



Estudio Especiación de Material Particulado para Rancagua, Rengo y San Fernando

Informe Final

Versión Corregida

Centro Mario Molina Chile

20/04/2013

Elaborado para



Subsecretaría del Medioambiente, SEREMI O'Higgins

INDICE DE CONTENIDOS

Presentación	4
1 Resumen Ejecutivo	6
2 ANTECEDENTES	18
2.1 Situación de la zona central del valle de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins	18
2.2 Objetivo General	23
2.3 Completitud de información de estaciones públicas.	24
2.4 Calidad del Aire	29
2.4.1 Estación Rancagua	29
2.4.2 Estación Rengo	36
2.4.3 Estación San Fernando	38
2.5 Análisis Meteorológico	41
2.5.1 Estación Rengo	45
2.5.2 Estación San Fernando	46
3 DESCRIPCIÓN DE CAMPAÑA DE MONITOREO	49
3.1 Cronograma de monitoreo y Equipos	49
3.2 Estaciones de monitoreo en Rancagua	51
3.3 Estación de Monitoreo Rengo	55
3.4 Estación de Monitoreo San Fernando	56
3.5 Malla de Muestreadores de Gases por Difusión (SO ₂)	59
4 RESULTADOS DE LA CAMPAÑA	66
4.1 Comparación instrumentos continuos con instrumentos discretos	66
4.1.1 Rancagua	67
4.1.2 Rengo y San Fernando	71
4.2 Resultados Análisis Químicos	73
4.3 Análisis Multivariantes de aportes de Fuentes	81
4.3.1 Elementos considerados para los análisis	81
4.3.2 Resultados MP _{2,5}	82
4.3.3 Resultados MP ₁₀	94
4.4 Distribución espacial de concentración de SO ₂ en la VI Región	101
5 TRIPTICO DE DIFUSIÓN	106
6 CONCLUSIONES	108
7 RECOMENDACIONES	110

8	ANEXO I: DESCRIPCIÓN DEL EQUIPAMIENTO UTILIZADO.	112
8.1	<i>Filter Pack</i>	112
8.2	<i>Colección De MP Usando Equipos Harvard Impactor.</i>	115
8.3	<i>Muestreadores De Gases Por Difusión</i>	116
9	ANEXO II: DESCRIPCIÓN DE ANÁLISIS QUÍMICOS	118
9.1	<i>Análisis Químicos de Carbono Elemental y Carbono Orgánico</i>	118
9.2	<i>Análisis de elementos mediante XRF</i>	121
9.3	<i>Análisis Iones por Cromatografía Iónica.</i>	123
10	ANEXO III: COMPARACIÓN “RANCAGUA SEDE” V/S “RANCAGUA HISTÓRICO”.	125
11	ANEXO IV: DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE APORTE DE FUENTES	131
11.1.1	Descripción de la metodología	131
12	ANEXO V: Certificados de análisis de laboratorios	135

PRESENTACIÓN

Centro Mario Molina Chile presenta a continuación el Informe Final correspondiente a la licitación N° 611831-4-LP12 “Estudio Especiación de Material Particulado para Rancagua, Rengo y San Fernando”, solicitada por la Subsecretaría del Medioambiente, SEREMI O’Higgins.

El objetivo general del proyecto es realizar un monitoreo y caracterización fisicoquímica del MP, aerosoles inorgánicos y orgánicos en la Región del Libertador Bernardo O’Higgins, con el fin de identificar la responsabilidad relativa en las concentraciones de MP₁₀ y MP_{2,5} de las fuentes que la producen, para apoyar el seguimiento de la evolución de la calidad del aire por material particulado y generar antecedentes técnicos.

La duración del proyecto fue de 12 meses. El proyecto consideró, además la elaboración de 3 informes de avances, y tres reuniones de presentación cuyos detalles se entregan en la tabla siguiente:

Tabla 1: Principales hitos asociados al Estudio Especiación de Material Particulado para Rancagua, Rengo y San Fernando.

ACTIVIDAD	FECHA	COMENTARIO
Reunión	Martes, 22 de mayo de 2012	Reunión en Rancagua. Se presentaron los alcances del Estudio.
I Informe de Avance	Viernes, 20 de julio de 2012	Metodología general de los monitoreos establecidos, con una descripción de todas las mediciones a realizar, protocolos, técnicas de análisis, etc. Avances en campaña de monitoreo, y análisis gravimétrico y actividades de difusión.
II Informe de Avance	Lunes, 22 de octubre de 2012	Avances en campaña de monitoreo en las estaciones de monitoreo. Avances en campaña de monitoreo, y análisis gravimétrico y actividades de difusión.
Presentación frente al Comité Operativo del Plan	Martes, 06 de noviembre de 2012	Reunión en Rancagua Presentación sobre avances del Estudio
Presentación Ministerio del Medio Ambiente	Martes, 20 de noviembre de 2012	Reunión en Santiago Presentación de los avances del Estudio

ACTIVIDAD	FECHA	COMENTARIO
III Informe de Avance	Lunes, 21 de enero de 2013	Elaborado como Pre-informe final Avances en campaña de monitoreo en las estaciones monitoreo. Avances en análisis gravimétrico y análisis químicos de muestras. Resultados de contribución por fuentes. Avances en actividades de difusión
Informe Final	Lunes, 22 de abril 2013	Resultados de las concentraciones de MP ₁₀ , MP _{2,5} , gases y análisis químicos de muestras Resultados en aplicación modelo Resultados de la especiación y distribución de fuentes de MP ₁₀ y MP _{2,5} . Entrega de Recomendaciones.

Cabe mencionar que la elaboración del tercer informe de avance fue de carácter prefinal, ya que a la fecha de entonces se contaba con la totalidad de información de análisis químicos de filtros. Así, el presente informe se ha redactado tomando como base el entregado el 21 de enero del 2013. Se han revisado las conclusiones y recomendaciones. Además se entrega la propuesta de actividades de difusión.

Centro Mario Molina Chile es un Centro Registrado en CORFO que desarrolla actividades de Investigación y Desarrollo (I+D), acorde con la Ley 20.241.

1 RESUMEN EJECUTIVO

Las concentraciones de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en Rancagua presentan un incremento significativo durante el período otoño-invierno (Figura 1), en donde se desarrollan condiciones de alta estabilidad atmosférica (bajas condiciones de ventilación), configuración que es característica de ciudades del valle central de Chile. A esto se le suma un incremento de fuentes emisoras, especialmente aquellas relacionadas con la calefacción residencial.

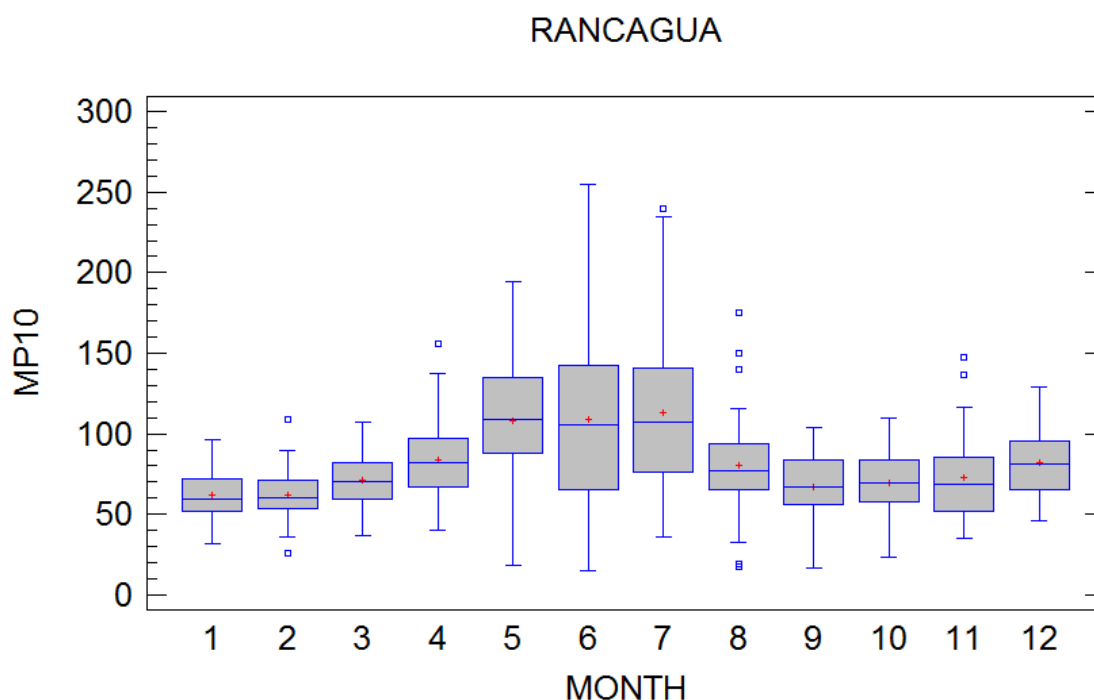


Figura 1: Perfil promedio mensual de MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación de Rancagua Histórica (promedios diarios). Datos incorporan mediciones simultáneas entre 2009-2011.

La zona central del valle de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins incorpora 17 comunas, y fue declarada como Zona Saturada por Material Particulado Respirable (MP_{10}) en base al D.S. N° 7/2009 del MINSEGPRES. A la fecha de preparación de este informe, se encuentra en la etapa elaboración del proyecto de plan de descontaminación definitivo.

Kavouras et al, 2001 encontró en 1998 que Rancagua presentó un promedio anual de $73,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $42,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MP_{10} y $MP_{2,5}$ respectivamente. El promedio de $MP_{2,5}$ en Rancagua fue significativamente mayor al de las otras ciudades consideradas en el estudio (Temuco, Viña del Mar, Valparaíso e Iquique). De acuerdo a los resultados obtenidos, un

47,3% de la concentración en masa del MP_{2,5} se asoció a la quema de biomasa (leña y quemas agrícolas), mientras que para el MP₁₀ se determinó en un 27,5% de contribución. Caletones presentó una responsabilidad del 21% en el MP₁₀ y de 26% en MP_{2,5}. Otras industrias de hierro y acero locales, se les atribuyó una participación menor de aproximadamente un 8% de la masa de la fracción fina y gruesa. Para el tráfico vehicular, se encontró un aporte de 7,9% para MP₁₀ y de 18,7% para MP_{2,5}. Sin embargo, resaltó la importancia de la contribución del polvo de suelo resuspendido, ya que se observó que fue el mayor contribuyente del MP₁₀ (en masa), representando un 34% (Figura 2).

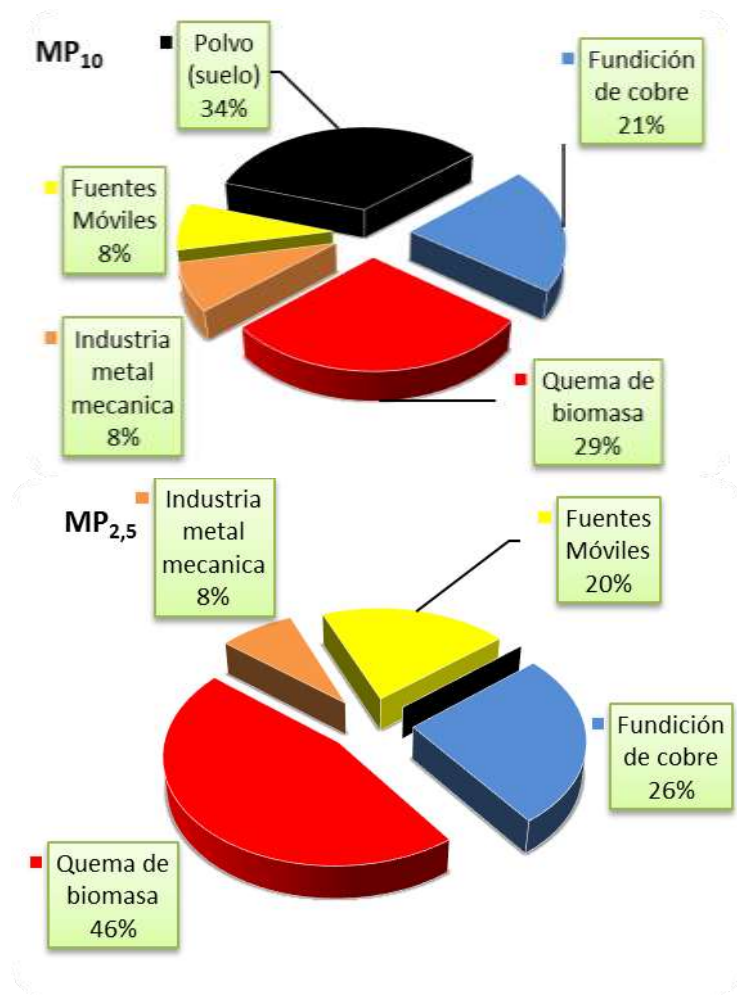


Figura 2: Contribución de principales fuentes emisoras al MP₁₀ y MP_{2,5}. (1998)

Es importante destacar que el presente estudio nace de la necesidad de contar con información científico-técnica para la redacción del Plan de Descontaminación Atmosférica del Valle Central de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, el que a su vez viene a dictar medidas para la recuperación de la calidad del aire por MP₁₀.

El objetivo general del estudio es realizar un monitoreo y caracterización fisicoquímica del material particulado (MP), aerosoles inorgánicos y orgánicos en la Región del Libertador Bernardo O'Higgins, con el fin de identificar la responsabilidad relativa en las concentraciones de MP_{10} y $MP_{2,5}$ de las distintas fuentes que la producen, para apoyar el seguimiento de la evolución de la calidad del aire por material particulado y generar antecedentes técnicos.

