septiembre. Los tubos fueron instalados en todo Santiago.

La elección de los puntos de monitoreo con tubos pasivos para la medición de las concentraciones de NH<sub>3</sub> consideró la distribución homogénea de dichos tubos en la cuenca de Santiago. Éstos son mostrados en la Figura 17 y Tabla 7, utilizando un total de 13 tubos.

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

---

<sup>1</sup> Más información sobre este proyecto se puede encontrar en <http://en.ilmatieteenlaitos.fi/press-release/431399>.



FIGURA 17: UBICACIÓN DE LOS TUBOS PASIVOS RM 2011.

TABLA 7: INFORMACIÓN GEORREFERENCIADA DE LA ESTACIÓN DE LA UBICACIÓN DE LOS TUBOS PASIVOS.

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

### 3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

#### 3.1 CONCENTRACIÓN DE MP

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

Históricamente, la estación MACAM de Pudahuel es la estación con mayores niveles de concentración de MP, y se encuentra ubicada aproximadamente a 6.5 kms al oeste de USACH. Por otra parte la estación de Parque O'Higgins está ubicada a menor distancia, 2.8 kms en dirección sureste. La serie de resultados de concentración comparada para las tres estaciones nombradas se entrega en la Figura 18. Es importante mencionar que el equipo instalado en USACH realiza mediciones por atenuación de rayos beta (SM200, OPSIS AB), en tanto que los instrumentos de las estaciones MACAM utilizan instrumentos TEOM. Los datos de concentración de  $MP_{2,5}$  de las estaciones MACAM fueron obtenidos desde el portal SINCA (Sistema Nacional de Calidad del Aire).

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

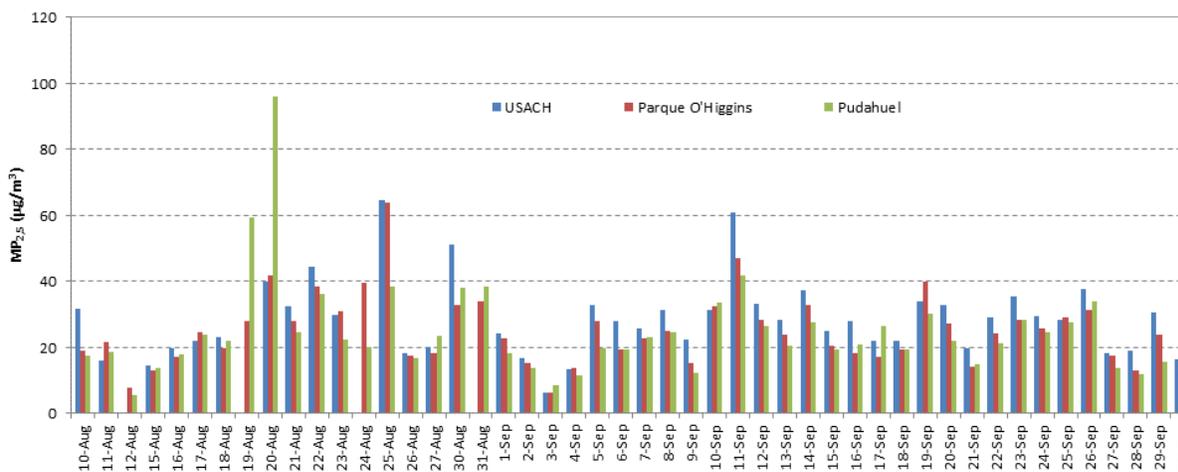


FIGURA 18: CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE 24 HRS DE  $MP_{2,5}$  PARA LA ESTACIÓN USACH (EQUIPO SM200, LECTOR DE ATENUACIÓN BETA), Y ESTACIONES MACAM PARQUE O'HIGGINS Y PUDAHUEL (EQUIPO TEOM).

Una regresión por mínimos cuadrados facilita la identificación de las diferencias entre las estaciones de monitoreo, la que se entrega en la Figura 19. Un alto coeficiente de correlación se observa para P O'Higgins v/s USACH ( $R^2=0.84$ ) en comparación con el análisis de Pudahuel v/s USACH ( $R^2=0.39$ ). La baja correlación observada en Pudahuel se debe a altas concentraciones observadas los días 18 y 19 de agosto, indicando la presencia de algún factor local (por ejemplo fuente emisora local). Al extraer de la base de datos los días 18 y 19 hace que el coeficiente de correlación cambie a un valor similar al de Parque O'Higgins ( $R^2=0.75$ ).

En ambos casos las concentraciones medidas en la Red MACAM tienden a ser entre un 17-40% más bajas que las medidas en USACH, diferencia observada cuando se mide el MP con instrumentos que utilizan de diferentes metodologías de medición (TEOM vs Beta).

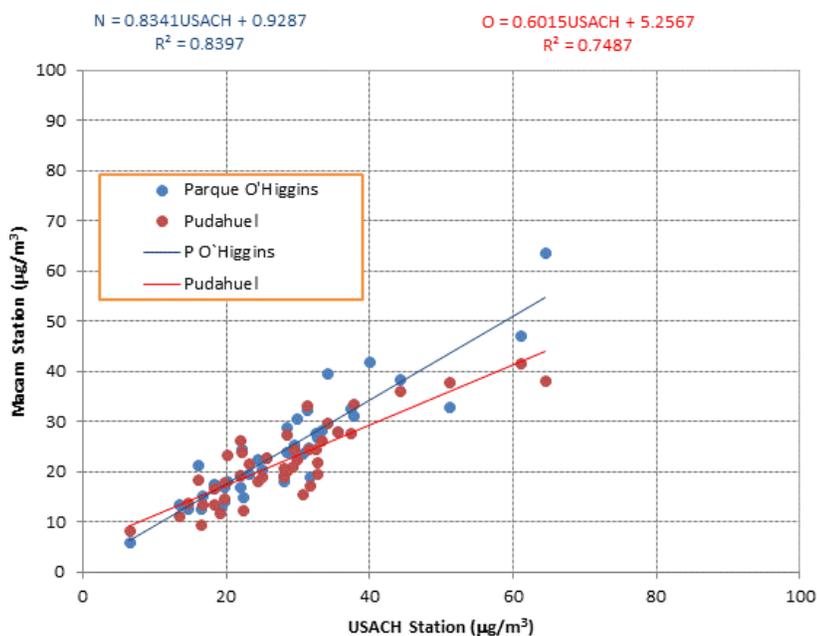


FIGURA 19: REGRESIÓN LINEAL POR MÍNIMOS CUADRADOS ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE  $MP_{2,5}$  MEDIDAS EN USACH CON PARQUE O'HIGGINS (N) Y PUDAHUEL (O).

De igual manera, los resultados de las concentraciones medidas en Talagante se utilizaron como información de apoyo a las mediciones realizadas en Peñaflo. El análisis entrega un coeficiente de correlación alto ( $R^2=0.79$ ) indicando que ambos instrumentos responden a una variabilidad común (ver Figura 20). Sin embargo, se encuentra un coeficiente de intercepción alto ( $4.7 \mu g/m^3$ ), y en general las concentraciones medidas en Talagante son cerca de 38% más bajas que las medidas en Peñaflo (Figura 21).

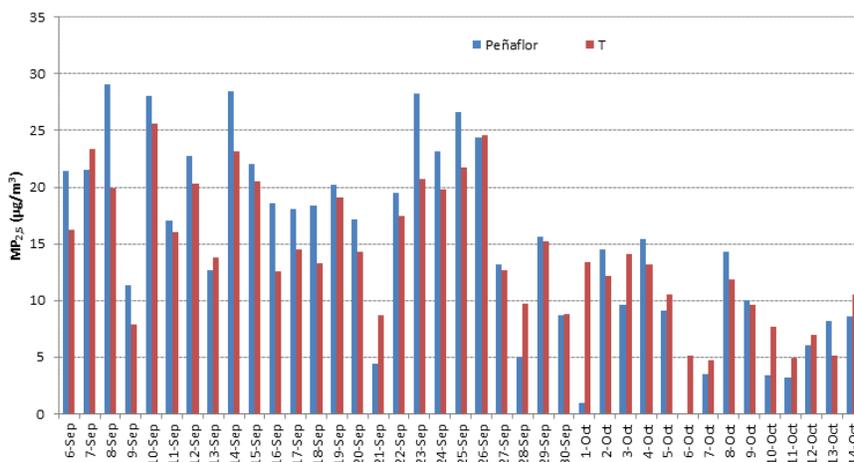


FIGURA 20: CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE 24 HRS DE MP<sub>2,5</sub> PARA LA ESTACIÓN PEÑAFLORES (EQUIPO SM200, LECTOR DE ATENUACIÓN BETA), Y ESTACIÓN MACAM TALAGANTE (T) (EQUIPO TEOM).

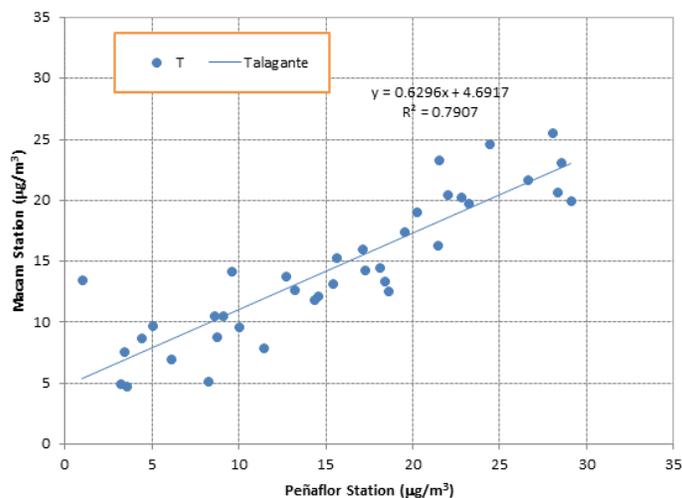


FIGURA 21: REGRESIÓN LINEAL POR MÍNIMOS CUADRADOS ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE MP<sub>2,5</sub> MEDIDAS EN PEÑAFLORES CON TALAGANTE.

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

En la Tabla 8 se entrega un resumen estadístico para las concentraciones de MP y NO/NO<sub>2</sub> de las estaciones de Pudahuel, Parque O'Higgins y Talagante.

TABLA 8: ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA DE LA CONCENTRACIÓN DE MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, NO/NO<sub>2</sub> PARA LAS ESTACIONES DE PARQUE O'HIGGINS, PUDAHUEL Y TALAGANTE. "N" INDICA NÚMERO DE DATOS Y "σ" INDICA DESVIACIÓN ESTÁNDAR.

PARÁMETRO	N	Promedio (μg/m <sup>3</sup> )	σ (μg/m <sup>3</sup> )	Mínimo (μg/m <sup>3</sup> )	Máximo (μg/m <sup>3</sup> )	Rango (μg/m <sup>3</sup> )
MP <sub>2,5</sub> P O'Higgins	2159	23.6	18.26	0.50	129.50	129.00
MP <sub>2,5</sub> Pudahuel	2146	22.6	21.25	0.50	212.50	212.00
MP <sub>2,5</sub> Talagante	2164	18.4	15.60	0.50	129.50	129.00
MP <sub>10</sub> P O'Higgins	2160	65.9	48.26	0.50	428.50	428.00
MP <sub>10</sub> Pudahuel	2155	58.5	44.08	0.50	363.50	363.00
MP <sub>10</sub> Talagante	2175	40.3	29.42	0.50	276.00	275.50
NO P O'Higgins	2026	62.5	103.93	0.05	757.03	756.98
NO <sub>2</sub> P O'Higgins	2120	46.5	34.38	1.46	857.59	856.13
NO Pudahuel	2149	50	88.51	0.10	622.81	622.71
NO <sub>2</sub> Pudahuel	2172	39	19.49	6.89	120.79	113.90
NO Talagante	984	36	52.16	1.00	517.20	516.20
NO <sub>2</sub> Talagante	2101	19.3	13.56	1.88	78.18	76.30

Para el MP<sub>10</sub> se observa un gradiente de concentración de Parque(N)>Pudahuel(O)>Talagante(T), con un rango promedio de 65.9-40.3 μg/m<sup>3</sup>. La situación para MP<sub>2,5</sub> indica mayor similitud entre Pudahuel y Parque (23.6 y 22.6 μg/m<sup>3</sup>, respectivamente) y significativamente más alta que Talagante (18.4 μg/m<sup>3</sup>). A pesar de la similitud entre las estaciones urbanas, diferencias importantes se encuentran en la dispersión de concentración. Para esto se han construido gráficos de caja para MP<sub>10</sub> y MP<sub>2,5</sub>, los que se entregan en la Figura 22 y Figura 23, respectivamente. Se puede observar que las mayores concentraciones horarias se encuentran la estación de Pudahuel, lo que podría estar indicando impacto de fuentes locales que se presentan bajo determinadas condiciones.