Las principales actividades del estudio se describen en la Figura 3, asociadas a cada objetivo específico.

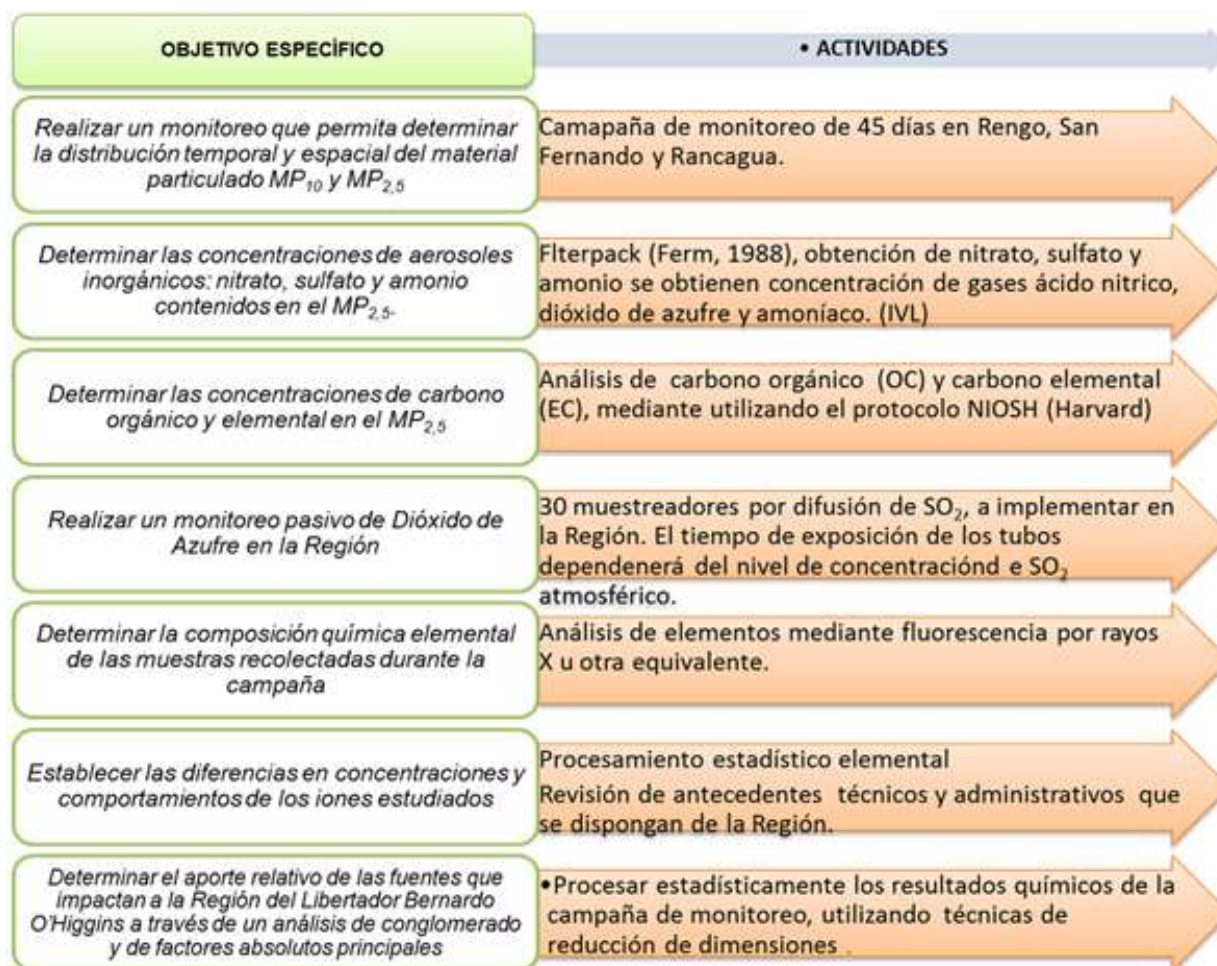


Figura 3: Principales actividades asociadas al desarrollo del estudio.

Es conocido que, al igual que otras ciudades, la concentración de MP_{10} incrementa considerablemente durante los meses invernales, y que este incremento se debe en gran medida al aumento de la fracción fina ($MP_{2,5}$) y a las condiciones meteorológicas que afectan la zona central de Chile. Resultados de concentración de MP indican una fuerte contribución de $MP_{2,5}$ al MP_{10} durante la campaña de monitoreo (entre un 70 a un 90%), resultado que se observa en los tres sitios, Rancagua, San Fernando y Rengo (Tabla 2). Lo anterior justifica centrar un mayor trabajo en entender cómo se forma el material particulado fino y fundamentar medidas que lleven a la disminución de las emisiones de gases precursores del $MP_{2,5}$.

Tabla 2: Estadística descriptiva de las relaciones calculadas en base a mediciones con Impactadores de Harvard.

ESTADÍSTICO	MP _{2,5} /MP ₁₀		
	Rancagua Sede	Rengo	San Fernando
Promedio	0,7	0,9	0,8
Mediana	0,7	0,8	0,8
Mínimo	0,0	0,7	0,0
Máximo	1,0	1,0	1,0
Desviación estándar	0,2	0,1	0,2

La comparación de instrumentos continuos actualmente utilizados en las estaciones de monitoreo de Rancagua, Rengo y San Fernando, con los Impactadores de Harvard (colección de MP en filtros para análisis por gravimetría) indican que responden a una misma variabilidad día-día, sin embargo diferencias importantes se observan a concentraciones altas (Figura 4 y Figura 5).

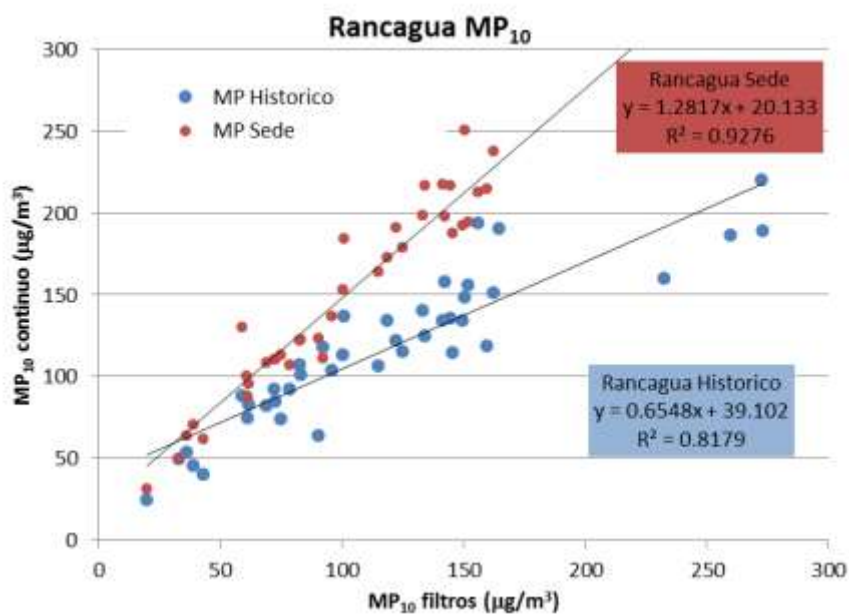


Figura 4: Correlación para MP₁₀ entre instrumentos continuos y discretos, en Rancagua.

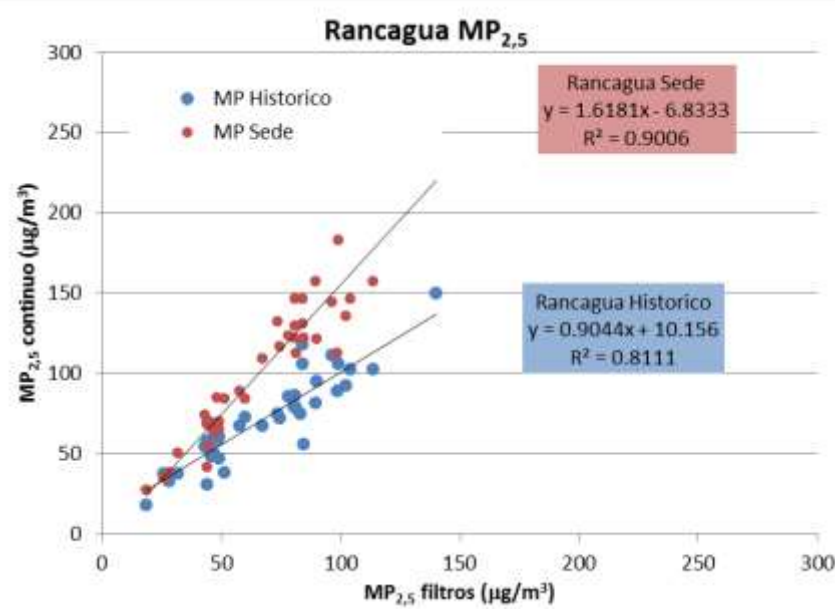
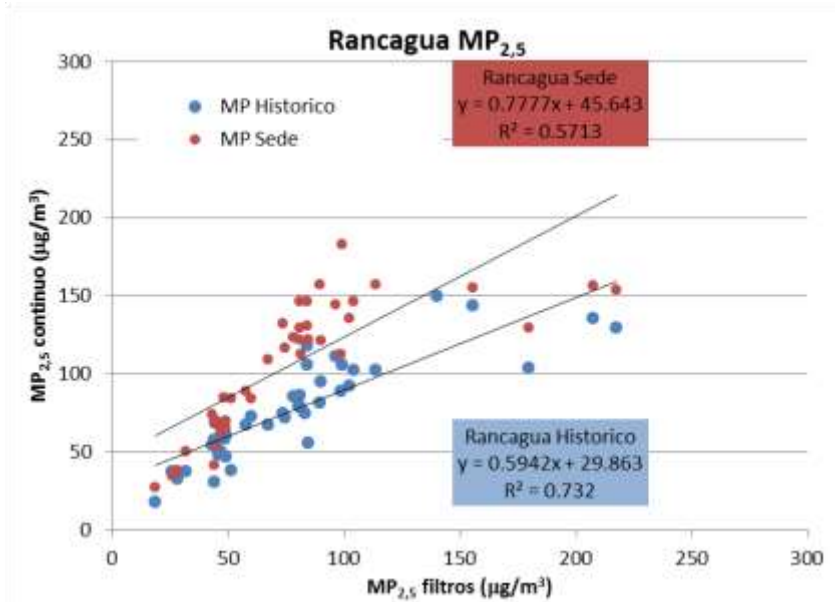


Figura 5: Correlación para $MP_{2,5}$ entre instrumentos continuos y discretos, en Rancagua. Arriba se muestra la serie completa de datos, abajo se han eliminado valores de concentración altas medidas por HI.

De acuerdo con el monitoreo continuo, diferencias significativas de concentración de MP_{10} se observan entre las estaciones de Rengo, San Fernando y Rancagua. La estación Rancagua histórico muestra concentraciones de MP_{10} 1.64 y 1.74 veces más altas que en Rengo y San Fernando, respectivamente. Este hecho se debe a que la distribución de concentración en Rancagua presenta un rango más alto en comparación con las otras dos estaciones, acorde como se muestra en la Figura 6. Es interesante observar que el promedio de concentración de MP_{10} en estación Rancagua Sede es 1.4 veces mayor que la registrada en

Rancagua Histórico. Las mayores diferencias entre estas dos estaciones se observan a concentraciones altas. Igual comportamiento se constata para el $MP_{2,5}$, en donde Rancagua Sede es 1.4 veces más alto que Rancagua Histórico, y también las mayores diferencias se observan durante períodos de concentración alta de $MP_{2,5}$.

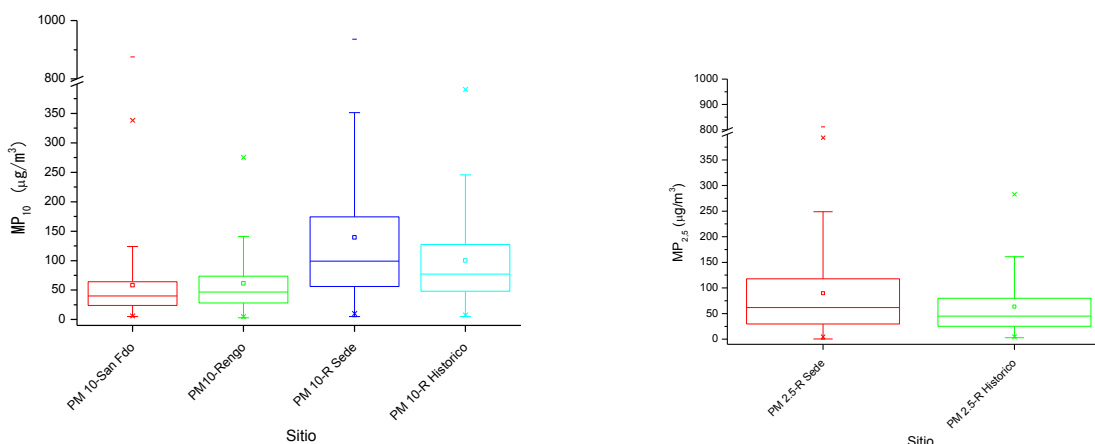


Figura 6: Distribución de concentración de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en las estaciones de la VI Región consideradas en este estudio. El período comprendido es desde el 1 de junio hasta el 8 de septiembre 2012.

Los resultados del monitoreo con tubos pasivos de Dióxido de Azufre (SO_2), permiten identificar la extensión del impacto de las emisiones de SO_2 provenientes de El Teniente. Se observa que el nivel de concentración de SO_2 aumenta en dirección hacia la cordillera. En Rancagua propiamente tal la distribución tiende a ser homogénea hacia todas direcciones (Tabla 3).

Tabla 3: Promedios de concentración de SO_2 por sector. La exposición de los muestreadores fue de 7 días.

Sector Norte	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	MIN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MAX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Cordillera	20.75	6	5.33	78.16
Machalí	3.41	2	2.61	4.21
Sector Norte	1.60	6	1.14	2.00
Rancagua Centro	1.39	5	1.11	1.65
Rengo	<0.9	7	<0.7	<1.4
San Fernando	<0.7	3	<0.7	<0.7

Por otro lado, la caracterización fisicoquímica de $MP_{2.5}$ mostró una contribución semejante en los tres sitios de monitoreo, siendo la fracción orgánica (aerosoles orgánicos-OA) la que mayor aporte presenta en masa cercano a un 62-70%. El resto de la masa se divide en sulfatos (4%), nitrato (7%) amonio (3%), carbono elemental (EC, 4%). Un bajo porcentaje de “otros”, correspondiente a la diferencia entre la concentración gravimétrica de $MP_{2.5}$ y la suma de todos los resultados de NO_3 , SO_4 , NH_4 , EC, OA ($OA=OC \times 2.1$)¹ se debe a diferencias metodológicas en la toma de muestras (que son inherentes de cada procedimiento de laboratorio). Lo anterior puede indicar en grado de subestimación al aporte de aerosoles inorgánicos.

Esto puede generar una subestimación en los niveles de nitrato de amonio, indicando que Rengo representa una situación netamente rural en comparación con San Fernando y Rancagua.

¹ Usualmente, el OC que se cuantifica por metodologías termo-ópticas se reporta como Material Particulado Orgánico (POM) o como Aerosol Orgánico (OA), que es estimado por medio de un factor multiplicativo de 1.2-1.4 para incluir en las masas del hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Este factor es una medida del peso molecular promedio por peso de carbono, e introduce un factor de incerteza no menor a la medida ya que asume un valor constante con el tiempo y espacio. En efecto Turpin y Lim, 2000 indicaron que este factor puede presentar una variabilidad aún mayor dependiendo de las distintas especies orgánicas que constituyen a la fracción orgánica, y recomiendan valores que van desde 1.6 a 2.1 para atmósferas urbanas a no urbanas respectivamente. Para este estudio se ha utilizado el valor máximo recomendado para atmósferas rurales.

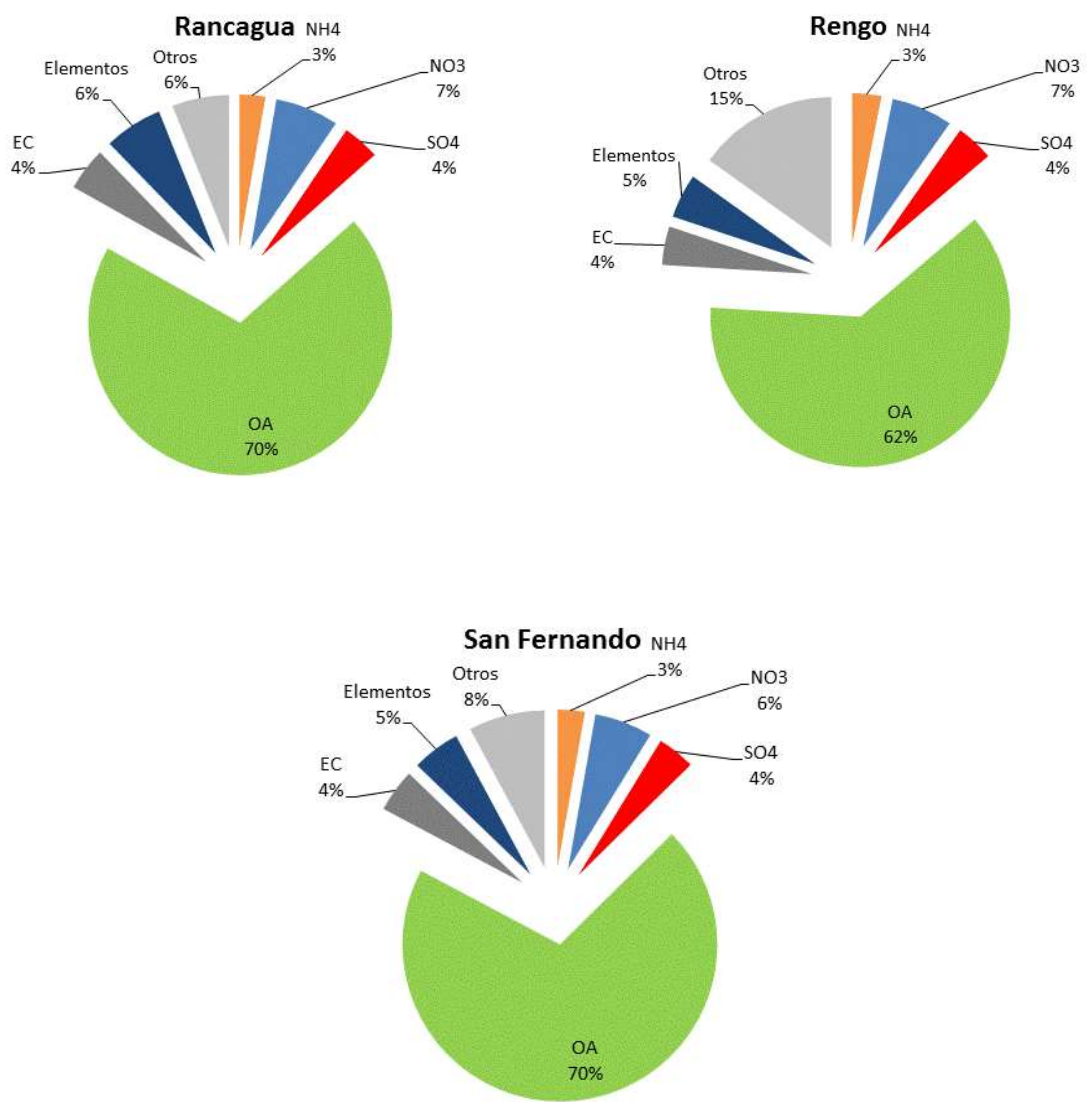


Figura 7: Composición química $MP_{2.5}$, campaña invierno año 2012.

En la

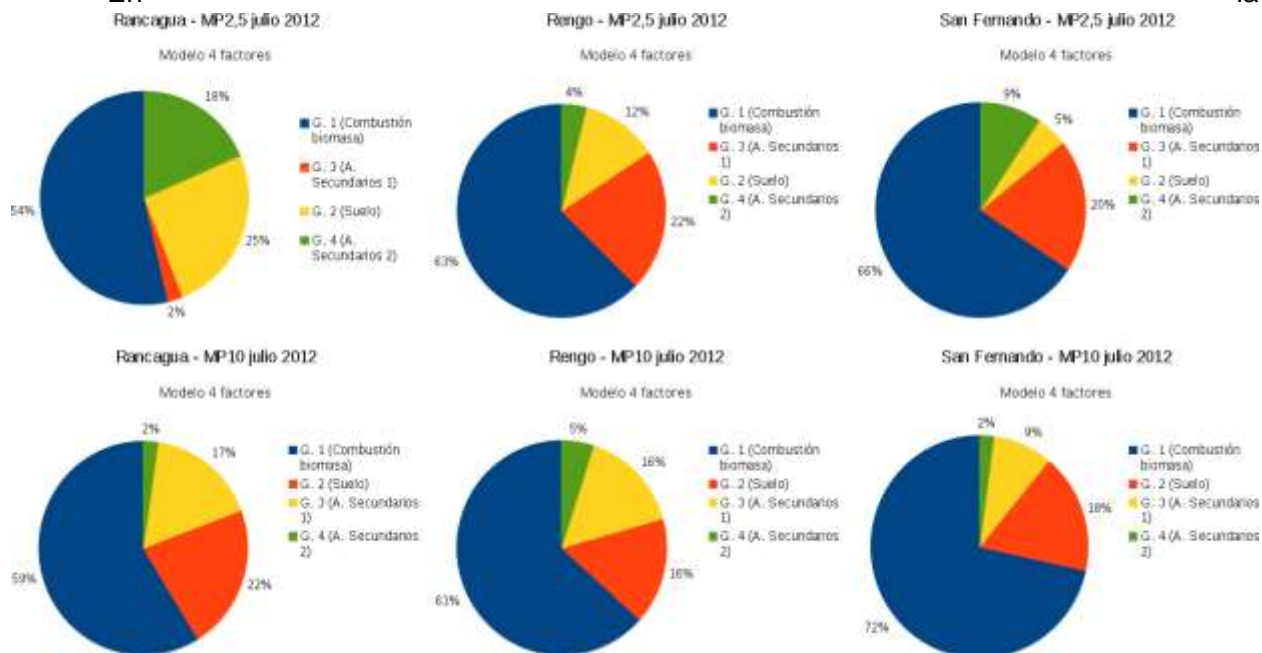


Figura 8 se entrega la distribución porcentual de las principales fuentes emisoras encontradas en la VI Región. La mayor parte del MP_{2,5} se encuentra fuertemente influenciada por la combustión de biomasa (ya sea quemas agrícolas y combustión de leña, mostradas en azul). Este resultado se obtiene tanto por análisis exploratorios (relación OC/EC) como por análisis de contribución de fuentes.

La otra fuente emisora identificada se compone de elementos de suelo y por lo tanto atribuibles a la resuspensión de polvo, en naranja. La presencia de otros elementos trazadores de determinadas fuentes emisoras de combustión indica una contaminación del polvo resuspendido

La parte secundaria del MP_{2,5} se encuentra distribuida en dos grupos encontrados, ambos correspondientes a aerosoles secundarios. En Rancagua el tercer grupo se caracteriza por la presencia principalmente de nitrato y amonio, seguido de sulfatos (en ese orden), y el cuarto grupo se caracteriza por S y sulfato. En Rengo y San Fernando el tercer grupo está caracterizado fuertemente por S, SO₄ NH₄ y NO₃ (todos secundarios), mientras que el cuarto grupo se caracteriza por Cl, Zn. Estos grupos obedecen al impacto de fuentes emisoras de NO_x (tráfico vehicular principalmente) y emisiones de fundición Caletones (fuerte presencia de S y SO₄). Por lo tanto se ha catalogado como MP secundario y refleja la contribución regional.

Estos resultados son semejantes a los encontrados al estudio previos realizados por Kavouras et al, 2001).

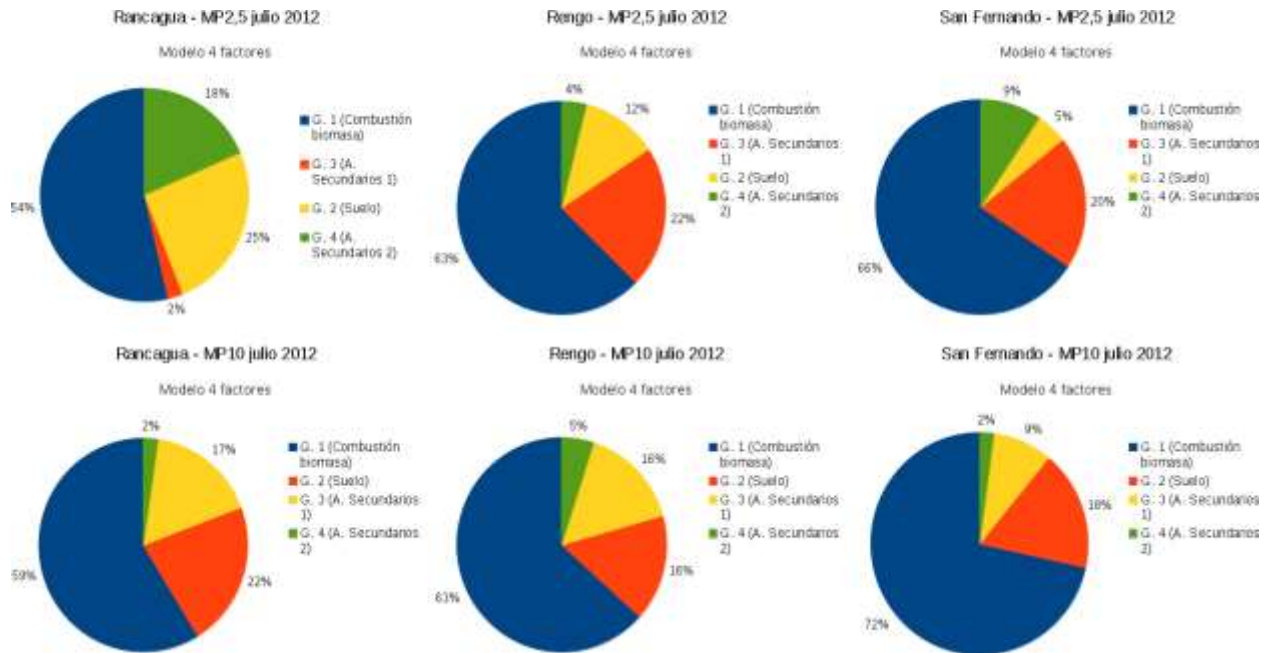


Figura 8: Contribución por fuentes de MP_{2,5} y MP₁₀, VI Región, invierno 2012.