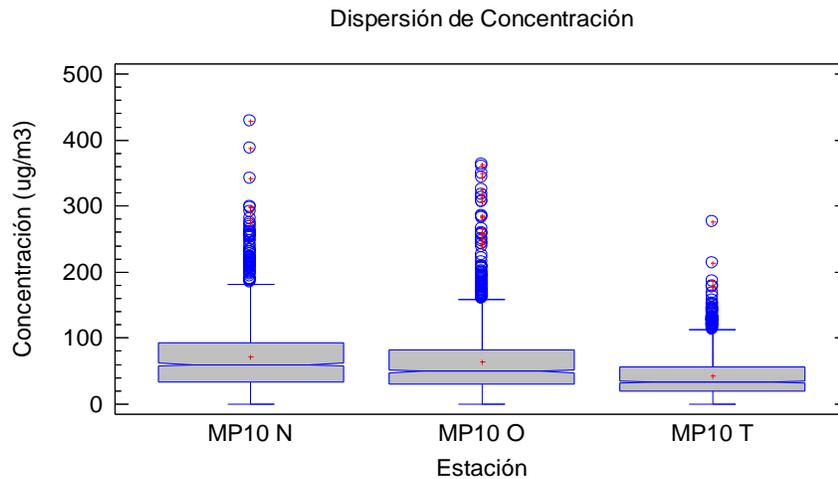


FIGURA 22: CONCENTRACIÓN DE  $MP_{10}$  PARA LOS MESES DE AGOSTO Y SEPTIEMBRE DEL AÑO 2011.

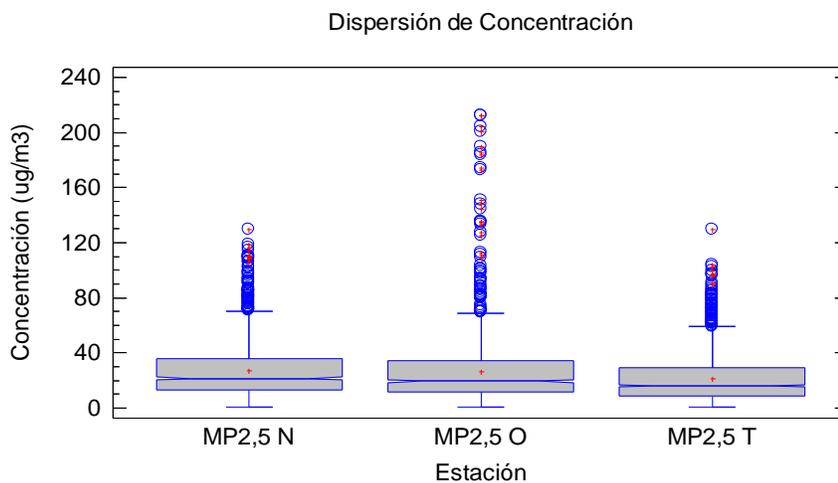


FIGURA 23: CONCENTRACIÓN DE  $MP_{2,5}$  PARA LOS MESES DE AGOSTO Y SEPTIEMBRE DEL AÑO 2011.

La concentración de los contaminantes se ve influenciada principalmente por la altura de la capa de mezcla, la que varía en función del día (producto del calentamiento de la superficie terrestre). Además mayores vientos favorecen la dispersión de contaminantes, ejerciendo que las concentraciones bajen. Para remover el efecto meteorológico se realizó un análisis del cociente  $MP_{2,5}/MP_{10}$  en las tres estaciones anteriores. Este ejercicio permite evaluar el aporte del  $MP_{2,5}$  al  $MP_{10}$ , y cambios en este cociente se relacionan con fuentes específicas de ellos (primarias y/o secundarias). Se evaluó el perfil promedio diario, el cual es mostrado en la Figura 24-Figura 26.

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

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

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

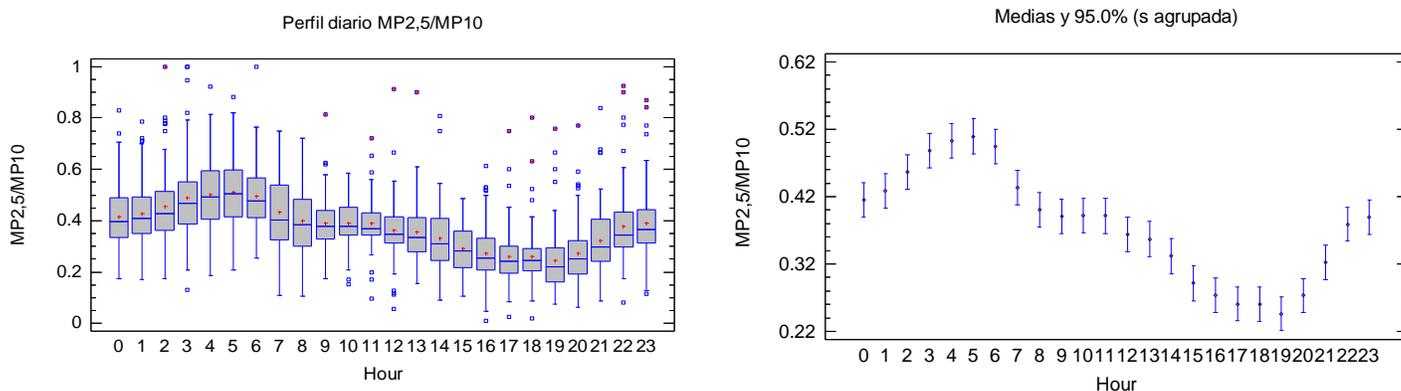


FIGURA 24: PERFIL DIARIO DE  $MP_{2,5}/MP_{10}$ , PARA LA ESTACIÓN PARQUE O'HIGGINS (AGOSTO-SEPTIEMBRE 2011).

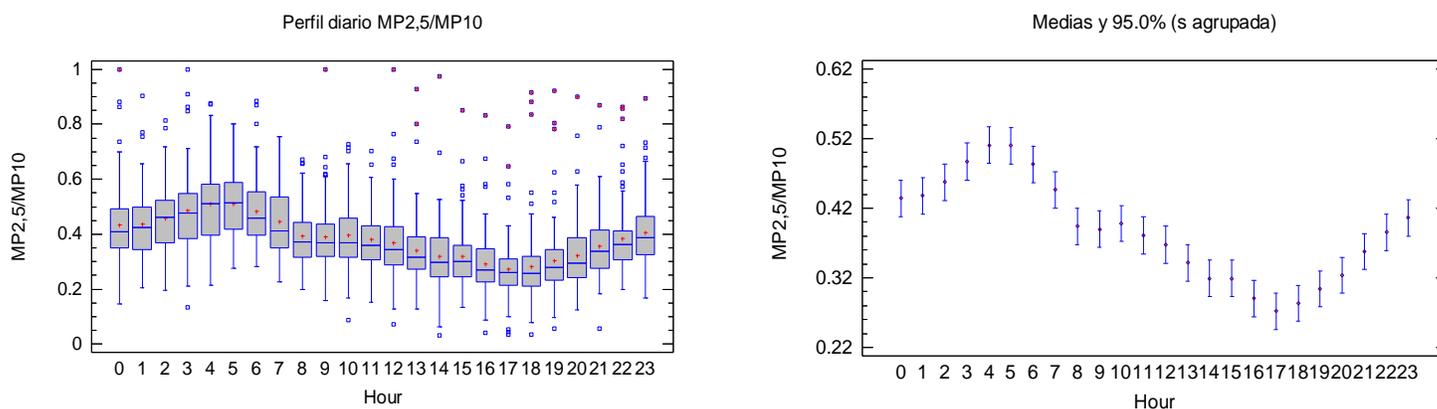


FIGURA 25: PERFIL DIARIO DE  $MP_{2,5}/MP_{10}$ , PARA LA ESTACIÓN PUDAHUEL (AGOSTO-SEPTIEMBRE 2011).

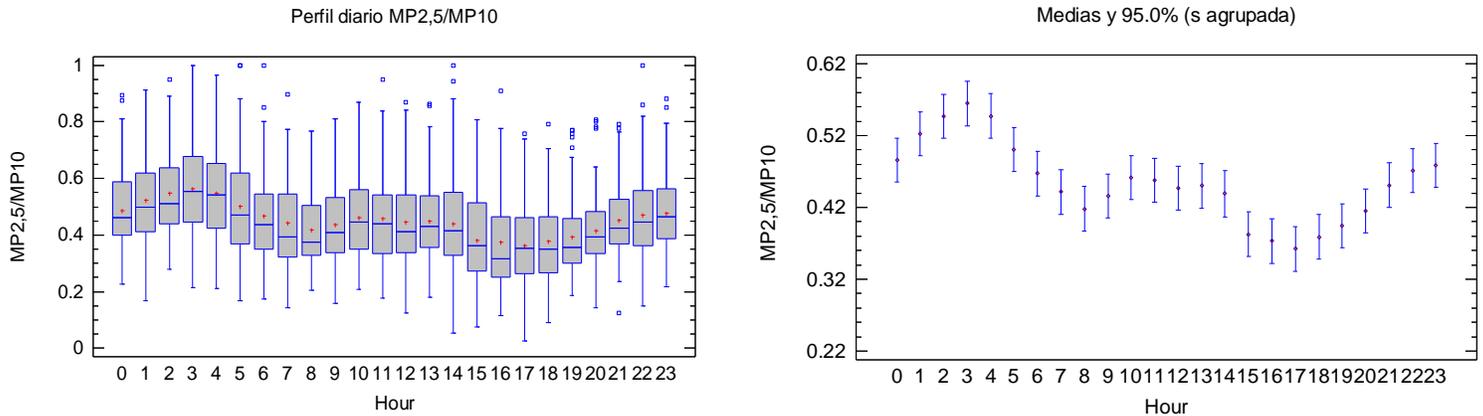


FIGURA 26: PERFIL DIARIO DEL COCIENTE  $MP_{2,5}/MP_{10}$ , PARA LA ESTACIÓN TALAGANTE (AGOSTO-SEPTIEMBRE 2011).

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES INORGÁNICOS SECUNDARIOS

### 3.2.1 RESULTADOS CONTINUOS ACSM

El instrumental ACSM entrega concentraciones on-line componentes inorgánicos no refractarios del MP. Está configurado para medir  $MP_{1.0}$ . Así, componentes inorgánicos tales como NaCl y KCl no son medidos por este instrumento, sin embargo estos componentes suelen aportar en baja proporción al MP. En efecto, (Sun, et al., 2011) encontró que los principales componentes de  $MP_{1.0}$  en New York son los aerosoles orgánicos (OA) y sulfatos, aportando con un 54% y un 24% respectivamente. Indicó también un ciclo diurno, en donde tanto los OA y los sulfatos mostraron un máximo de concentración en torno al medio día producto de la actividad fotoquímica. Mediante la aplicación del modelo receptor PMF (Positive Matrix Factorization) a los espectros de masas de alta resolución permitió identificar entre dos fuentes primarias (POA): tráfico y cocina; y tres componentes orgánicos secundarios (SOA): altamente oxidados (regionales de baja volatilidad), menos oxidados (semivolátiles) y enriquecidos con nitrógeno (compuestos tipo aminos).

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

Tanto en USACH como en Peñaflores se encuentra que el nitrato de amonio es el principal componente inorgánico del MP. Las series de tiempo se encuentran en la **Error! Reference source not found.** y Figura 28, respectivamente. También se han incorporado las series de tiempo de concentración de  $MP_{2,5}$ , Temperatura y Humedad medida en la estación de Parque O'Higgins y Talagante respectivamente.

En la Figura 27, se encuentra que entre el 25 y el 26 de agosto se identificó un período con altas concentraciones en Parque O'Higgins. Este aumento está acompañado con incremento de la humedad y bajas temperaturas. Durante los mismos días se observan bajas concentraciones de componentes inorgánicos, sin embargo entre el 20 y el 22 de agosto se observan concentraciones significativamente altas de componentes inorgánicos, especialmente de nitrato de amonio. Además entre el 21 y el 22 de agosto también se puede identificar aumento de cloruro de amonio.

Un segundo período de altas concentraciones se identifica durante el día 12 de septiembre, el cual está acompañando por un descenso significativo de la humedad e incremento de la temperatura. Dos días antes se puede identificar un incremento del sulfato de amonio.