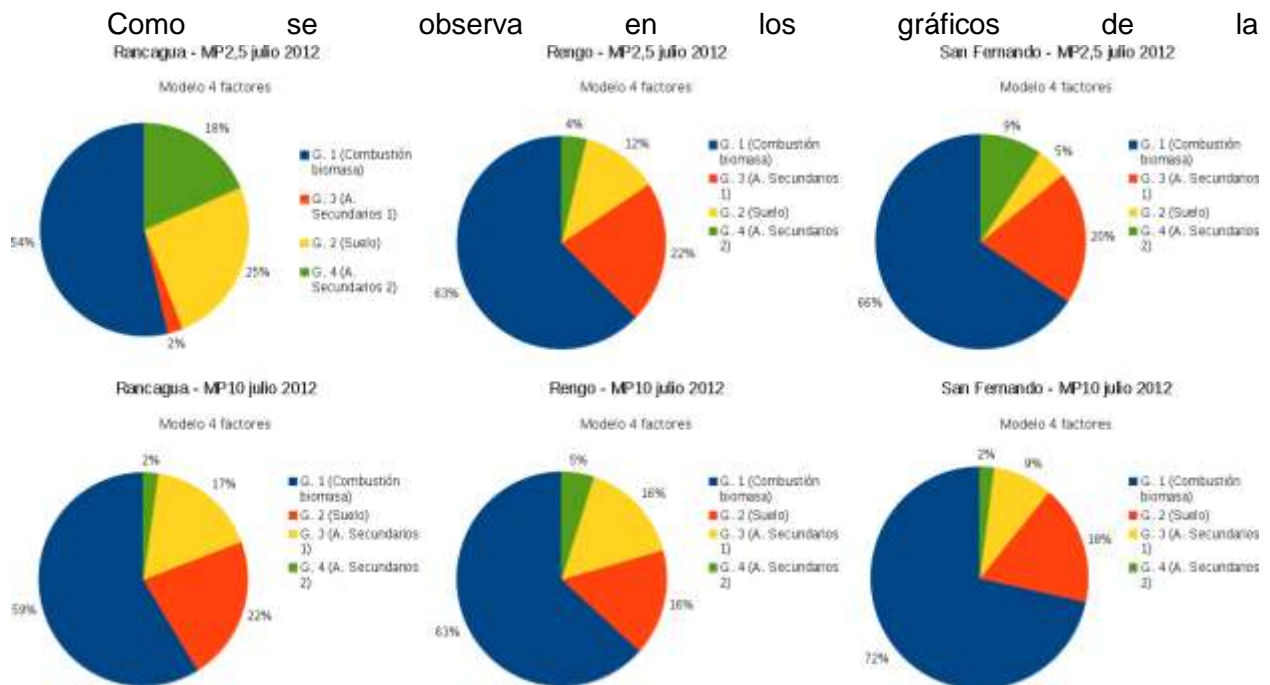


Figura 8, en los tres lugares estudiados, la fuente ampliamente predominante es la combustión de biomasa. Con una participación algo superior al 50% en Rancagua y más de 60% en Rengo y San Fernando. Los aerosoles secundarios siguen en importancia, con alrededor de un 25% (sumando grupos 3 y 4) en la fracción fina y cerca de un 30% en el MP₁₀. Finalmente el el polvo resuspendido (Suelo) tiene mayor participación en Rancagua y menor en San Fernando, en el MP fino y en el respirable.

2 RECOMENDACIONES

Nuevos estudios relacionados con el uso de la biomasa como combustible en la Región deben ser abordados con la finalidad de diferenciar entre los tipos e impactos de las fuentes emisoras. Entre estos estudios se mencionan los siguientes lineamientos: i) campañas estacionales de monitoreo de trazadores específicos para diferentes tipos de biomasa (hardwood, softwood, coníferas, pastizales); ii) encuestas para elucidar el tipo de combustible utilizado para calefacción en los hogares de la Región iii) Análisis de las fiscalizaciones (cumplimiento/no cumplimiento) de quemas agrícolas en la Región durante el período donde rige la prohibición de esta actividad.

La experiencia internacional indica que el recambio de calefactores a leña antiguos por nuevos con tecnología de control de emisiones conduce a beneficios en la salud^{2,3,4}. El programa más extenso de cambio de estufas ocurrió en los Estados Unidos⁵ donde se cambiaron en total 1.100 estufas viejas a leña en Libby, Montana por calefactores certificados EPA. Estos calefactores certificados emitieron aproximadamente 85% menos humo, e hicieron que hogares con una concentración intradomiciliaria elevada de PM_{2.5} bajaran a un nivel por debajo de las normas de exposición diaria de la EPA (NAAQS) de 35 µg/m³. Los componentes del humo posterior a la intervención fueron diferentes de aquellos de las estufas viejas, más notablemente por tener altas emisiones de ácidos de resina. Ese cambio en su composición se cree, es el resultado de una eficiente combustión de la leña.

El uso de residuos biogénicos (utilizados en las quemas agrícolas principalmente) para la generación de pellet ha sido propuesto como una alternativa a control de las emisiones de estas fuentes. La modificación de estos residuos para generación de pellets incluye procesos mecánicos, físicos, químicos y biológicos.

Finalmente cabe mencionar el uso de leña certificada mejora considerablemente la reducción de emisiones desde los calefactores. Uno de los requisitos más importantes de la leña certificada es el contenido de humedad. En la norma Chilena Oficial 2965/2005 se define como leña seca aquella que tiene un máximo de 25% de humedad. El Sistema Nacional de Certificación de Leña (SNCL) entrega información adicional sobre los requisitos para que la

²Von Schirnding Y, Bruce N, Smith K, Ballard-Tremeer G, Ezzati M, Lvovsky K. Addressing the Impact of Household Energy and Indoor Air Pollution on the Health of the Poor: Implications for Policy Actions and Intervention Measures. World Health Organization [Internet]. 2002.

³ Smith-Sivertsen T, Díaz E, Pope D, Lie RT, Díaz A, McCracken J, Bakke P, Arana B, Smith KR, and Bruce N. Effect of Reducing Indoor Air Pollution on Women's Respiratory Symptoms and Lung Function: The RESPIRE Randomized Trial, Guatemala. American Journal of Epidemiology [Internet]. 2008.

⁴Naeher LP, Leaderer BP, Smith KR. Particulate Matter and Carbon Monoxide in Highland Guatemala: Indoor and Outdoor Levels from Traditional and Improved Wood Stoves and Gas Stoves. Indoor Air [Internet]. 2000.

⁵ Ward T, Noonan C. Results of a residential indoor PM_{2.5} sampling program before and after a wood stove changeout. Indoor Air [Internet]. 2008.

leña esté certificada. Entre otros aspectos importantes, también se menciona el adecuado almacenamiento de leña, tiempo empleado en el secado y tamaño del dimensionado.

Se recomienda la ejecución de un estudio que dilucide los beneficios sociales y económicos asociados de reducción de $MP_{2,5}$ en la VI Región, considerando las medidas que aquí se recomiendan.

La autoridad a cargo de las mediciones de la red pública debe poner atención en el control de la representatividad de las mediciones y debe exigir a empresas consultoras que certifiquen la calidad de información previa a ponerlas a disposición pública. Se recomienda revisar los datos históricos de la Región. A su vez, se recomienda la realización de una auditoría externa a la red de monitoreo pública. Este tipo de actividad debe ser en forma periódica, de al menos una vez al año. La información que genera Rancagua Histórico puede ser modelada por las mediciones en Rancagua Sede (o viceversa). La separación de ambas estaciones (3 kms aproximadamente). Esto significa que el nivel de exposición de la población hacia la concentración de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en ambos sitios puede ser evaluado con solo una de las estaciones antes mencionada. Debido a esto se recomienda trasladar el monitoreo de MP hacia otro sitio de interés para la autoridad y capturar alguna fuente específica (industrial, transporte, quemas agrícolas, etc). Queda fuera del alcance de este estudio si es necesario también el monitoreo de gases en ambos sitios, y se recomienda también su evaluación. La idea que se propone es que la VI, en el largo plazo, disponga de una red de monitoreo adecuada que permita dar registro en el tiempo de variaciones importantes de las principales fuentes emisoras de la región.

Dada la entrada en vigencia de la norma de $MP_{2,5}$, se necesita enfocar la atención no solo en el monitoreo de su concentración, sino también de sus precursores (NO_x , SO_2 , O_3 , VOC). Producto de lo anterior se debe reestablecer el monitoreo de gases. Se recomienda incorporar monitoreo de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en filtros en forma permanente. Almacenarlos y realizar análisis integrado (un determinado número de filtros) de éstos en forma programada (se propone una vez al año). Esta acción permitirá dar seguimiento a las medidas que la autoridad implemente en el Plan de la Región.

3 ANTECEDENTES

3.1 SITUACIÓN DE LA ZONA CENTRAL DEL VALLE DE LA REGIÓN DEL LIBERTADOR GENERAL BERNARDO O'HIGGINS

Desde inicios de los 90's Santiago dejó de ser la única ciudad Chilena con altos niveles de contaminación atmosférica. Situación similar de la calidad del aire se observa en otras ciudades del país como por ejemplo Concepción, Valdivia, Temuco, Iquique, Valparaíso, Viña del Mar y Rancagua, situación que se verá aún más afectada, debido a que ya entró en vigencia de la nueva norma de calidad ambiental para $MP_{2,5}$.

La zona central del valle de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins incorpora 17 comunas, y fue declarada como Zona Saturada por Material Particulado Respirable (MP_{10}) en base al D.S. N° 7/2009 del MINSEGPRES (Figura 9). Por lo tanto corresponde la elaboración de un Plan de Descontaminación. A la fecha de preparación de este informe, se encuentra en la etapa elaboración del proyecto definitivo.

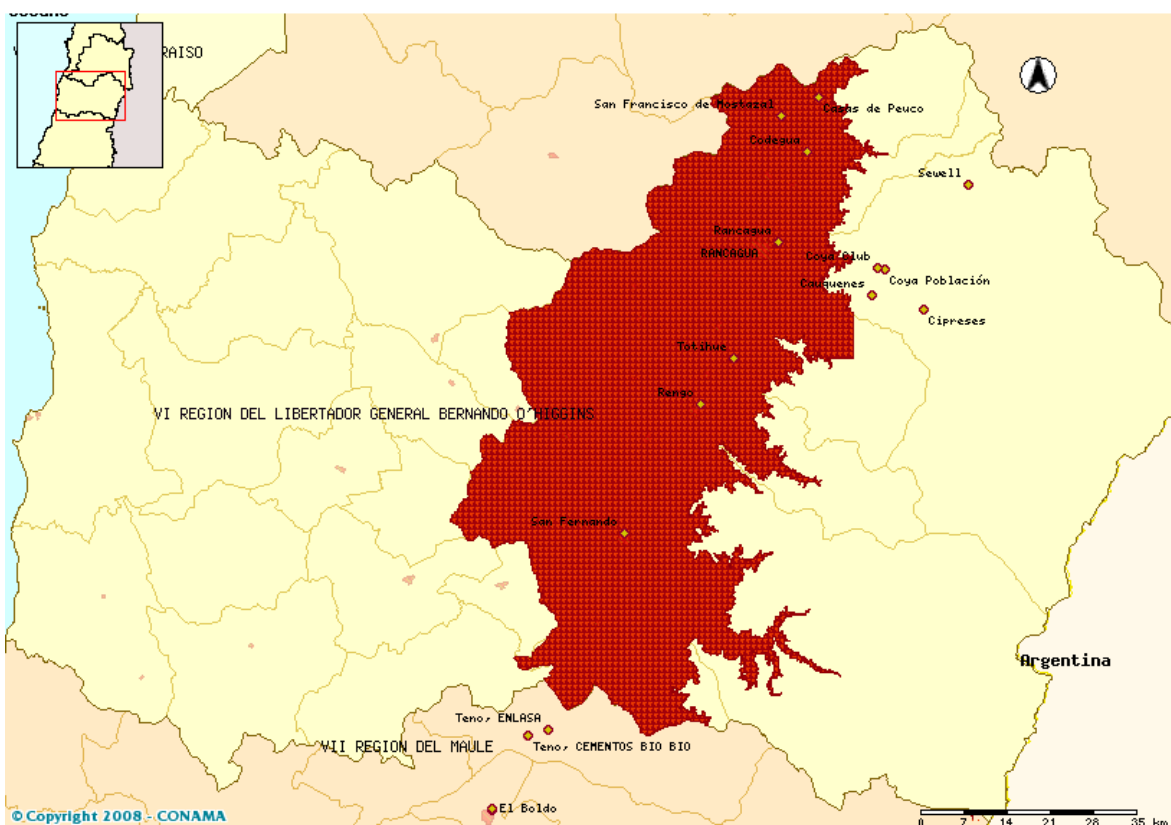


Figura 9: VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins. El área demarcada en color indica la zona declarada como saturada por MP_{10} . Mapa extraído desde el Portal SINCA (Sistema Nacional de Calidad Ambiental).

Se ha observado que las concentraciones de MP₁₀ en Rancagua presentan un incremento significativo durante el período otoño-invierno. Este incremento también se constata para el MP_{2,5}. Estas observaciones correlacionan con períodos de alta estabilidad atmosférica (bajas condiciones de ventilación) e incremento de emisiones estacionales, situación característica de ciudades del valle central de Chile.