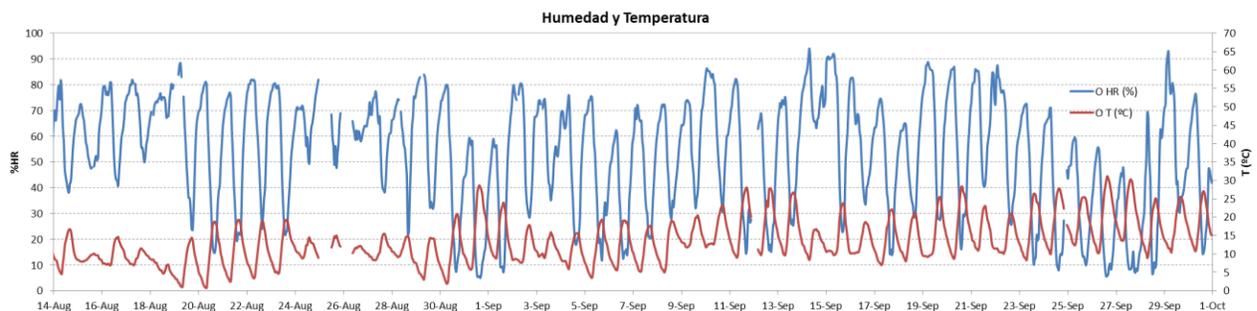
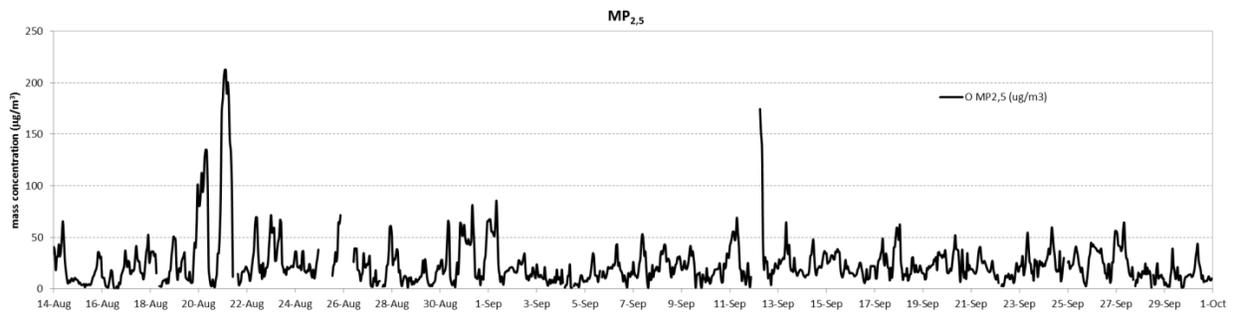
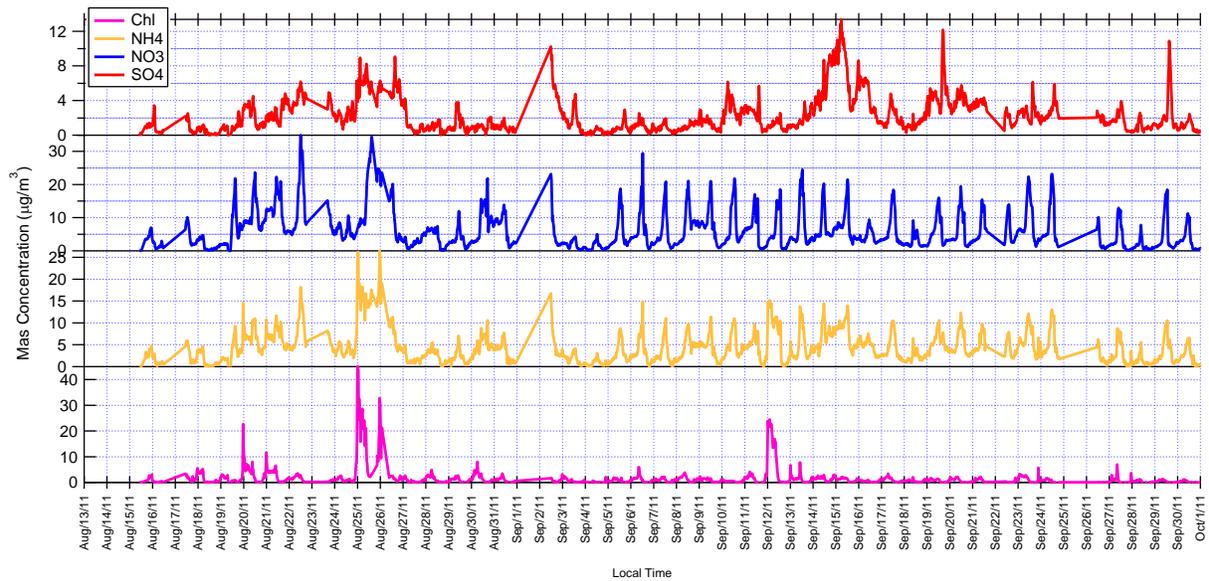
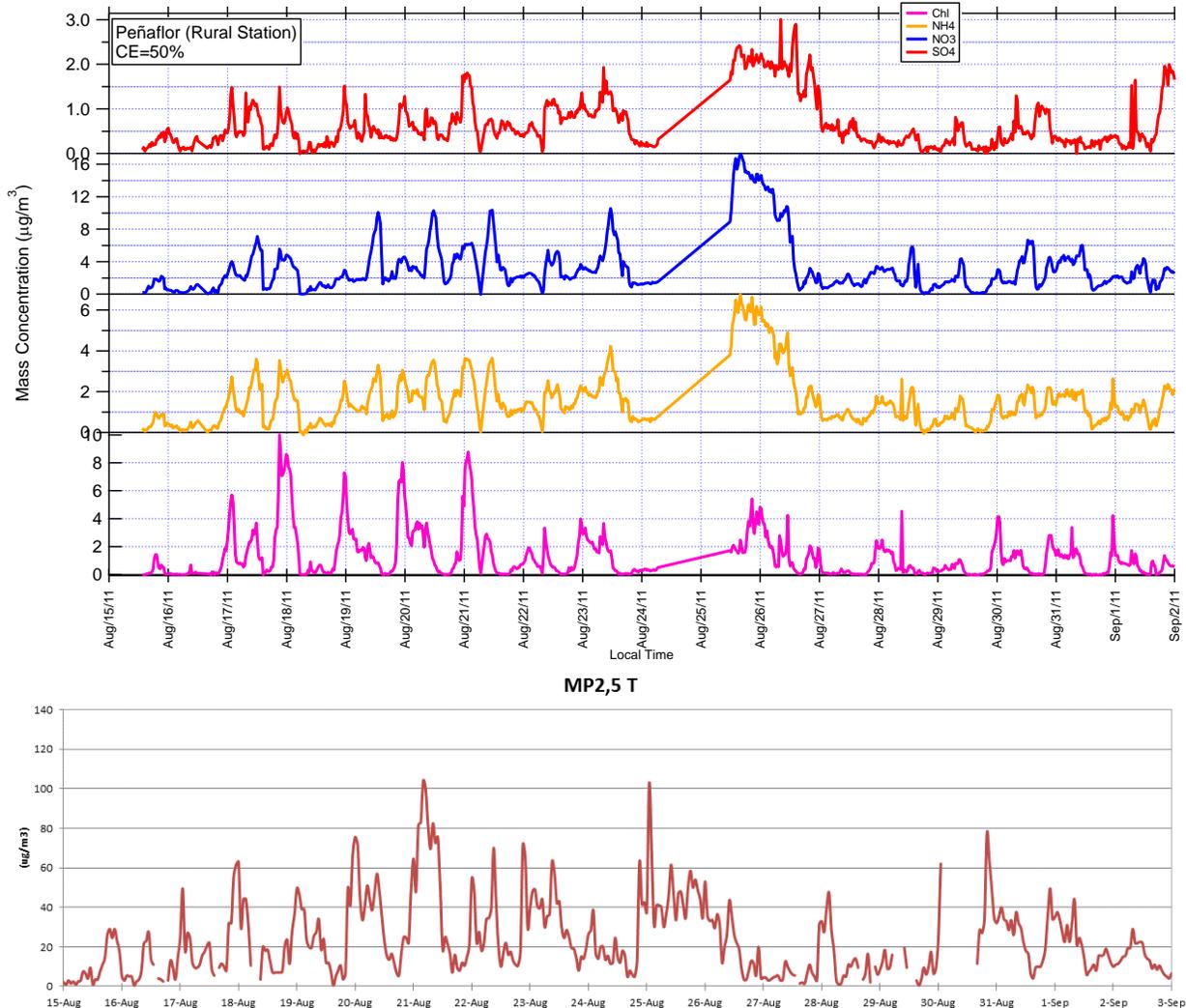


FIGURA 27: SERIE DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES INORGÁNICOS MEDIDOS EN LA ESTACIÓN DE USACH Y CONCENTRACIÓN HORARIA DE MP<sub>2.5</sub>, TEMPERATURA Y HUMEDAD EN PARQUE O'HIGGINS.

En la Figura 28 se observa un período con altas concentraciones de nitrato de amonio el día 25 y 26 de agosto en Peñaflo. Concentraciones altas también se identifican para el MP<sub>2.5</sub> medido en Talagante el cual está acompañado por un período de alta humedad y baja temperatura. Estas condiciones meteorológicas favorecen la formación de nitrato de amonio debido a que se reduce la velocidad de disociación de éste, tal como fue explicado anteriormente.



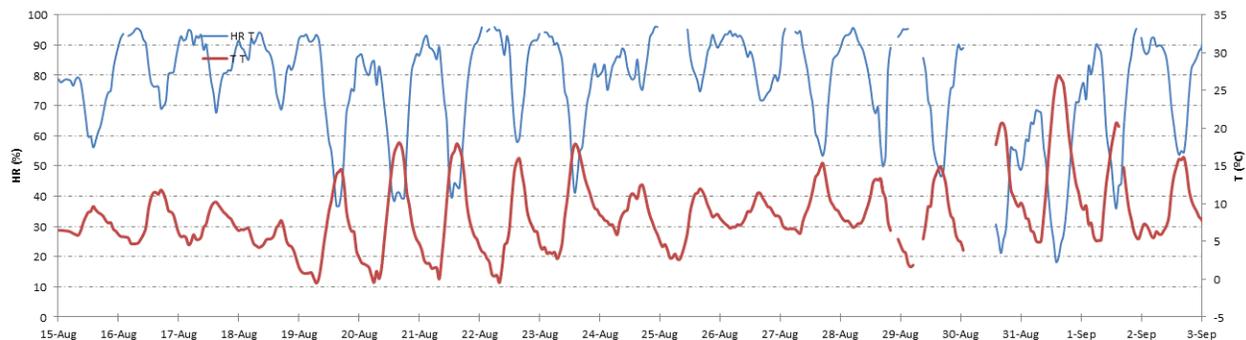


FIGURA 28: SERIE DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES INORGÁNICOS MEDIDOS EN LA ESTACIÓN DE PEÑAFLOR Y CONCENTRACIÓN HORARIA DE  $MP_{2.5}$ , TEMPERATURA Y HUMEDAD EN TALAGANTE.

A continuación se analiza el perfil promedio diario de concentración de gases  $NO/NO_2$  y  $O_3$  y de  $MP_{2.5}$  para las estaciones de Pudahuel y Talagante. Cabe mencionar que los datos no se encuentran validados por la autoridad, y existe una alta probabilidad de mediciones no representativas durante algunos períodos conforme con valores anómalos que se observan en las respectivas series de tiempo. Éstas se entregan en el ANEXO II. Los perfiles promedios diarios son comparados con las mediciones de realizadas en las estaciones de USACH y Peñafior con el instrumental ACSM. Para tal propósito, el cálculo del promedio se ha limitado al período en el cual se disponen de mediciones simultáneas en ambas estaciones. Este análisis se resume en la Figura 29.

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

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

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

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

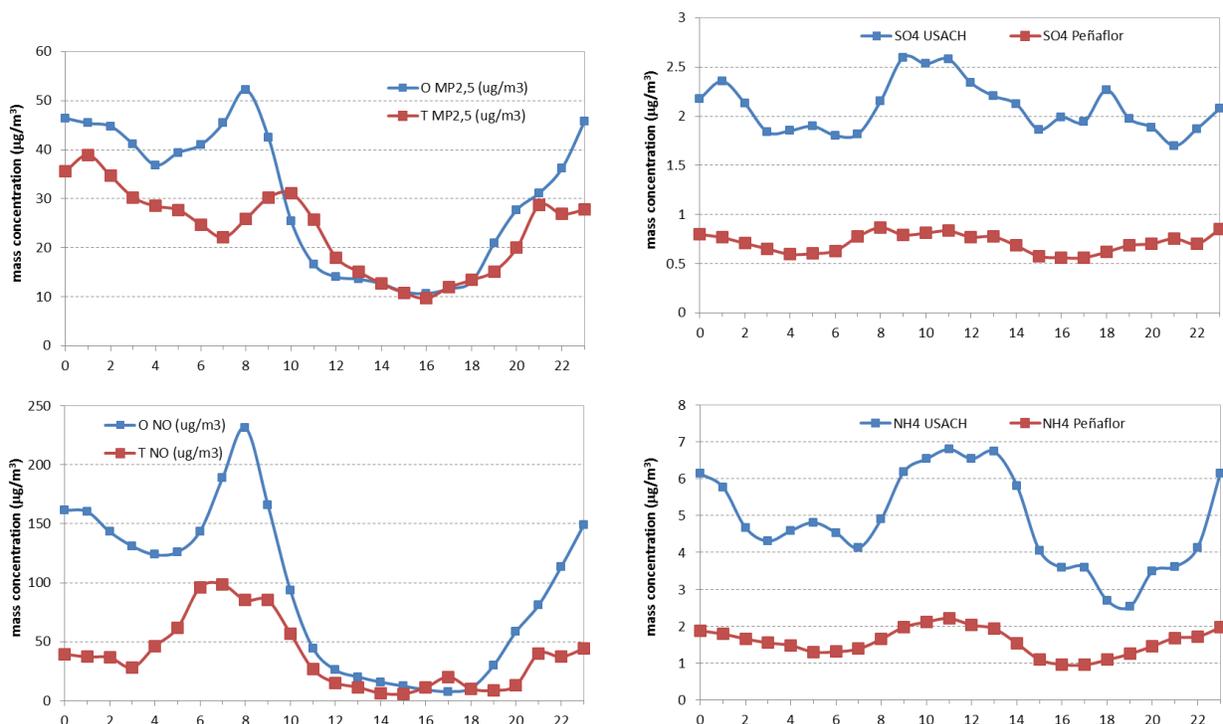
Lamentablemente no se disponen de datos de confiables  $SO_2$  para ser consideradas dentro del análisis de perfiles de gases.