La VI Región dispone de una Red de monitoreo de calidad del aire y meteorología compuesta por 14 estaciones. De éstas 4 son públicas y están ubicadas en las comunas de Rancagua, Rengo y San Fernando. El resto son estaciones privadas bajo la supervisión de CODELCO Teniente, Termoelectrica Candelaria Colbún S.A y Minera Valle Central⁶. Este listado se entrega en la Tabla 4. Cabe mencionar la estación “Rancagua Sede”⁷ comenzó a medir a contar del mes de mayo del año 2012, 3 kilómetros hacia el noreste de la estación “Rancagua histórica” (Figura 31).

Tabla 4: Listado de estaciones de monitoreo emplazadas en la VI Región del Libertador Bernardo O’Higgins.

ESTACIÓN MONITORA	PROPIETARIO	ESTE	NORTE	ALTURA	TIPO DE ESTACIÓN	Sector
Rancagua Histórica	Pública	339385	6219394	480	EMRP-EMRPG	Valle Central
Codegua	Termoelectrica Candelaria Colbún S.A.	346523	6232651	550	EMRP-EMRPG	Valle Central
Coya Población	Codelco Teniente	358774	6213859	800	EMRP-EMRPG	Sector Cordillerano
Cipreses	Codelco Teniente	365006	6207486	900		Sector Cordillerano
Cauquenes	Codelco Teniente	356819	6209659	750		Sector Cordillerano
Coya Club	Codelco Teniente	357736	6214004	1000		Sector Cordillerano
Sewell	Codelco Teniente	372412	6227597	2200		Sector Cordillerano
San Francisco de Mostazal	Termoelectrica Candelaria Colbún S.A.	342374	6238274	475	EMRP y EMRPG	Valle Central
Casas de Peuco	Termoelectrica Candelaria Colbún S.A.	348356	6241302	575	EMRP y EMRPG	Valle Central
Subestación Candelaria	Termoelectrica Candelaria	351301	6233158	650		Valle Central

⁶ Conforme con información disponible en SINCA. Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire.

⁷ Estaciones “Rancagua Sede” y “Rancagua Histórico” han sido denominadas así a priori. La primera se refiere a la que comenzó con mediciones durante el 2012, mientras que la histórica es la de mayor antigüedad.

ESTACIÓN MONITORA	PROPIETARIO	ESTE	NORTE	ALTURA	TIPO DE ESTACIÓN	Sector
	Colbún S.A.					
Rengo	Pública	329675	6192545	325	EMRP-EMRPG	Valle Central
San Fernando	Pública	317508	6171751	350	EMRP-EMRPG	Valle Central
MVC (Olivar)	Minera Valle Central	338706	6212755	517	EMRP-EMRPG	Valle Central
Rancagua Sede	Pública	339842	6220526	No informado		Valle Central

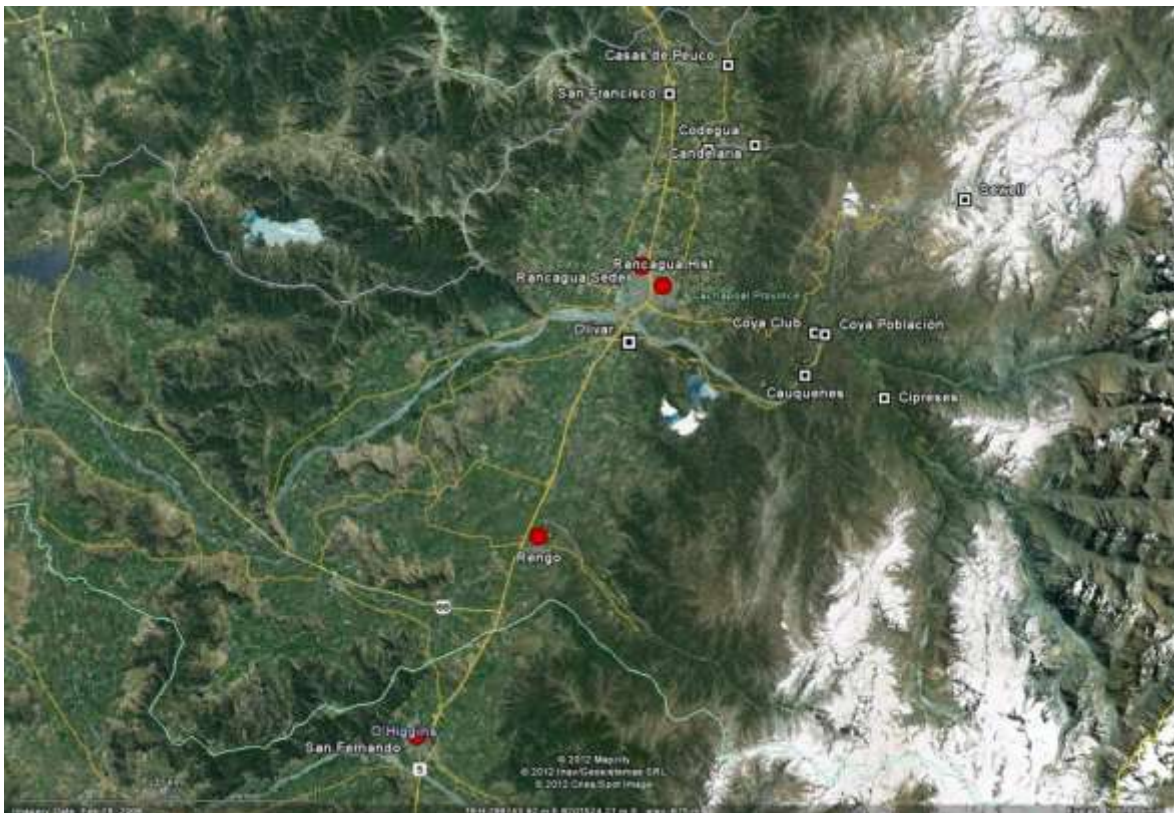


Figura 10: Estaciones de monitoreo VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins. En rojo se indican las estaciones que pertenecen a la Autoridad.

Un estudio realizado en diferentes ciudades de Chile consideró la ejecución de campañas de monitoreo simultáneas durante el año 1998⁸ (Kavouras et al, 2001). Se encontró un promedio anual de MP₁₀ de 73,8 µg/m³ en Rancagua, y se posicionó como la segunda ciudad con mayor nivel de concentración con relación al promedio de las otras cuatro ciudades

⁸ En estudio Kavouras et al, 2001 la colección de MP en filtros se realizó utilizando Impactadores de Harvard, los mismos empleados en este estudio.

consideradas en el estudio (Temuco, Viña del Mar, Valparaíso e Iquique). Diferente resultado se encontró para el caso de la fracción fina del MP, donde la concentración de MP_{2,5} en Rancagua presentó el nivel más alto de todas las ciudades. Dentro de las explicaciones a este comportamiento se destacó en Rancagua el impacto que tiene el tráfico vehicular, la quema de leña y las emisiones provenientes de la fundición Caletones.

La aplicación de análisis factorial a la composición elemental determinada en las diferentes ciudades, entregó la primera aproximación hacia la identificación de principales fuentes emisoras que explican la variabilidad de la concentración de MP₁₀ y MP_{2,5} (Figura 11). La quema de leña y/o residuos agrícolas fue el mayor contribuyente del material particulado. Un 47,3% de la concentración en masa del MP_{2,5} y un 27,5% del MP₁₀ fue asociado a la quema de leña. Además se identificaron altas concentraciones de Cu, As y Zn, como también de SO₂ gaseoso, productos trazadores de actividades de fundiciones y por lo tanto atribuibles al impacto de las emisiones de la fundición Caletones, cuyas actividades se desarrollan en los alrededores de la ciudad. En este sentido, el análisis factorial señaló una responsabilidad relativa de aproximadamente 25% de la masa del MP₁₀ y MP_{2,5} para Caletones.

En adición a los resultados del párrafo anterior, se lograron identificar otras industrias de hierro y acero que operan en la zona metropolitana de Rancagua, y que a su vez constituyen soporte fundamental para las operaciones de la fundición de cobre. Algunos de los elementos emitidos característicos por este tipo de industrias son Fe, Mn, Mo y Cr, entre otros. Sin embargo su participación se atribuyó mayormente hacia las partículas gruesas (de acuerdo con datos presentados en el artículo) y representando cerca del 8% de la masa de la fracción fina y gruesa.

Por último, para el tráfico vehicular se encontró un aporte de 7,9% para MP₁₀ y de 18,7% para MP_{2,5}. A su vez, se resaltó la importancia de la contribución del polvo de suelo resuspendido, ya que se observó que fue el mayor contribuyente del MP₁₀ (en masa), representando un 32%.

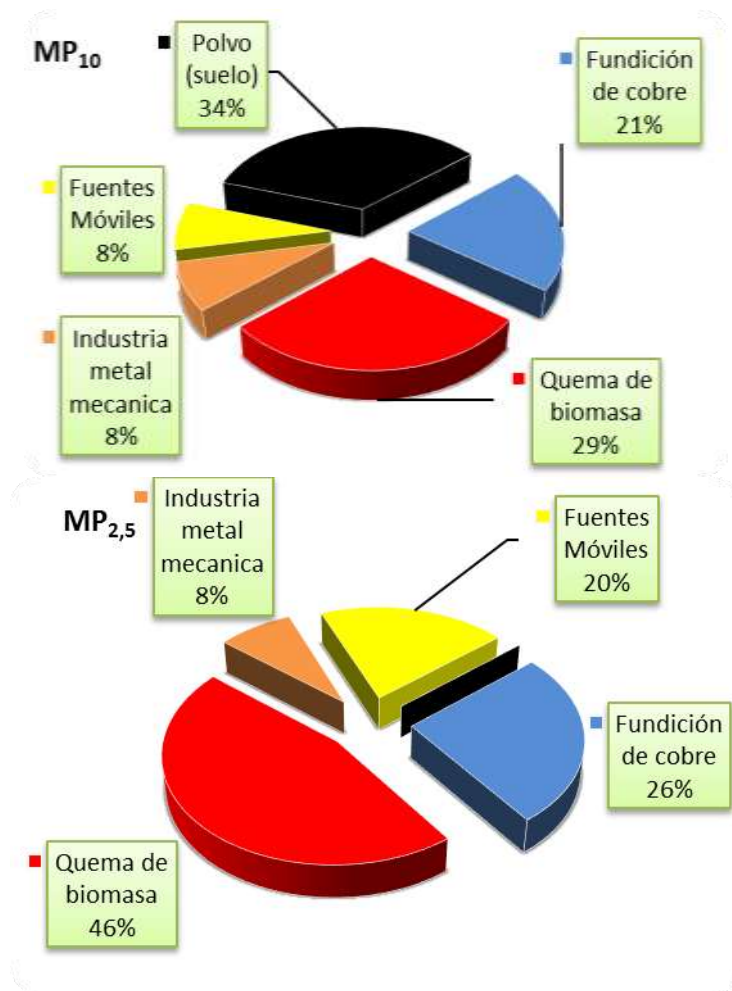


Figura 11: Contribución de principales fuentes emisoras al MP₁₀ y MP_{2,5}.

A la fecha existe una necesidad imperiosa de actualizar el conocimiento sobre la participación porcentual de las fuentes de emisión responsables del Material Particulado respirable identificadas durante el período 1997-1998. Cambios en esta composición deberían ser explicados en base a cambios importantes ocurridos en Rancagua.

Una campaña de monitoreo desarrollada por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA)⁹ durante invierno del año 2007, incorporó recolección de muestras de MP₁₀ y MP_{2,5} simultáneamente, utilizando un muestreador dicotómico instalado en el techo de la estación COSUDE. También se incorporaron muestras colectadas durante campañas de años anteriores, sin embargo el análisis químico indicó algunas interferencias probablemente debido al tiempo de almacenamiento que estuvieron las muestras. Por otra parte, debido a limitaciones de técnicas analíticas aplicadas a las muestras, no se pudo identificar elementos trazadores

⁹ Estudio diagnóstico Fuentes de emisión responsables del material particulado respirable, MP₁₀ en Rancagua. CENMA, 2007.

claves encontrados en el estudio anterior, tales como K, Al, y S, y no fue posible extraer componentes que permitan diferenciar fuentes con claridad. Entre las recomendaciones realizadas por la consultora, se destaca la incorporación de análisis de carbono orgánico y carbono elemental, sulfato y nitrato de amonio para completar la composición total del MP. Estos antecedentes fueron considerados en la elaboración de este estudio, y la toma de muestras y los análisis químicos se realizaron tomando en consideración la determinación y cuantificación de aquellos elementos que no pudieron ser resueltos por el estudio anterior.

3.2 OBJETIVO GENERAL

Realizar un monitoreo y caracterización fisicoquímica del MP, aerosoles inorgánicos y orgánicos en la Región del Libertador Bernardo O'Higgins, con el fin de identificar la responsabilidad relativa en las concentraciones de MP_{10} y $MP_{2,5}$ de las fuentes que la producen, para apoyar el seguimiento de la evolución de la calidad del aire por material particulado y generar antecedentes técnicos.

3.3 COMPLETITUD DE INFORMACIÓN DE ESTACIONES PÚBLICAS.

Datos validados de las estaciones Rancagua, Rengo y San Fernando (calidad del aire y meteorología) fueron proporcionados por el Seremi del Medioambiente, con resolución de 1 hora. Se analizó toda la información disponible. A pesar de la condición de validación, es posible distinguir determinados períodos en donde existe comportamiento visiblemente diferente al que se espera según el comportamiento histórico de las series de tiempo. Estos períodos son analizados caso a caso en la siguiente sección.