El perfil de concentración de  $SO_4$  indica concentraciones aproximadamente dos veces mayores en USACH en comparación con Peñafior. Existen altas concentraciones en torno a las 9AM-12PM indicando generación de sulfato a partir de la oxidación del  $SO_2$  por el radical  $OH$ . Posteriormente se sigue un descenso de las concentraciones debido a que las mayores

velocidades de viento durante la tarde facilitan la dispersión de las partículas. Sin embargo, es conveniente mencionar que el comportamiento de  $SO_4$  presenta ciertos períodos (días) con eventos de alta generación, los cuales están caracterizados por alta humedad. Esto indica que durante estos días se forma sulfato a partir de la solubilización del gas (ver series de tiempo de la Figura 27 y Figura 28).

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

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



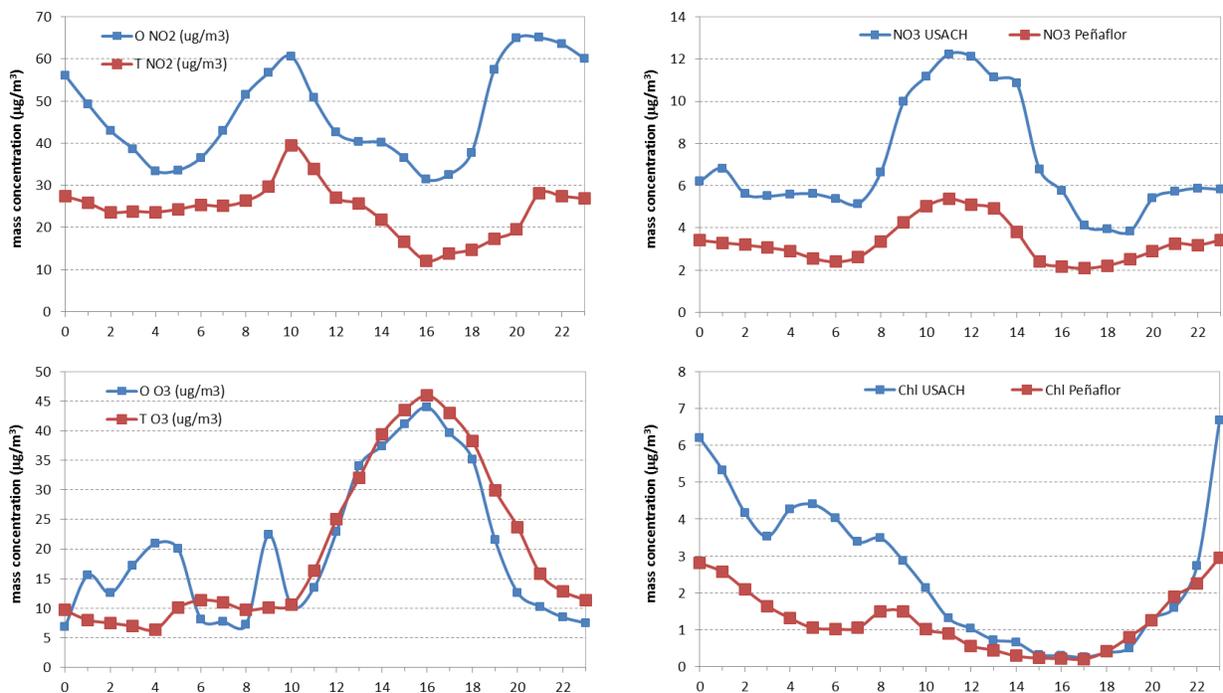


FIGURA 29: PERFIL PROMEDIO DIARIO DE CONCENTRACIÓN DE DIFERENTES GASES Y COMPONENTES INORGÁNICOS DEL MP.

### 3.2.2 RESULTADOS DISCRETOS FILTERPACK

A continuación se entregan los resultados de los filtros medidos con instrumentos filterpack. Éstos fueron instalados en paralelo con el funcionamiento del ACSM lo que permite comparación directa entre los iones  $\text{NH}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^-$  obtenidos con ambas técnicas. Igualmente, es posible comparar con la concentración de  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$  medida por los muestreadores pasivos (ver sección siguiente).

Altos coeficientes de correlación se encuentran para el caso del nitrato y amonio, debido a que ambos equipos fueron calibrados con solución de nitrato de amonio. El sulfato muestra mejor correlación en USACH en comparación con Peñaflores, debido a las bajas concentraciones en el sector rural.

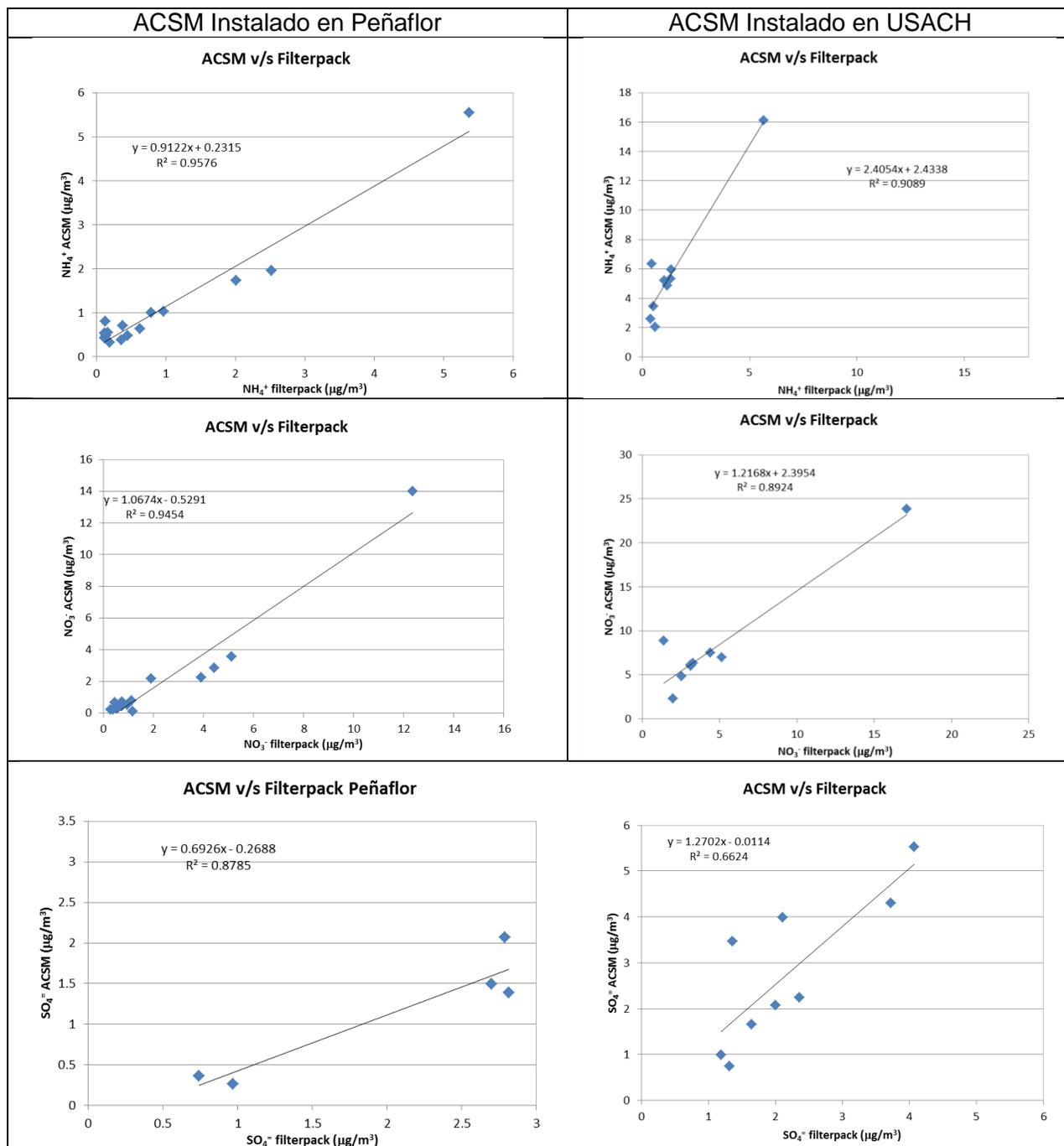


FIGURA 30: COMPARACIÓN MEDICIONES FILTERPACK CON MEDICIONES CONTINUAS ACSM.

En la Figura 31 se entregan los resultados promedios de concentración para cada sitio. En general se encuentran que las concentraciones promedios de iones están dentro del mismo orden de magnitud que las medidas por el ACSM. De igual forma, las concentraciones de tubos pasivos también se encuentran dentro del mismo orden de magnitud de las mediciones con filterpack. Esto indica una gran similitud entre los resultados de las mediciones en tiempo real (AMS) y los resultados del análisis químico de los filtros (IC).

En análisis indica que las concentraciones promedios de  $\text{NH}_4$  y  $\text{NH}_3$  medidas en Peñaflor son entre un 16 y un 22 % mayores que las medidas en USACH, mientras que tendencia opuesta es encontrada para el  $\text{SO}_4^-$  y el  $\text{NO}_3^-$  en esta última estación, donde se observa mayores concentraciones de sulfato y nitrato (32% y 10 % respectivamente). Mayores diferencias entre ambos sitios se observan en los gases, especialmente en el caso del  $\text{SO}_2$ , en donde se encuentran concentraciones 4.35 veces más altas en USACH en comparación con Peñaflor.

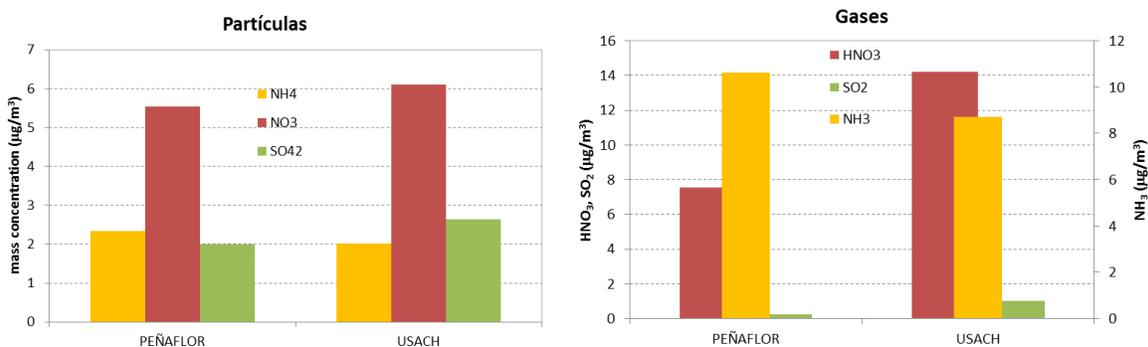


FIGURA 31: CONCENTRACIONES DE IONES MEDIDAS POR EL INSTRUMENTO FILTERPACK.

Tomando en consideración la estequiometría de reacción de la formación de nitrato y sulfato de amonio, se calculó la cantidad de amonio que debería estar acompañando tanto a la suma de nitrato+sulfato. Este valor corresponde al amonio predicho, el cual se compara con la cantidad de amonio medido. Este análisis se entrega en la Figura 32. Es posible observar que en USACH el amonio medido es equivalente al predicho, indicando que casi todo el  $\text{NH}_4^+$  medido del sector urbano se encuentra principalmente neutralizado por nitrato y sulfato. Una situación levemente diferente se encuentra en Peñaflor, donde existe proporción significativa amonio que se no se encuentra neutralizado por nitrato y sulfato y que se presenta como cloruro de amonio, cloro que se genera durante la quema de leña.

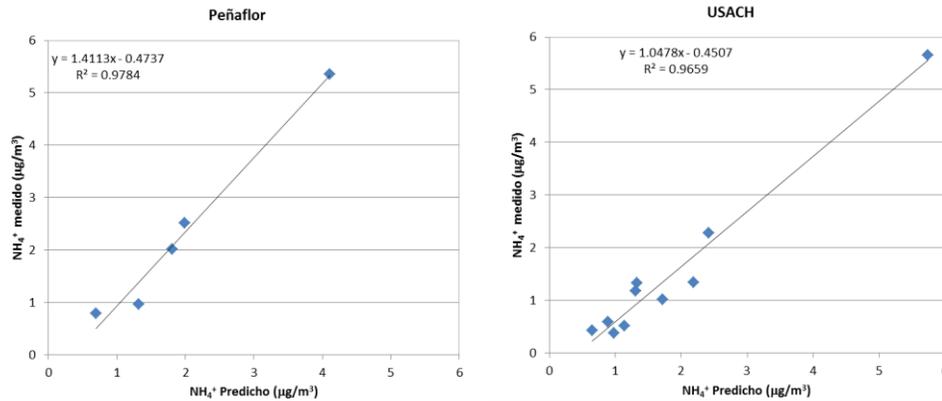


FIGURA 32: CONCENTRACION PREDICHA DE NH<sub>4</sub><sup>+</sup> EN BASE A MEDICIONES DE NO<sub>3</sub> Y SO<sub>4</sub>, V/S MEDICIONES DE NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

La relación gas/partícula de cada componente depende considerablemente de la temperatura y humedad relativa. Este análisis se entrega en la Figura 33. Los datos meteorológicos se tomaron desde la estación Talagante (para Peñaflores) y Pudahuel (para USACH). Tanto la relación NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub> como la relación HNO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub> se ven afectados significativamente por la meteorología. A mayor temperatura (menor humedad) se constata la predominancia de la fase gaseosa, esto es NH<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>, y a menor temperatura (o mayor humedad) se observa mayor predominancia de la fase particulada.