Complejidad mensual (en porcentaje) de la información disponible se entrega en la Tabla 5 para Rancagua, y en Tabla 6 para las estaciones de Rengo y San Fernando. Meses destacados en color indican incumplimiento del mínimo de información necesaria para validar cada mes (de acuerdo con normativa se exige un mínimo de 75% de información disponible).

La información de la estación Rancagua comienza en abril 2004 y es la única de las tres consideradas que incorpora el monitoreo de otros gases además del O₃, (SO₂, CO, NO_x), y MP_{2,5}. No obstante el año 2010 carece de información suficiente para todos los parámetros considerados. La situación se regulariza a contar de febrero del 2011 solo para el MP (tanto fino como grueso). Al tiempo de elaboración de este informe no se disponía de información de gases validada.

Cabe mencionar que es importante contar con información de SO₂ dada la cercanía con la megafuente Fundición Caletones. De la misma tabla se observa que desde mayo del 2008 no se dispone de información válida de este contaminante, por lo que es importante regularizar esta situación en la brevedad posible.

Tabla 5: Tabla de completitud mensual, estación Rancagua. Datos destacados en color corresponden a meses inválidos (menos del 75% de medición).

mm/dd/yy	MP ₁₀	MP _{2.5}	CO	SO ₂	NO _x	NO	NO ₂	O ₃
Apr-04	97%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
May-04	100%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
Jun-04	47%		100%	97%	97%	97%	97%	100%
Jul-04	90%		90%	6%	87%	87%	87%	90%
Aug-04	90%		100%	13%	100%	100%	100%	100%
Sep-04	100%		100%	100%	77%	77%	77%	100%
Oct-04	100%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
Nov-04	100%		87%	97%	100%	100%	100%	100%
Dec-04	100%		100%	94%	100%	100%	100%	100%
Jan-05	84%		100%	100%	97%	97%	97%	100%
Feb-05	93%		100%	100%	71%	71%	71%	96%
Mar-05	71%		74%	77%	48%	48%	48%	84%
Apr-05	100%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
May-05	100%		100%	100%	100%	100%	100%	97%

mm/dd/yy	MP ₁₀	MP _{2.5}	CO	SO ₂	NO _x	NO	NO ₂	O ₃
Jun-05	100%		93%	97%	100%	100%	100%	100%
Jul-05	100%		97%	94%	100%	100%	100%	97%
Aug-05	100%		100%	90%	100%	100%	100%	100%
Sep-05	100%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
Oct-05	100%		100%	100%	94%	94%	94%	100%
Nov-05	33%		33%	33%	0%	0%	0%	27%
Dec-05	81%		94%	94%	0%	0%	0%	48%
Jan-06	90%		81%	90%	0%	0%	0%	90%
Feb-06	89%		89%	89%	0%	0%	0%	89%
Mar-06	100%		100%	87%	0%	0%	0%	90%
Apr-06	100%		100%	100%	0%	0%	0%	100%
May-06	100%		97%	100%	0%	0%	0%	100%
Jun-06	97%		100%	100%	0%	0%	0%	93%
Jul-06	90%		94%	90%	0%	0%	0%	94%
Aug-06	81%		87%	68%	0%	0%	0%	87%
Sep-06	97%		97%	0%	0%	0%	0%	97%
Oct-06	100%		100%	0%	61%	61%	61%	100%
Nov-06	100%		100%	0%	100%	100%	100%	100%
Dec-06	100%		71%	0%	100%	100%	100%	100%
Jan-07	100%		100%	0%	100%	100%	100%	97%
Feb-07	93%		82%	68%	93%	93%	93%	93%
Mar-07	97%		19%	97%	97%	97%	97%	97%
Apr-07	100%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
May-07	77%		97%	87%	97%	97%	97%	97%
Jun-07	97%		97%	97%	97%	97%	97%	97%
Jul-07	100%		100%	94%	100%	100%	100%	100%
Aug-07	100%		77%	100%	100%	100%	100%	100%
Sep-07	97%		60%	97%	97%	97%	97%	97%
Oct-07	71%		94%	100%	100%	100%	100%	100%
Nov-07	100%		73%	100%	100%	100%	100%	100%
Dec-07	100%		100%	100%	100%	100%	100%	100%
Jan-08	52%		87%	90%	94%	94%	94%	94%
Feb-08	100%		93%	93%	97%	97%	97%	93%
Mar-08	97%		97%	97%	6%	6%	6%	97%
Apr-08	63%		100%	97%	47%	47%	47%	100%
May-08	100%		97%	45%	100%	100%	100%	100%
Jun-08	100%		100%	0%	77%	77%	77%	100%
Jul-08	100%	87%	17%	4%	5%	5%	5%	17%
Aug-08	100%	97%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Sep-08	97%	73%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

mm/dd/yy	MP ₁₀	MP _{2.5}	CO	SO ₂	NO _x	NO	NO ₂	O ₃
Oct-08	100%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Nov-08	97%	97%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Dec-08	94%	94%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jan-09	100%	100%	94%	0%	100%	100%	100%	100%
Feb-09	96%	96%	75%	0%	82%	82%	82%	96%
Mar-09	100%	97%	94%	35%	100%	100%	100%	100%
Apr-09	97%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
May-09	100%	100%	100%	39%	100%	100%	100%	100%
Jun-09	90%	90%	93%	0%	93%	93%	93%	93%
Jul-09	97%	100%	100%	0%	100%	100%	100%	100%
Aug-09	100%	90%	100%	0%	100%	100%	100%	100%
Sep-09	83%	87%	87%	0%	87%	87%	87%	87%
Oct-09	94%	90%	94%	0%	77%	77%	77%	94%
Nov-09	80%	90%	83%	0%	83%	83%	83%	90%
Dec-09	100%	100%	21%	0%	21%	21%	21%	21%
Jan-10	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Feb-10	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Mar-10	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Apr-10	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
May-10	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jun-10	0%	57%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jul-10	16%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Aug-10	55%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Sep-10	83%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Oct-10	94%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Nov-10	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Dec-10	55%	3%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jan-11	26%	39%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Feb-11	75%	75%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Mar-11	97%	94%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Apr-11	90%	73%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
May-11	100%	87%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jun-11	100%	97%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jul-11	94%	77%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Aug-11	100%	94%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Sep-11	100%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Oct-11	97%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Nov-11	100%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Dec-11	84%	84%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jan-12	94%	94%	94%	94%	0%	0%	0%	0%

mm/dd/yy	MP ₁₀	MP _{2.5}	CO	SO ₂	NO _x	NO	NO ₂	O ₃
Feb-12	66%	66%	66%	66%	0%	0%	0%	0%
Mar-12	71%	71%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Apr-12	100%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
May-12	94%	94%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jun-12	97%	97%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Jul-12	97%	97%	23%	68%	0%	0%	0%	0%
Aug-12	94%	100%	23%	97%	0%	0%	0%	0%
Sep-12	90%	90%	27%	13%	0%	0%	0%	0%
Oct-12	100%	100%	0%	55%	0%	0%	0%	0%
Nov-12	100%	100%	0%	100%	0%	0%	0%	0%
Dec-12	97%	97%	19%	97%	0%	0%	0%	0%

La información para las estaciones de San Fernando y Rengo comienza desde abril del año 2007. En general ambas estaciones cumplen con la completitud de información necesaria para evaluación del cumplimiento de normativa de calidad para MP₁₀, esto es un mínimo de 75% de completitud.

Tabla 6: Tabla de completitud mensual, estación Rengo. Datos destacados en color corresponden a meses inválidos (menos del 75% de medición).

mm/dd/yy	Rengo		San Fernando	
	MP ₁₀	O ₃	MP ₁₀	O ₃
Apr-07	100%	100%	50%	100%
May-07	100%	100%	0%	100%
Jun-07	87%	70%	100%	97%
Jul-07	77%	74%	52%	16%
Aug-07	94%	100%	100%	100%
Sep-07	100%	100%	100%	100%
Oct-07	94%	74%	100%	100%
Nov-07	93%	97%	100%	100%
Dec-07	100%	87%	100%	100%
Jan-08	100%	97%	100%	100%
Feb-08	93%	93%	100%	100%
Mar-08	100%	100%	100%	100%
Apr-08	100%	100%	100%	100%
May-08	97%	84%	87%	100%
Jun-08	100%	100%	100%	100%
Jul-08	100%	0%	94%	0%
Aug-08	100%	0%	100%	0%
Sep-08	100%	0%	100%	0%
Oct-08	100%	0%	100%	0%

mm/dd/yy	Rengo		San Fernando	
	MP ₁₀	O ₃	MP ₁₀	O ₃
Nov-08	87%	0%	100%	0%
Dec-08	100%	0%	100%	0%
Jan-09	97%	100%	100%	100%
Feb-09	100%	100%	86%	86%
Mar-09	100%	100%	100%	100%
Apr-09	97%	97%	93%	93%
May-09	100%	100%	97%	90%
Jun-09	100%	93%	100%	100%
Jul-09	100%	32%	100%	100%
Aug-09	100%	100%	100%	100%
Sep-09	100%	100%	100%	100%
Oct-09	100%	100%	100%	100%
Nov-09	100%	100%	100%	100%
Dec-09	100%	100%	100%	100%
Jan-10	0%	0%	0%	0%
Feb-10	0%	0%	0%	0%
Mar-10	0%	0%	0%	0%
Apr-10	0%	0%	0%	0%
May-10	100%	100%	0%	100%
Jun-10	100%	100%	0%	100%
Jul-10	100%	100%	0%	100%
Aug-10	87%	100%	0%	100%
Sep-10	83%	83%	0%	100%
Oct-10	97%	97%	0%	100%
Nov-10	87%	87%	0%	100%
Dec-10	97%	97%	0%	100%
Jan-11	90%	100%	0%	100%
Feb-11	68%	100%	96%	100%
Mar-11	100%	100%	100%	90%
Apr-11	83%	83%	90%	90%
May-11	94%	94%	87%	81%
Jun-11	100%	100%	100%	100%
Jul-11	97%	97%	100%	94%
Aug-11	100%	100%	94%	45%
Sep-11	100%	100%	90%	87%
Oct-11	100%	74%	97%	97%
Nov-11	100%	90%	100%	100%
Dec-11	84%	84%	94%	94%
Jan-12	97%	97%	97%	97%

mm/dd/yy	Rengo		San Fernando	
	MP ₁₀	O ₃	MP ₁₀	O ₃
Feb-12	100%	100%	97%	28%
Mar-12	97%	97%	97%	26%
Apr-12	100%	57%	100%	100%
May-12	81%	0%	100%	100%
Jun-12	97%	13%	97%	100%
Jul-12	94%	13%	100%	100%
Aug-12	100%	97%	100%	100%
Sep-12	93%	93%	100%	100%
Oct-12	100%	100%	100%	100%
Nov-12	100%	100%	100%	100%
Dec-12	100%	100%	100%	100%

3.4 CALIDAD DEL AIRE

3.4.1 ESTACIÓN RANCAGUA

Solamente en las estaciones de Rancagua se dispone de registros de concentración de MP₁₀ y MP_{2,5} continuos simultáneos. A pesar que las bases de datos proporcionada por el Seremi estaban validados, en forma gráfica se identifican períodos con comportamiento diferente al que se observa durante el tiempo total de monitoreo. Se discute además la factibilidad de ser eliminados previo al análisis respectivo.

No obstante lo anterior, en este documento se ha incorporado un análisis del cumplimiento de la normativa de calidad, en base a la información disponible. El procedimiento de cálculo del percentil 98 y promedios anuales consideró los criterios establecidos en las normas respectivas. Es necesario mencionar también que para MP₁₀ y MP_{2,5} se evaluó el cumplimiento del estándar anual y diario, esto debido a que aún se encuentra en vigencia la normativa anual de MP₁₀ (la que se espera se derogará pasado algún tiempo de vigencia de la normativa de MP_{2,5}).

Los promedios diarios de concentración se entregan en la Figura 12 para MP₁₀ y en la Figura 13 para MP_{2,5}. En ambos casos se han graficado el valor de la norma de calidad correspondiente. Cabe mencionar que durante el mes de julio del 2010 se identifican períodos de concentración significativamente más altos que los observados en la serie completa. Estos datos pueden ser ocasionado por factores instrumentales o a determinados eventos que se hayan presentado cerca de la estación (por ejemplo actividades de construcción o similares). Además cabe recordar que previo a este período ocurrió el terremoto de Chile del 2010, y

probablemente estas concentraciones altas puedan ser consecuencia de algún desperfecto instrumental que haya quedado producto del movimiento de los equipos. Sea la causa que sea, lo más recomendable es excluir este período debido a que no representa el nivel real de exposición de la población. Los cálculos de percentil y norma anual se desarrollan sin considerar este período.

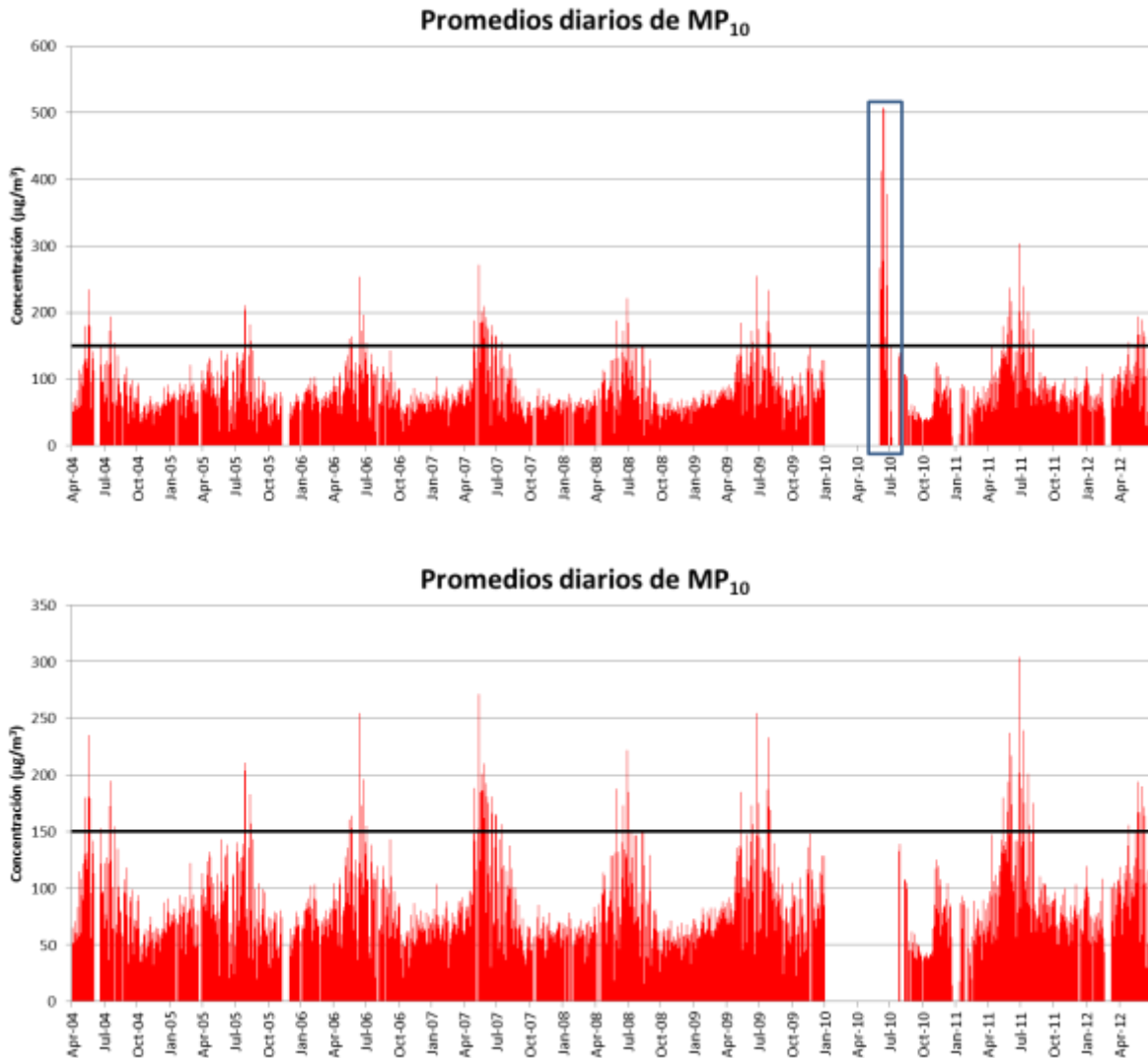


Figura 12: Concentraciones promedios diarias para MP₁₀ estación de Rancagua Histórica. Gráfico superior, se destaca en círculo azul promedios diarios significativamente más altos que la serie histórica total. Gráfico inferior, se han graficado los mismos datos pero eliminando las concentraciones aludidas en el período anterior.



Figura 13: Concentraciones promedios diarias para MP_{2,5} estación de Rancagua histórica.

Tabla 7 se han incorporado valores de percentil 98 y promedios anuales de MP₁₀ y MP_{2,5}. Los valores en color rojo corresponden a los años en donde comenzó el monitoreo y por lo tanto no cumplen con un mínimo de 11 meses de monitoreo, sin embargo el promedio anual y el percentil se han validado hasta cumplir con el mínimo exigido utilizando información del año siguiente, conforme como la norma lo permite.

Con relación a los promedios diarios, la norma permite un 2% de excedencia. Se encuentra que el percentil 98 de la concentración diaria de MP₁₀ es superado siempre para los todos los años, excepto el año 2005 y 2009. La superación ha aumentado desde un 15% a un 34% del período completo. Misma tendencia y resultado se observa para el promedio anual de MP₁₀, el cual siempre muestra condición de saturación aumentando desde un 42% a un 69%.

El año 2010 está inválido para MP_{2,5}, la información restante indica condición de saturación tanto para el promedio anual como para el Percentil 98 (más del doble del valor de la norma).

En consecuencia, en base a mediciones de la Red Pública, se observa que Rancagua ha experimentado un aumento de la condición de saturación para MP₁₀. Además, existe un nivel de saturación significativamente más alta para MP_{2,5}.

Tabla 7: Evaluación de la norma anual y norma diaria de MP₁₀ y MP_{2,5} (µg/m³). Estación Rancagua Histórico

Año	MP10		MP2,5	
	Promedio Anual	Percentil 98	Promedio Anual	Percentil 98
2004*	70.8	172.4		
2005	74.7	143.4		
2006	72.2	153.2		
2007	77.2	186.5		
2008**	74.1	149.2	42.3	116.5
2009	80.2	171.5	41.2	119.4
2010	INVÁLIDO	INVÁLIDO	INVÁLIDO	INVÁLIDO
2011	84.4	201.6	43.4	161.3

* El monitoreo de MP₁₀ comienza en abril del 2004, por lo tanto se cuenta con menos de 11 meses para un promedio anual.

** El monitoreo de MP_{2,5} comienza a contar de julio 2008.

Un análisis de la relación MP₁₀/MP_{2,5} para cada mes ayuda a observar con mayor grado que ocurre durante un año en general. Ambas fracciones muestran mayores concentraciones durante los meses invernales, probablemente a consecuencia del incremento de emisiones de algunas fuentes durante invierno (como puede ser la calefacción residencial a biomasa). Sin embargo el grado de aumento es diferente para MP₁₀ en comparación para MP_{2,5}. Como se observa en la Figura 14 y Tabla 8, la participación del MP_{2,5} en el MP₁₀ durante meses de verano ronda un 40%, mientras que durante los meses de invierno la participación puede alcanzar un 67% en promedio. Interesante es mencionar que a pesar que el rango de concentración de variabilidad es mayor durante los meses de invierno, el 50% de la distribución de los datos se desplaza hacia valores más altos durante invierno, indicando que el incremento de la participación del MP_{2,5} en el MP₁₀ refleja una situación estable que se extiende prácticamente durante todo el periodo invernal y no solo a valores esporádicos altos de concentración de MP_{2,5}.

Lo anterior fundamenta centrar los contenidos del Plan de Descontaminación en medidas hacia el control del MP_{2,5}, esto es centrarse en los precursores (Óxidos de Azufre, Ozono, óxidos de Nitrógeno y Compuestos Orgánicos Volátiles).

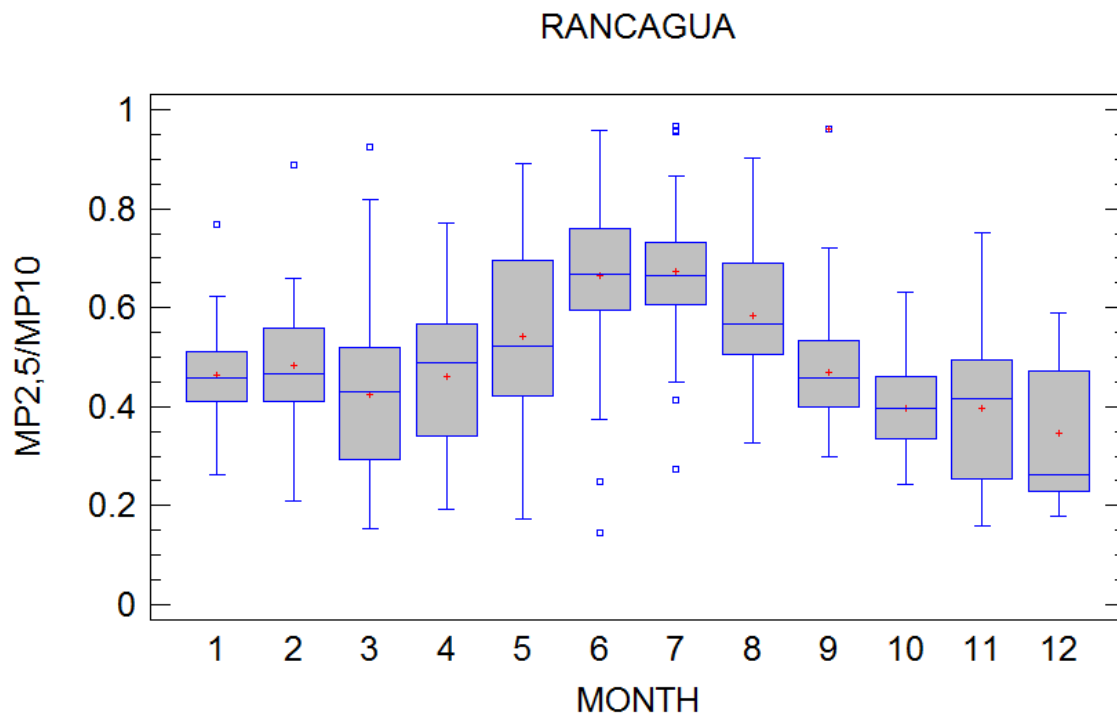


Figura 14: Valores promedios mensuales de relación $MP_{10}/MP_{2,5}$ (considerando promedios diarios) de toda la serie en donde se cuenta con monitoreo simultáneo. Datos incorporan mediciones simultáneas entre 2009-2011.

Tabla 8: Estadística Descriptiva de la relación promedio mensual de $MP_{2,5}/MP_{10}$.

MONTH	n	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Rango
January	62	0.46	0.09	0.26	0.77	0.51
February	61	0.48	0.11	0.21	0.89	0.68
March	80	0.42	0.16	0.15	0.92	0.77
April	75	0.46	0.15	0.19	0.77	0.58
May	86	0.54	0.18	0.17	0.89	0.72
June	78	0.67	0.14	0.15	0.96	0.81
July	52	0.67	0.13	0.27	0.97	0.70
August	57	0.58	0.14	0.33	0.90	0.58
September	55	0.47	0.11	0.30	0.96	0.66
October	58	0.40	0.09	0.24	0.63	0.39
November	54	0.40	0.15	0.16	0.75	0.59
December	57	0.35	0.13	0.18	0.59	0.41

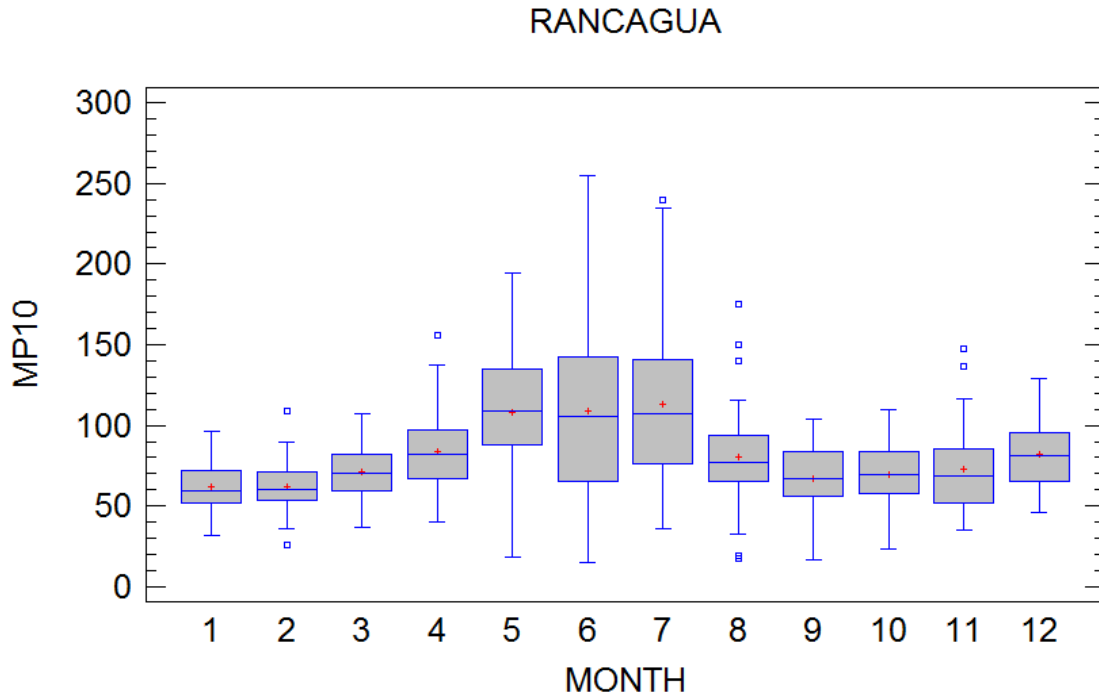


Figura 15: Perfil promedio mensual de MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación de Rancagua Histórica (promedios diarios). Datos incorporan mediciones simultáneas entre 2009-2011.