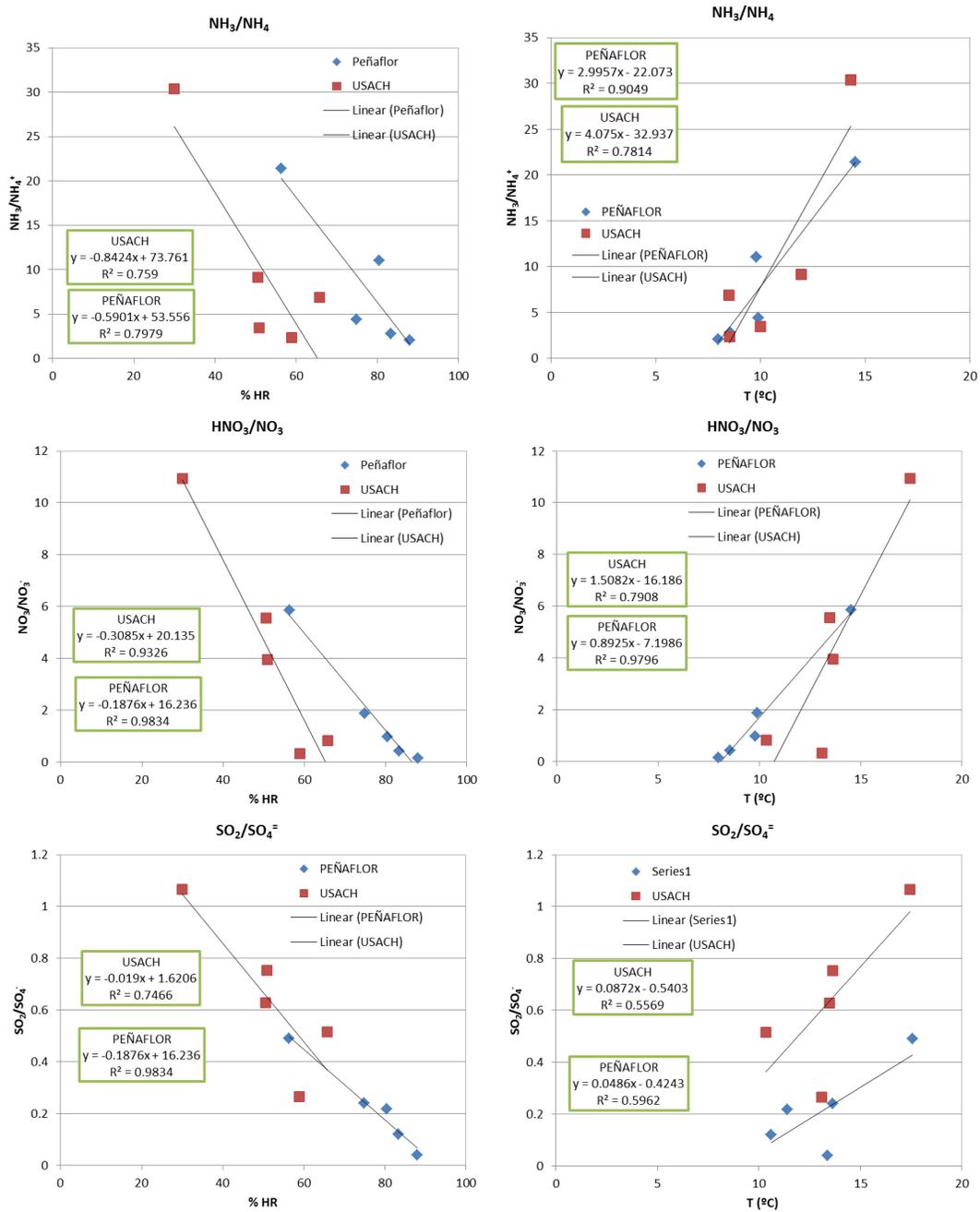


FIGURA 33: RELACIÓN GAS PARTÍCULA V/S TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA.

### 3.2.3 CONCENTRACIÓN DE GASES PRECURSORES (TUBOS PASIVOS)

En la Tabla 9 se entregan las concentraciones integradas semanales para cada sitio medidas por los muestreadores pasivos. Cabe mencionar que en USACH y Peñaflores se encuentran valores dentro de los mismos órdenes de magnitud que los medidos por los instrumentos filterpack. Para facilitar la lectura de la distribución espacial de concentración de gases se han construido mapas de isóneas de concentración, los que son mostrados en la Figura 34-Figura 37. Las concentraciones de SO<sub>2</sub> variaron entre 0.7 µg/m<sup>3</sup> (Lo Barnechea) a 1.96 µg/m<sup>3</sup> (Santa Rosa) con un promedio de 1.12. Los niveles de NH<sub>3</sub> variaron entre 7.5 µg/m<sup>3</sup> (Lo Barnechea) y 21.5 µg/m<sup>3</sup> (Huechuraba), con un promedio de 14.61 µg/m<sup>3</sup>. Finalmente el NO y el NO<sub>2</sub> presentan similar distribución, con mayores concentraciones en Las Condes y menores en Peñaflores, variando 99.3-35.2 µg/m<sup>3</sup> para NO y 58-14.9 µg/m<sup>3</sup> para NO<sub>2</sub>.

TABLA 9: CONCENTRACIONES DE GASES PRECURSORES DE MUESTRADORES PASIVOS. TSP INDICA CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA ESTÁNDAR.

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

En resumen se indica que las concentraciones de NH<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> presentan una distribución espacial semejante, con mayores niveles hacia el sur y norte de la RM, mientras que la distribución de NO/NO<sub>2</sub> indica mayores concentraciones hacia el sector alto (oriente) de la RM.

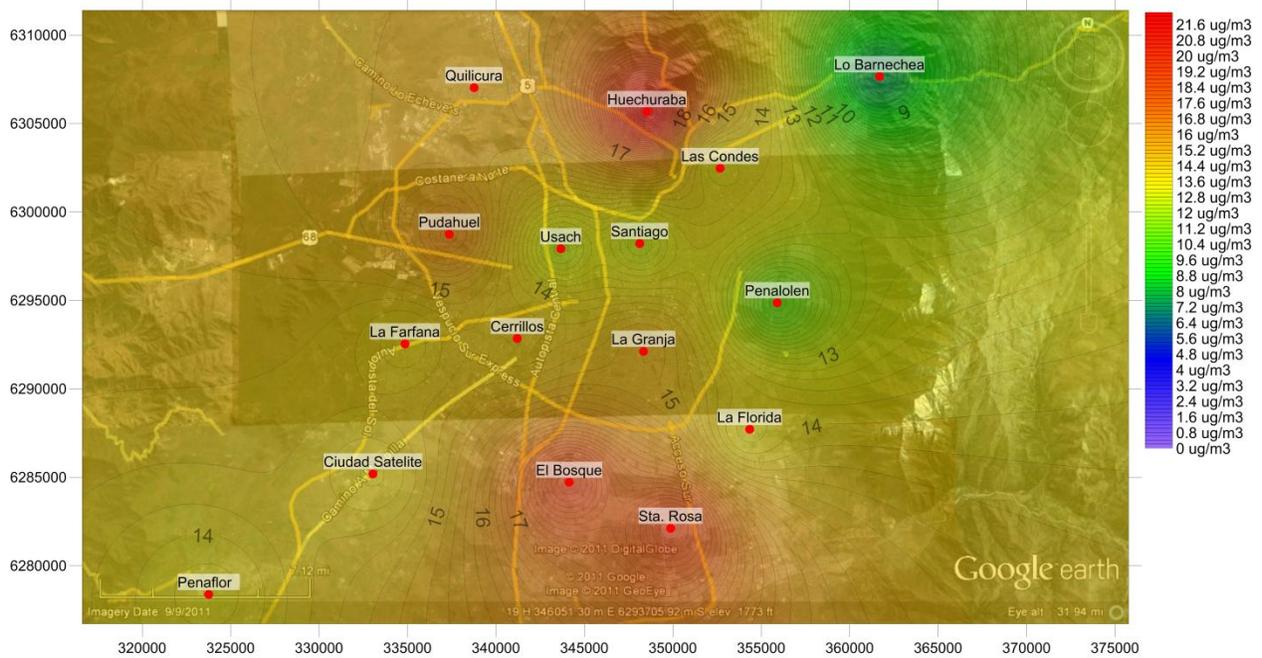


FIGURA 34 : DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN NH3, RM 2011.

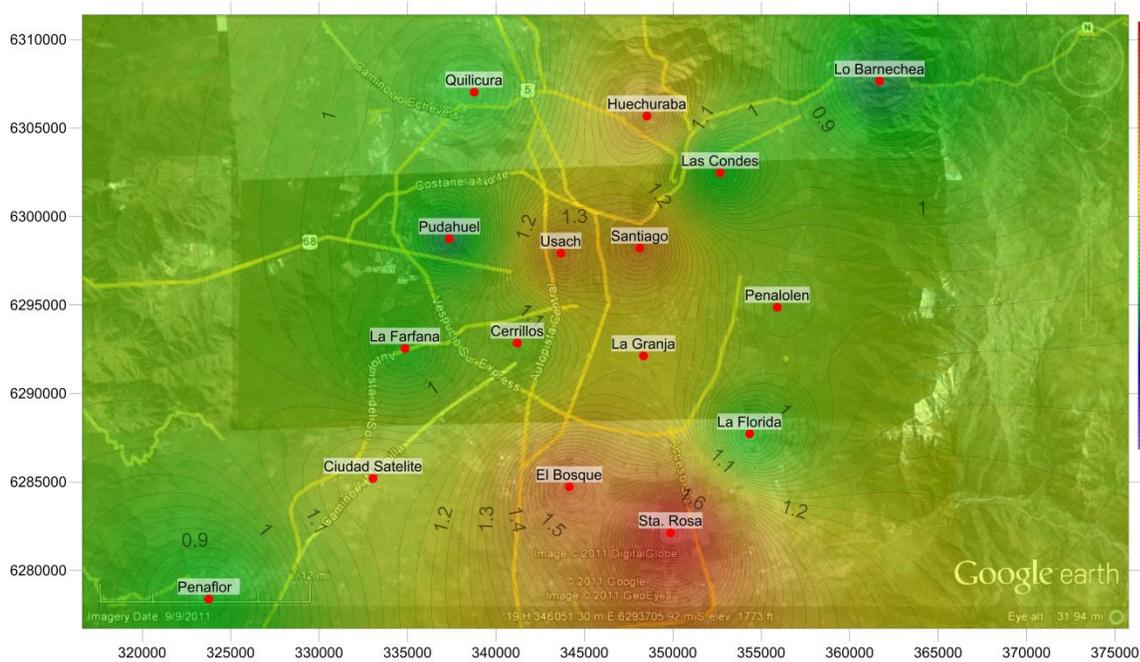


FIGURA 35: DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN SO2, RM 2011.

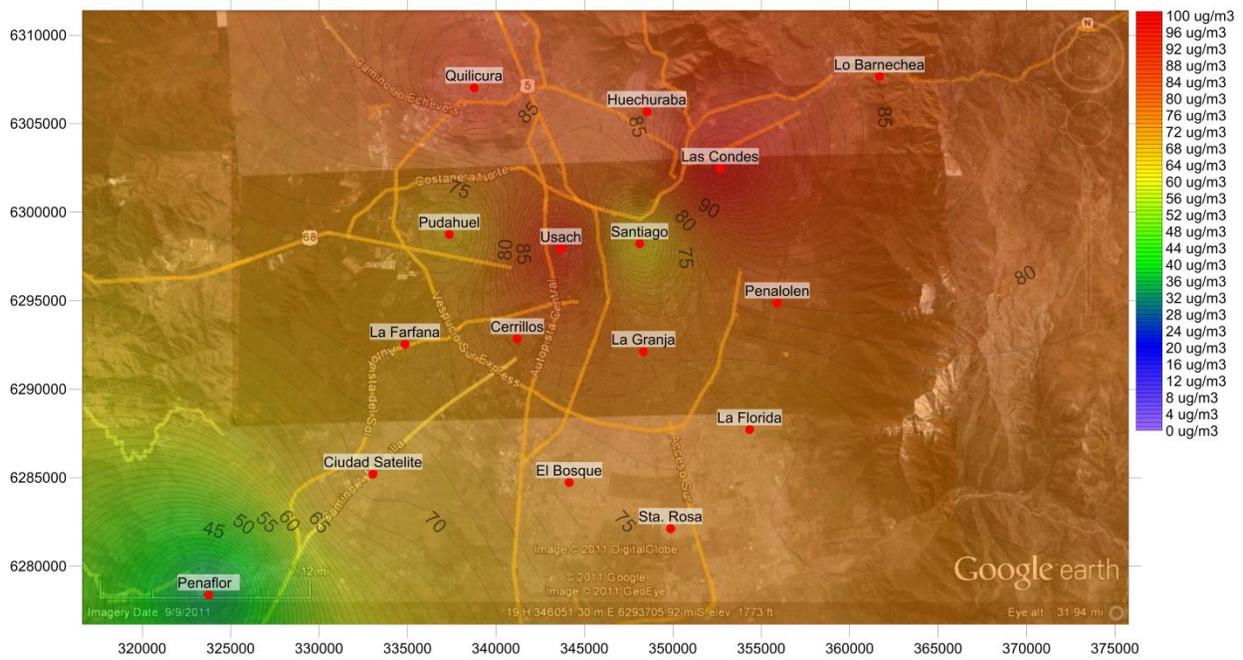


FIGURA 36: DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN NO, RM 2011.

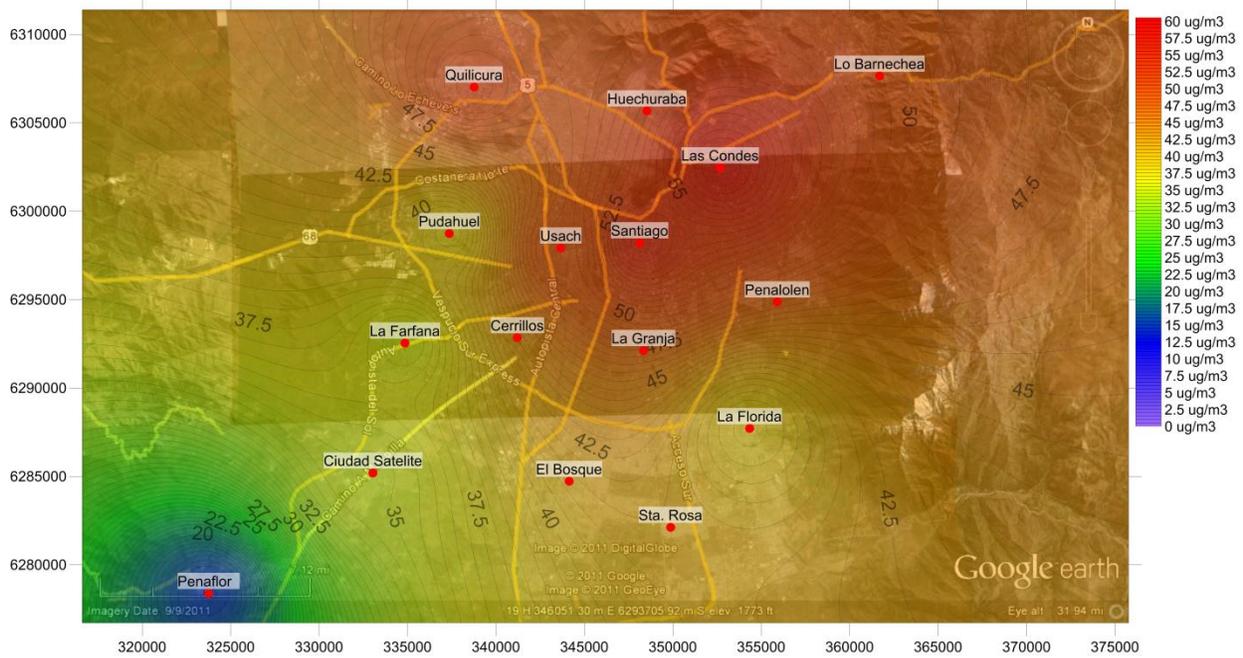


FIGURA 37: DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN NO2, RM 2011..

## 4 CONCLUSIONES

---

- Se ha constatado que parte de la variación diaria de concentración de  $MP_{2,5}$  se debe a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato y cloruro de amonio). Los aerosoles inorgánicos medidos en esta campaña alcanzaron un 32% del  $MP_{2,5}$  en el sector rural y un 39% el sector urbano.
- Para el período considerado se encuentra que el nitrato de amonio es formado principalmente durante el día, producido por la oxidación sucesiva de los  $NO_x$ . Esto es corroborado al comparar los perfiles diurnos de los gases precursores.
- El sulfato de amonio se caracteriza por presentar “eventos” de alta concentración de duración de 1 a 2 días. Estos están relacionados con períodos de alta humedad y baja temperatura indicando formación en fase líquida.
- El cloruro de amonio es formado principalmente durante la noche producto del uso de leña y que durante el día se evapora con facilidad.
- El nitrato y sulfato son mayores en USACH indicando predominancia de emisiones vehiculares e industriales.
- El perfil diurno del nitrato de amonio presenta similitud con el perfil diurno del cociente entre  $MP_{2,5}/MP_{10}$ , indicando relación directa con la dinámica diaria de formación componentes secundarios del MP y fuentes emisoras.
- La distribución espacial de gases precursores indica que existe predominancia de  $NO/NO_x$  hacia el sector oriente de la RM, mientras que el  $SO_2$  y  $NH_3$  presentan mayores concentraciones en el sector norte y sur de la RM.
- Las mediciones en paralelo con muestreadores pasivos, continuos y discretos entregan concentraciones del mismo orden de magnitud, indicando una buena representatividad de las mediciones realizadas en este estudio.
- La participación del  $NH_3$  en la formación del  $MP_{2,5}$  en la RM es significativa, alcanzando entre un 5 a 10% en promedio.

## 5 TRABAJOS CITADOS

---

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

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

**Anteproyecto de Reformulación del PPDA** [Journal] / auth. CONAMA. - 2008.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ANEXO I: DESCRIPCIÓN DEL INSTRUMENTAL

---

### FILTER PACK

---

La metodología de medición de  $\text{NH}_3$  atmosférico debe considerar la interacción que éste presenta con el  $\text{NH}_4^+$  contenido en la fase particulado. Las concentraciones de ambas especies dependen de la humedad, pH y temperatura.

En general las metodologías de medición de  $\text{NH}_3$  en aire ambiente suelen clasificarse en dos categorías a) directas e b) indirectas. Ambas poseen ventajas y desventajas comparativas, por lo que una elección correcta de la metodología dependerá principalmente del objetivo de la campaña y factores locales.

Dentro de las mediciones indirectas se pueden encontrar equipos monitores de quimioluminiscencia, que determinan indirectamente la concentración en RealTime de  $\text{NH}_3$  a partir de la medición de NO. Generalmente este tipo de mediciones es útil a concentraciones altas.

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

Ahora bien (Mennen, et al., 1996)<sup>2</sup> postuló que los métodos directos son los más recomendados para mediciones de amoníaco, y las mediciones indirectas deben ser cuidadosamente calibradas. Del mismo modo la EU y la EPA recomiendan medidas directas de amonio.

Dado los antecedentes anteriores, para la realización de este trabajo, se optó por utilizar de equipos FilterPack (Ferm, 1979) de manufactura internacional (Swedish Environmental Research Institute, IVL), ya que están diseñados especialmente para la determinación de  $\text{NH}_3$  atmosférico e iones  $\text{NH}_4^+$  en material particulado (MP)<sup>3</sup> y además ha sido internacionalmente referenciada (Ferm, 1979), (Ferm, 1983), (ANDERSEN, et al., 1994), (Ferm, 1998), (Danalatos, et al., 1999), (Nie, et al., 2010).

Adicionalmente, los equipos FilterPack permiten la determinación de otros iones inorgánicos de interés: nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), así como también de los gases dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), lo que se considera de particular importancia e interés, debido a que la información generada en los próximos meses, será de gran utilidad para conocer más cercanamente los componentes inorgánicos del  $\text{MP}_{2.5}$ .

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

---

<sup>2</sup> <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096000799>

<sup>3</sup> Los análisis químicos asociados a estas muestras serán realizados en Suecia por IVL.

El método Filterpack está compuesto por una bomba, un medidor de volumen total de aire y holders o contenedores de filtros impregnados con soluciones básicas y ácidas para la determinación de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ . Además en un holder se ubica un filtro que colecta material particulado para la posterior determinación de iones en este ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

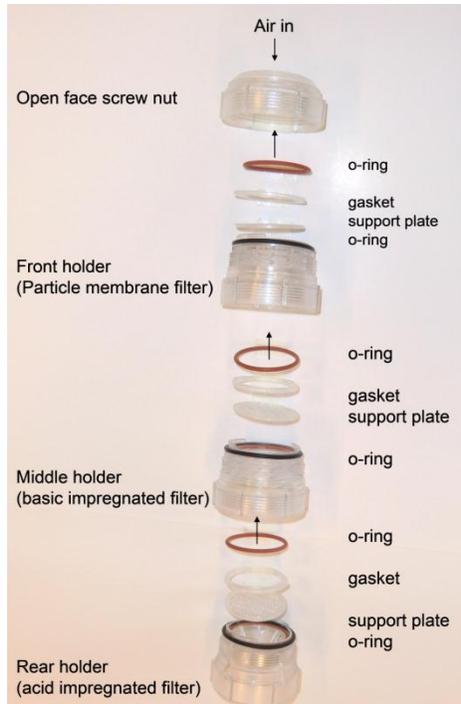


FIGURA 38 : ESQUEMA DE EQUIPO FILTERPACK.



FIGURA 39: FOTOGRAFÍA DE FILTRO IMPREGNADO PARA LA COLECCIÓN DE MUESTRAS ATMOSFÉRICAS.

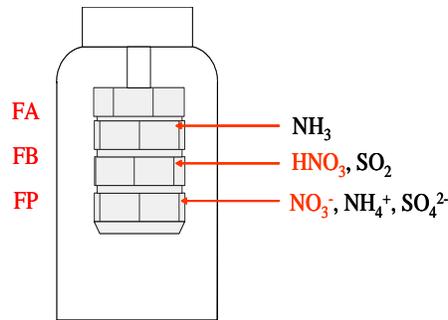


FIGURA 40: DIAGRAMA EXPLICATIVO DE PROPÓSITO DE CADA FILTRO DEL EQUIPO FILTERPAK.

En la Figura 40 se muestra una imagen esquemática del filter pack. El FA o filtro impregnado con una solución ácida es utilizado para medir  $\text{NH}_3$ . El FB o el filtro impregnado con una solución básica es utilizado para medir  $\text{HNO}_3$  y  $\text{SO}_2$ . El FP o filtro usado para coleccionar partículas es usado para medir los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .



FIGURA 41: FOTOGRAFÍA DEL SISTEMA FILTERPACK.

## AEROSOL CHEMICAL SPECTROMETER MONITOR (ACSM)

En la Figura 42 se entrega una fotografía del Monitor de Especiación Química de Aerosoles, en inglés Aerosol Chemical Speciation Monitor ACSM, y en la Figura 43 un esquema de sus diferentes componentes. Partículas del orden del submicrón entran a un lente aerodinámico y son enfocadas en un estrecho rayo que impacta un vaporizador caliente. El vapor es ionizado con un impacto de iones y caracterizado químicamente con un espectrofotómetro de masa RGA (Residual Gas Analyzer). La cámara de detección contiene una fuente efusiva de naftaleno que es usado para la calibración del instrumento y su comportamiento rutinario.

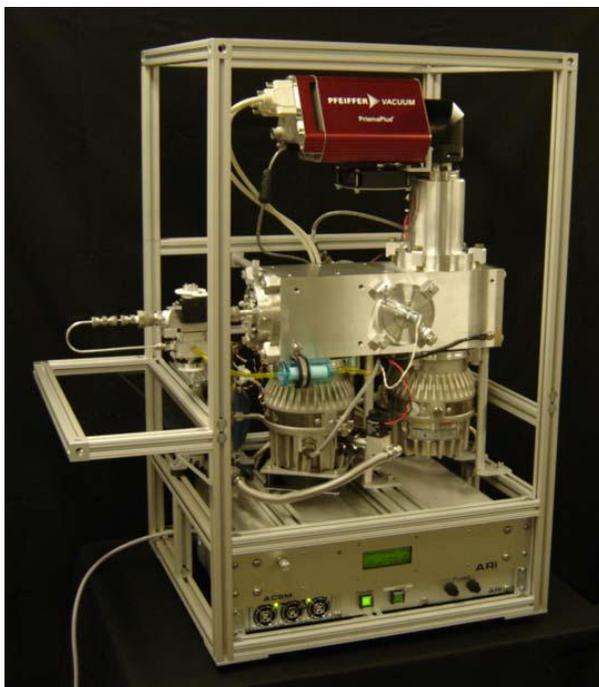


FIGURA 42: FOTOGRAFÍA DEL EQUIPO MONITOR ACSM.

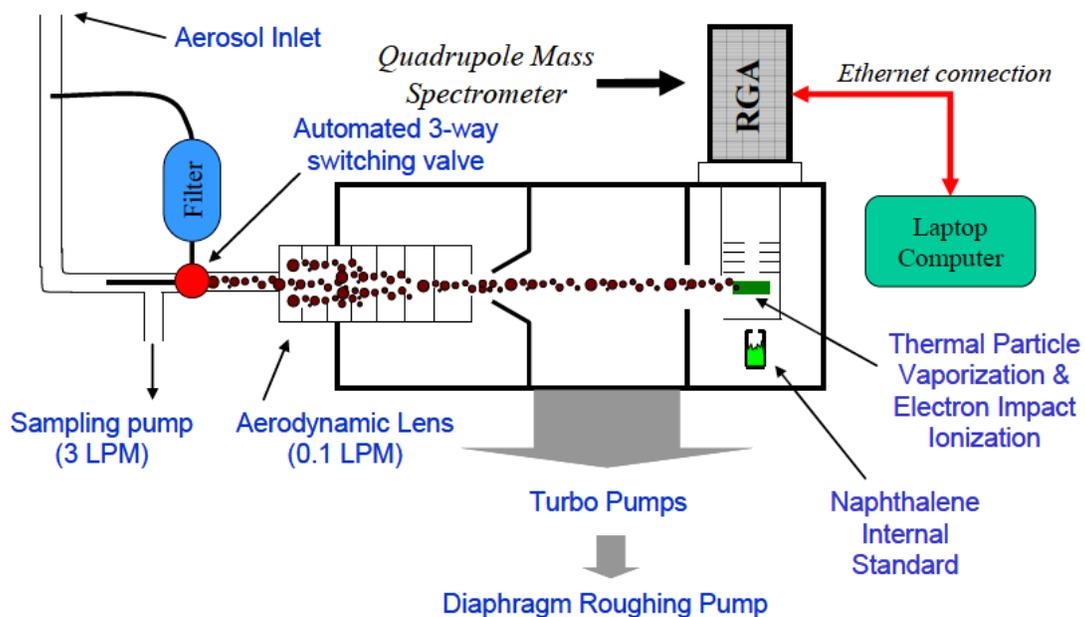


FIGURA 43: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO MONITOR ACSM.

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

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

donde “Cs” es en unidades de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , el “IEs” está en unidades de iones/moléculas, “Is,i” es en unidades de iones/seg, “NA” es el número de Avogadro, “MWs” es el peso molecular de la especie “s” y “Q” es la muestra de caudal volumétrico en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ . El factor de  $10^{12}$  es necesario como unidad de conversión. Como la calibración de las “IEs” para cada una de las especies “s” que hay en el medio ambiente no es factible, el “IEs” se expresa en términos de “IE” que entrega una fracción de  $\text{NO}_3$  cuando el instrumento se calibra con partículas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  según:

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

donde *RIEs* es la eficiencia relativa de ionización de las especies “s”, en comparación con  $\text{NO}_3$  (Jiménez et al. 2003). Los valores “*RIE*” que usualmente se usan en los AMS para la determinación de concentraciones ambientales son: para fracciones de moléculas orgánicas 1.4, 1.1, 1.15 y 3.5 para  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , y  $\text{NH}_4$ , respectivamente (Canagaratna et al., 2007), se entrega como ejemplo Figura 44. El *RIENO<sub>3</sub>* es mayor que 1 debido a que las calibraciones de  $\text{NO}^+$  and  $\text{NO}^{2+}$ , en su conjunto corresponde, solo al 90% de la señal del ion del grupo  $\text{NO}_3$  (los átomos de nitrógeno y oxígeno no son medidos debido a que la señal que entregan en relación al valor background de sus masas, es pobre). Los *IE<sub>NO<sub>3</sub></sub>* y *RIENH<sub>4</sub>* pueden ser calibrados en forma directa durante la calibración del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Un sistema estándar de AMS, tiene un tiempo de electrónico de detección de alta resolución que permite medir en forma precisa los valores unitarios tanto para iones como para partículas respectivamente *Is,i* y *IE<sub>NO<sub>3</sub></sub>*. Con el ACSM, sin embargo, no es posible medir directamente una partícula debido a lenta detección electrónica del instrumento (no posee la capacidad de tiempo de separación de iones unitarios). Como resultado de esto, en la práctica, la calibración del ACSM se basa en la determinación de un factor de respuesta del instrumento, *RF*, usando un aerosol de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para su calibración. Una carga conocida de Nitrato de Amonio es colectada en una combinación de un Analizador Diferencial de Movilidad (DMA) y un Contador de Partículas de Condensación (CPC) y la suma de las señales unitarias de iones que representan la fracción de  $\text{NO}_3$  es registrada con el ACMS. El *RFNO<sub>3</sub>*, es medido en unidades de amperes de la señal por  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de la muestra de aerosol.

Cuando el *RFNO<sub>3</sub>* es normalizado a la velocidad del caudal volumétrico de la muestra *Qcal* (en unidades de  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) y multiplicado por el escalar *1Gcal* (~20,000), el *RFNO<sub>3</sub>* es proporcional a la eficiencia de ionización del  $\text{NO}_3$  (en unidades de iones/molécula) de acuerdo a:

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

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

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

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

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

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

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

- perdidas de enfoque relacionadas a las formas no esféricas de las partículas durante la evaporización,
- pérdida de partículas producto de una intensa vaporización de las partículas sólidas antes de que estas sean completamente evaporadas, y
- pérdidas en el tomador aerodinámico de muestras en relación al diámetro de las partículas (Huffman et al. 2005; Canagaratna et al. 2007; Liu et al. 2007; Matthew et al. 2008). En la actualidad el sistema del ACSM posee lentes aerodinámicos y vaporizadores idénticos a los usados en el sistema del AMS entonces se espera que los

valores CE sean similares a los observados con las mediciones del AMS. La inmensa base de datos experimentales del AMS indican que el valor del CE de 0.5 reproduce las concentraciones en masa medidas con el AMS de especies en partículas ambientales en un rango de 25% medidas con otros instrumentos midiendo en forma paralela (Canagaratna et al. 2007). Valores alto de CE han sido observado durante eventos de contaminación con altos contenidos de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , altos niveles de acidez por sulfatos, o grandes cantidades de agua líquida (Canagaratna et al. 2007).

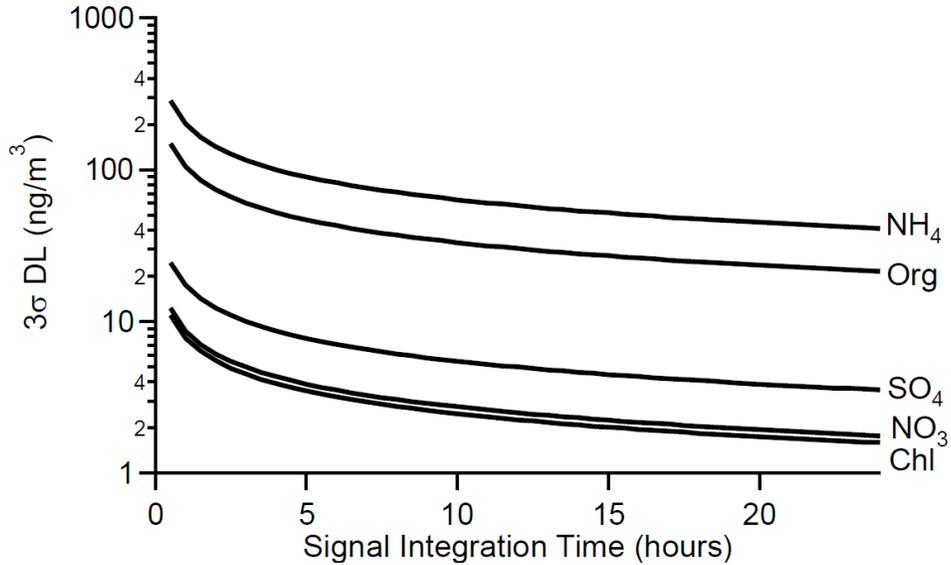


FIGURA 44

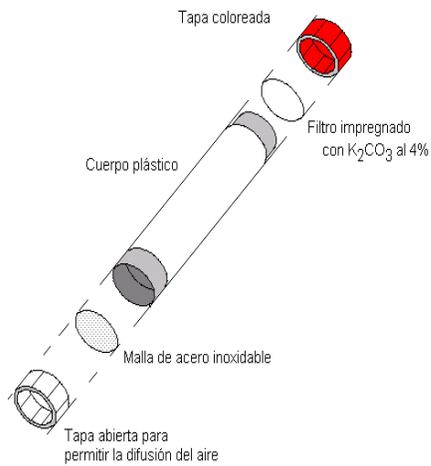
## MUESTREADORES PASIVOS

El objetivo de este método de muestreo es obtener una Resolución Espacial de concentraciones. Su uso permite disponer de concentraciones para distintos parámetros. Así, para efectos de este estudio se utilizarán tubos pasivos de NO/NO<sub>2</sub>, BTEX, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>. En la figura siguiente se ilustra una fotografía de ellos.



FIGURA 45: TUBOS PASIVOS IVL.

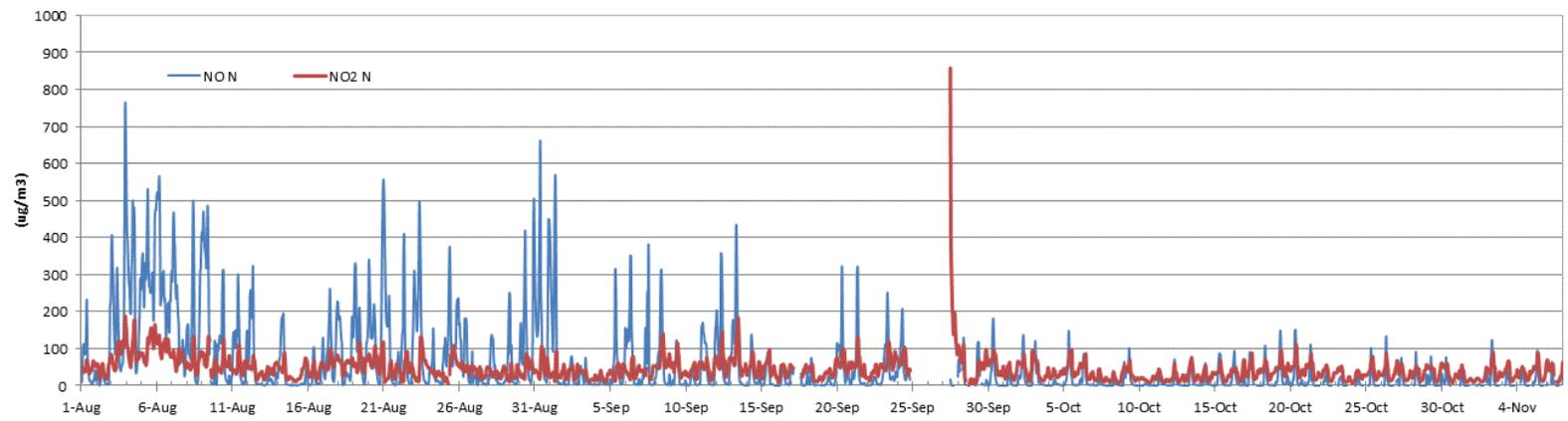
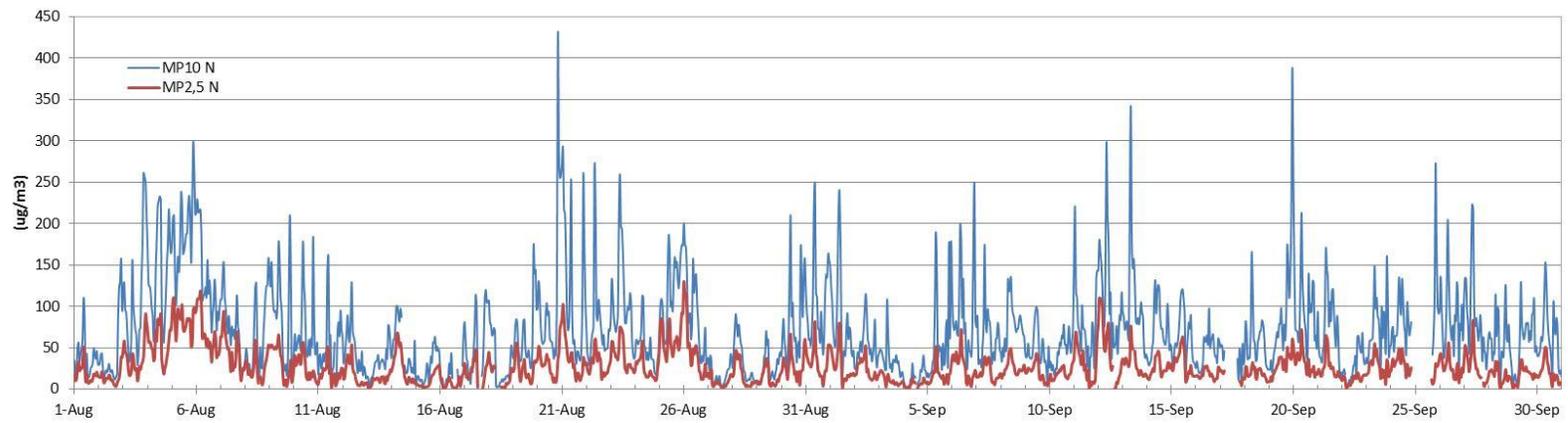
A continuación se muestra una descripción de los componentes de un tubo pasivo representativo:



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

## ANEXO II: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN

---



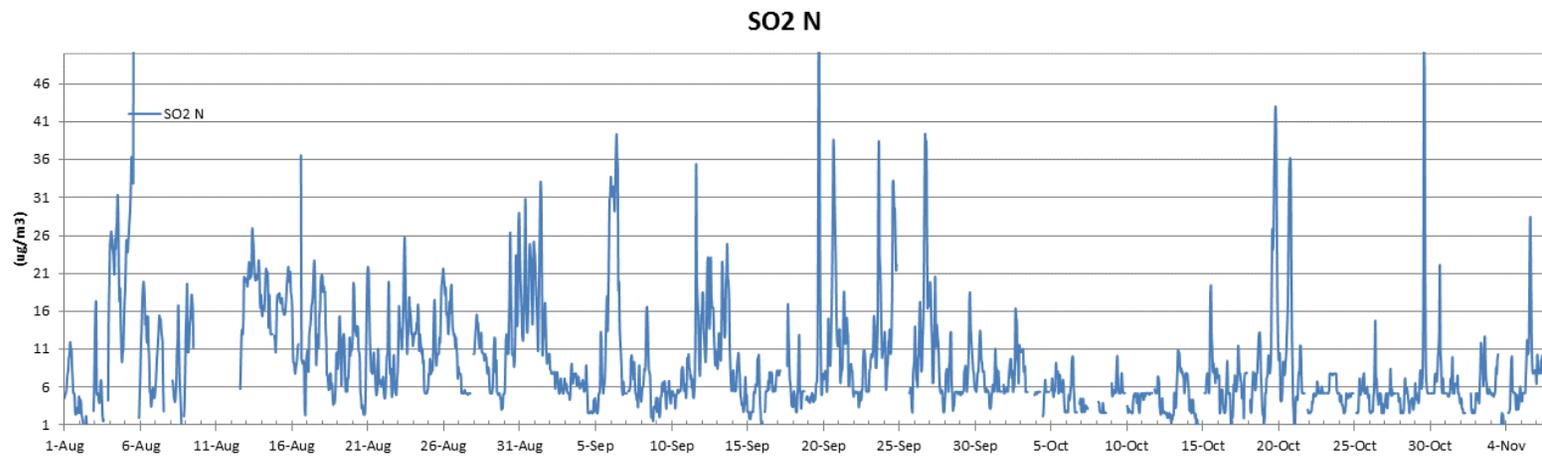


FIGURA 46: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE MP Y GASES PARA LA ESTACIÓN DE PARQUE O'HIGGINS (N).

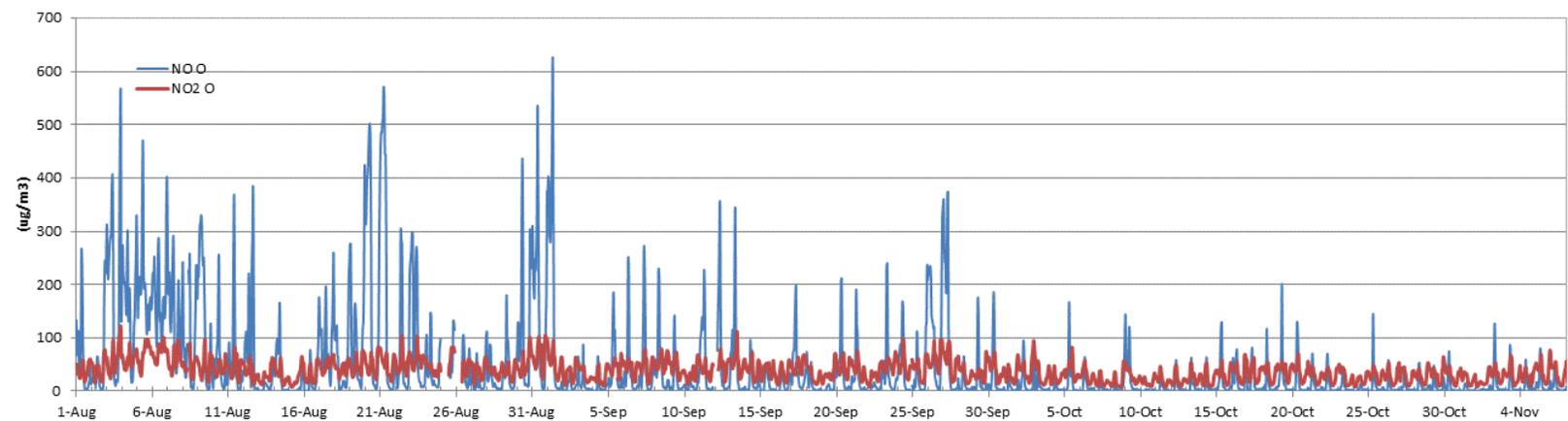
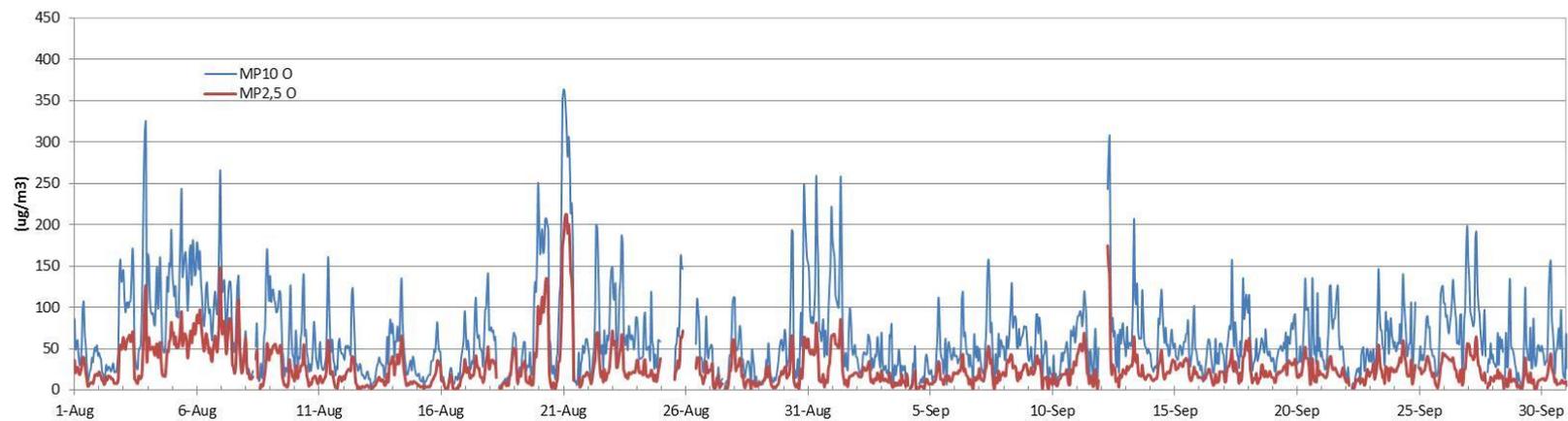
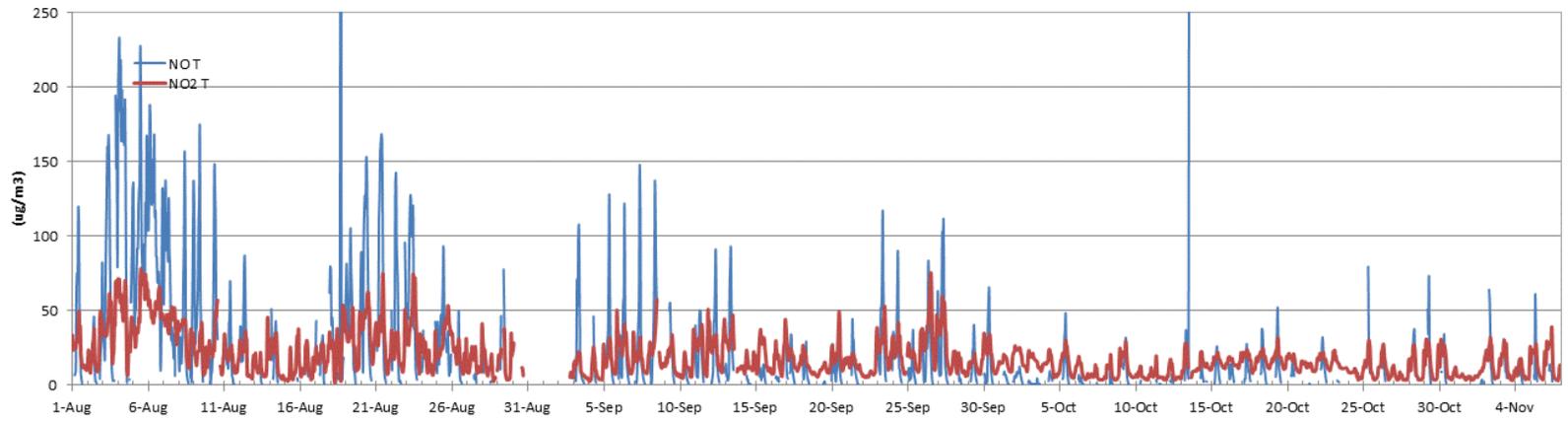
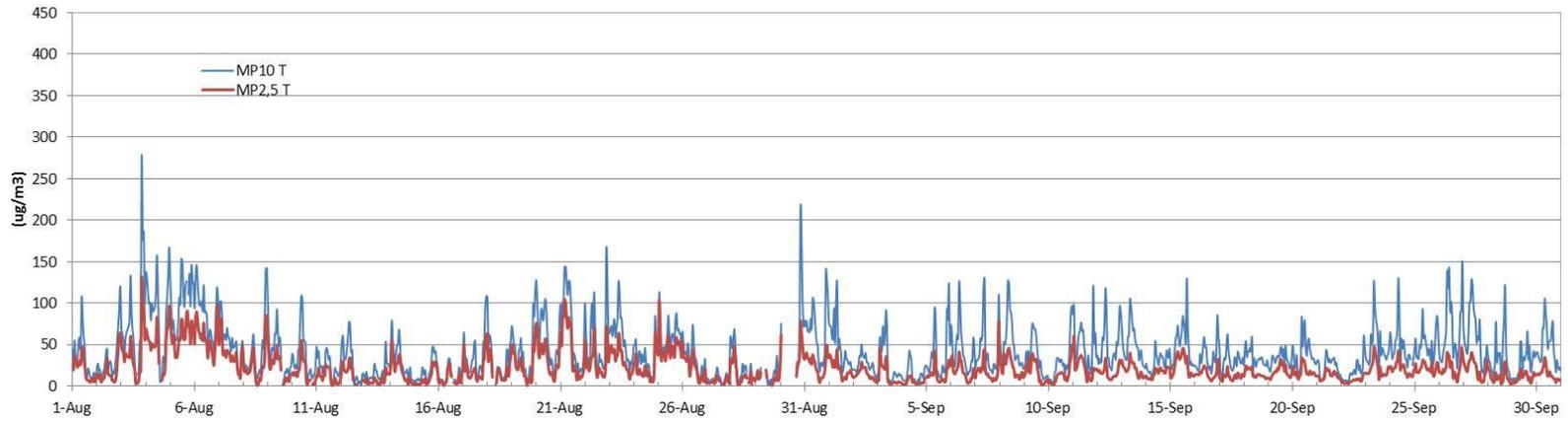


FIGURA 47: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE MP Y GASES PARA LA ESTACIÓN DE PUDAHUEL (O).



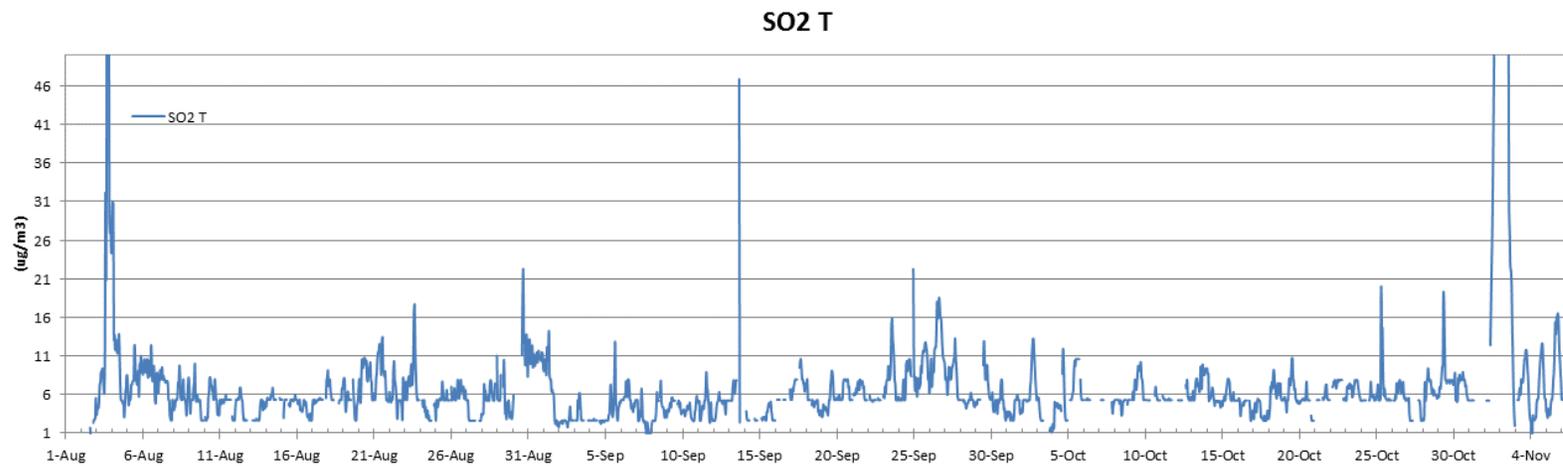


FIGURA 48: SERIES DE TIEMPO DE CONCENTRACIÓN DE MP Y GASES PARA LA ESTACIÓN DE TALAGANTE (T).