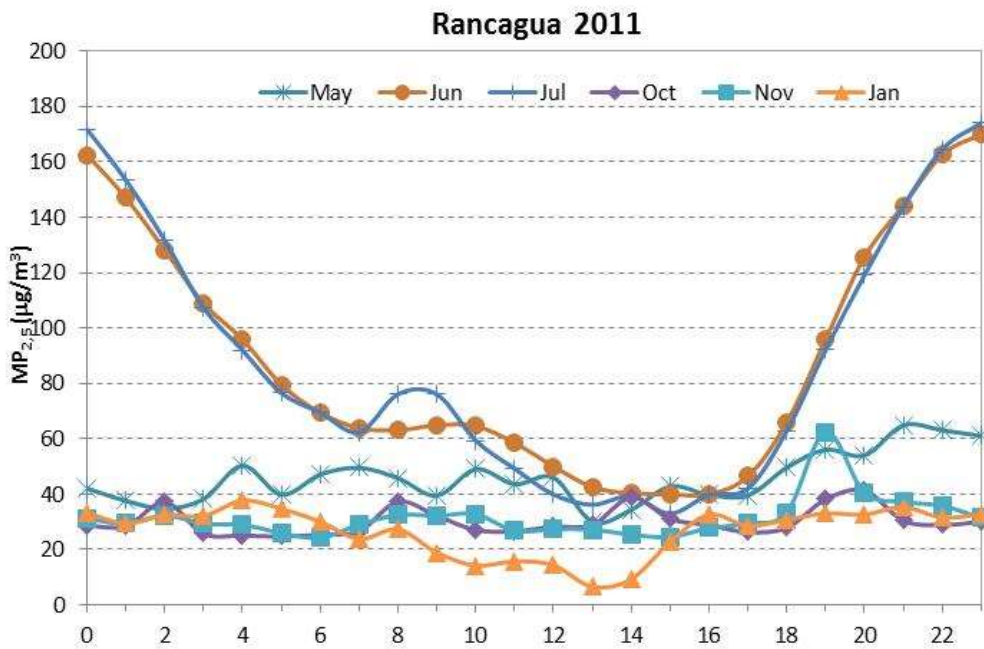
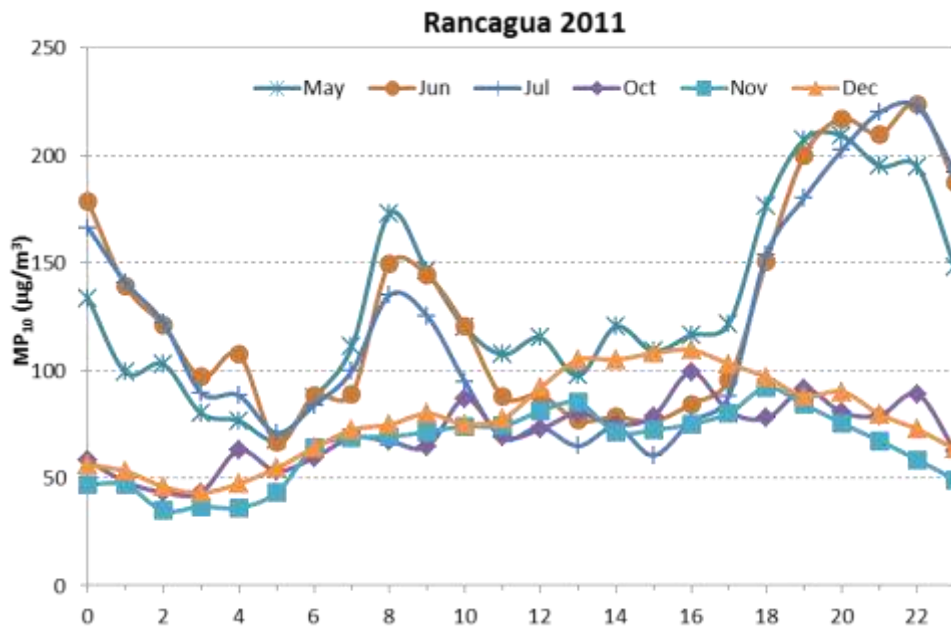


Figura 16: Perfiles promedios horarios de concentración de MP₁₀ y MP_{2,5} para algunos meses del año 2011.

Una significativa diferencia se observa con relación a la estacionalidad mostrada en Rancagua. Para esto se ha tomado algunos meses del año 2011 con la finalidad de ilustrar el comportamiento invernal y estival patrón (Figura 16).

En invierno se observa que gran parte del MP_{10} medido (especialmente durante las noches) se atribuye en gran parte a la variación del $MP_{2.5}$. Un máximo centrado a las 8 horas tanto en MP_{10} como en $MP_{2.5}$ puede relacionarse con el impacto de transporte vehicular (emisiones de escape más resuspensión de polvo). Altas concentraciones durante la noche debieran ser consecuencia del efecto sinérgico del descenso de capa de mezcla más emisiones locales (probablemente calefacción doméstica).

En verano se observa un comportamiento plano para $MP_{2.5}$ y solo un leve aumento aparece a las 19 hrs. Contrariamente, el MP_{10} aumenta progresivamente durante el día, con máximas concentraciones durante la tarde. Este perfil puede ser explicado por la resuspensión de polvo.

El comportamiento temporal de la estación Rancagua Histórico y Rancagua sede es similar, sin embargo algunas diferencias importantes aparecen. Detalles de éste análisis se presenta en el ANEXO IV.

3.4.2 ESTACIÓN RENGÓ

La estación Rengo solo entrega información de MP_{10} . Por lo demás, dado su entorno esta estación tiene características que se acercan fuertemente a una categorización de background rural (condiciones de fondo), y es la razón por la cual presenta las menores concentraciones de las tres estaciones (comparar Figura 15, Figura 18, Figura 21 simultáneamente). En la Figura 17 se entregan los promedios diarios de concentración. Se identifica una estacionalidad con mayores niveles durante invierno.

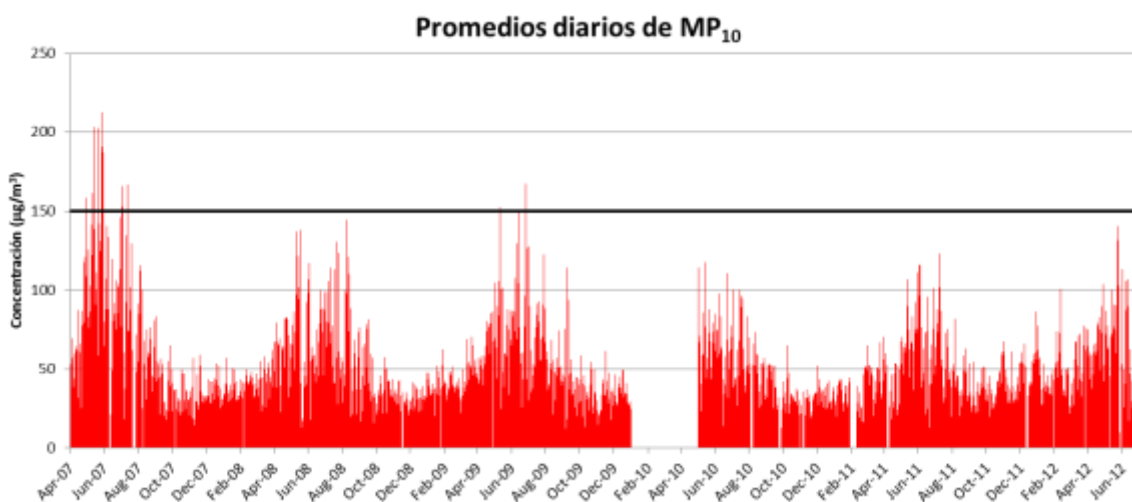


Figura 17: Promedios diarios de concentración de MP_{10} .

En la Tabla 9 se indica la evaluación de la norma. Solo el año 2007 y 2010 se encuentra excedencia de la norma anual (15% y un 4% respectivamente), en tanto que la norma diaria es

sobrepasada solo durante el año 2007 (11%). No obstante durante el resto de los años la información indica condición de latencia.

Tabla 9: Evaluación de la norma anual y norma diaria de MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Estación Rengo.

Año	Promedio Anual	Percentil 98
2007*	57.3	167.1
2008	48.4	117.3
2009	48.5	122.6
2010	51.9	97.8
2011	45.9	101.3

*El monitoreo comienza a contar del mes de abril.

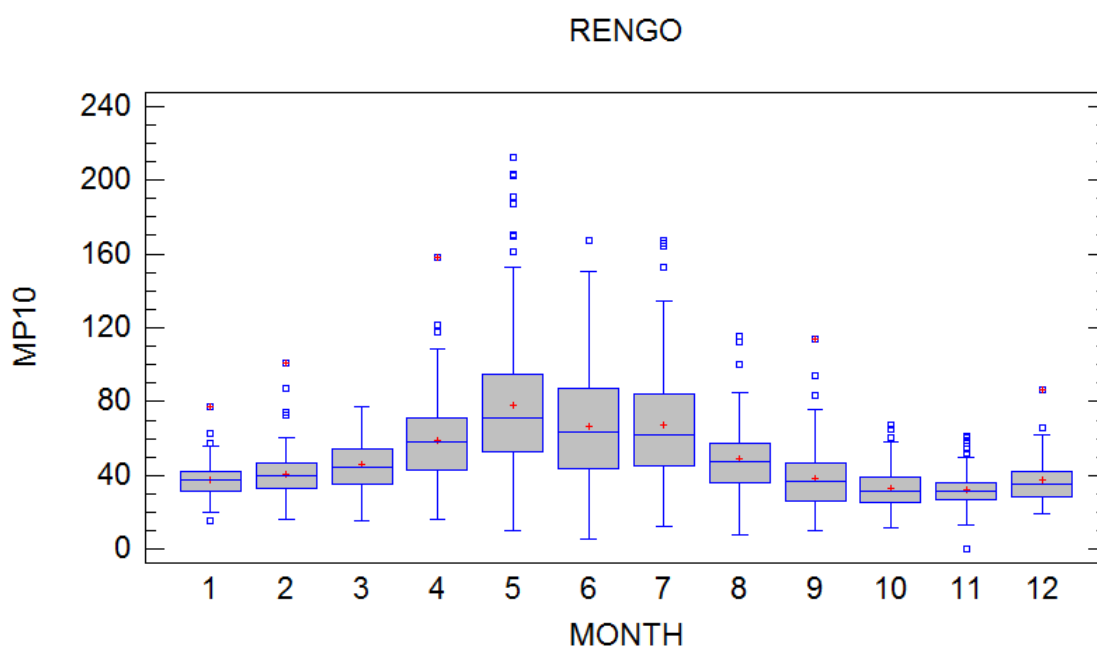


Figura 18: Perfil promedio anual de concentraciones de MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Rengo. Se incorporan datos entre el 2007 y 2011.

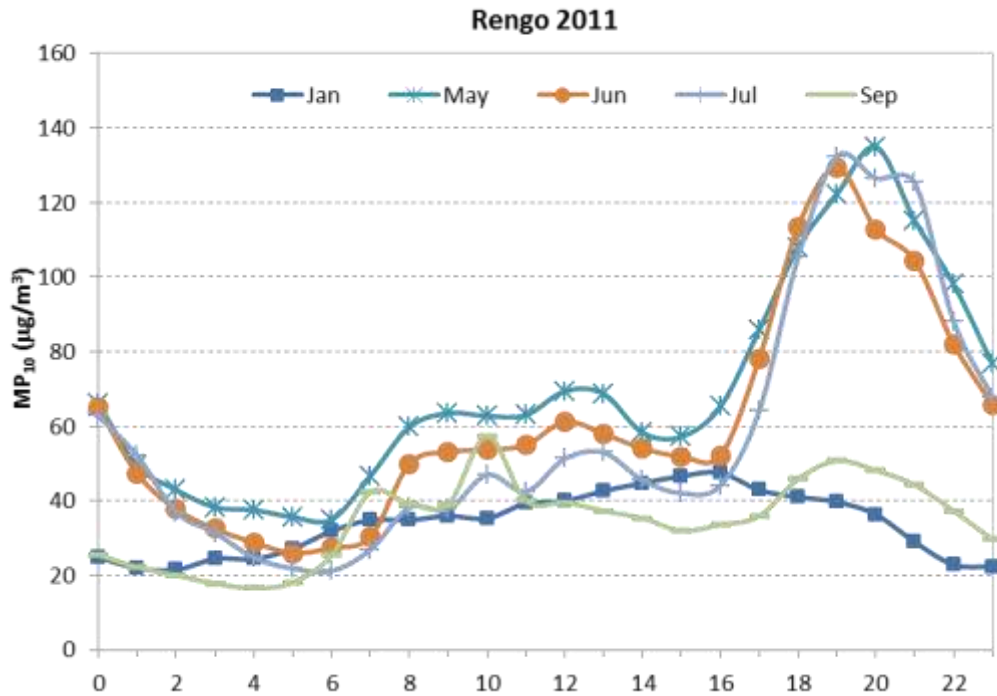


Figura 19: Perfiles promedios horarios de concentración de MP₁₀ para algunos meses del año 2011.

El perfil promedio anual indica que las concentraciones de MP₁₀ aumentan en invierno hacia un nivel que resulta ser aproximadamente el doble del valor registrado en verano (Figura 18). Este incremento es consecuencia de las altas concentraciones nocturnas registradas en invierno como se observa en Figura 19. Al igual que el caso de Rancagua, este incremento obedece a un descenso de la capa de inversión térmica radiativa en conjunto con incremento de la magnitud de emisiones locales durante la noche.

3.4.3 ESTACIÓN SAN FERNANDO

Los promedios diarios de concentración de MP₁₀ se entregan en la Figura 20. Al igual que el caso de Rancagua, se identifica un período con niveles significativamente más bajos que la serie completa. La situación pareciera regularizarse después de febrero del 2011, por lo que este período no fue considerado en el análisis.

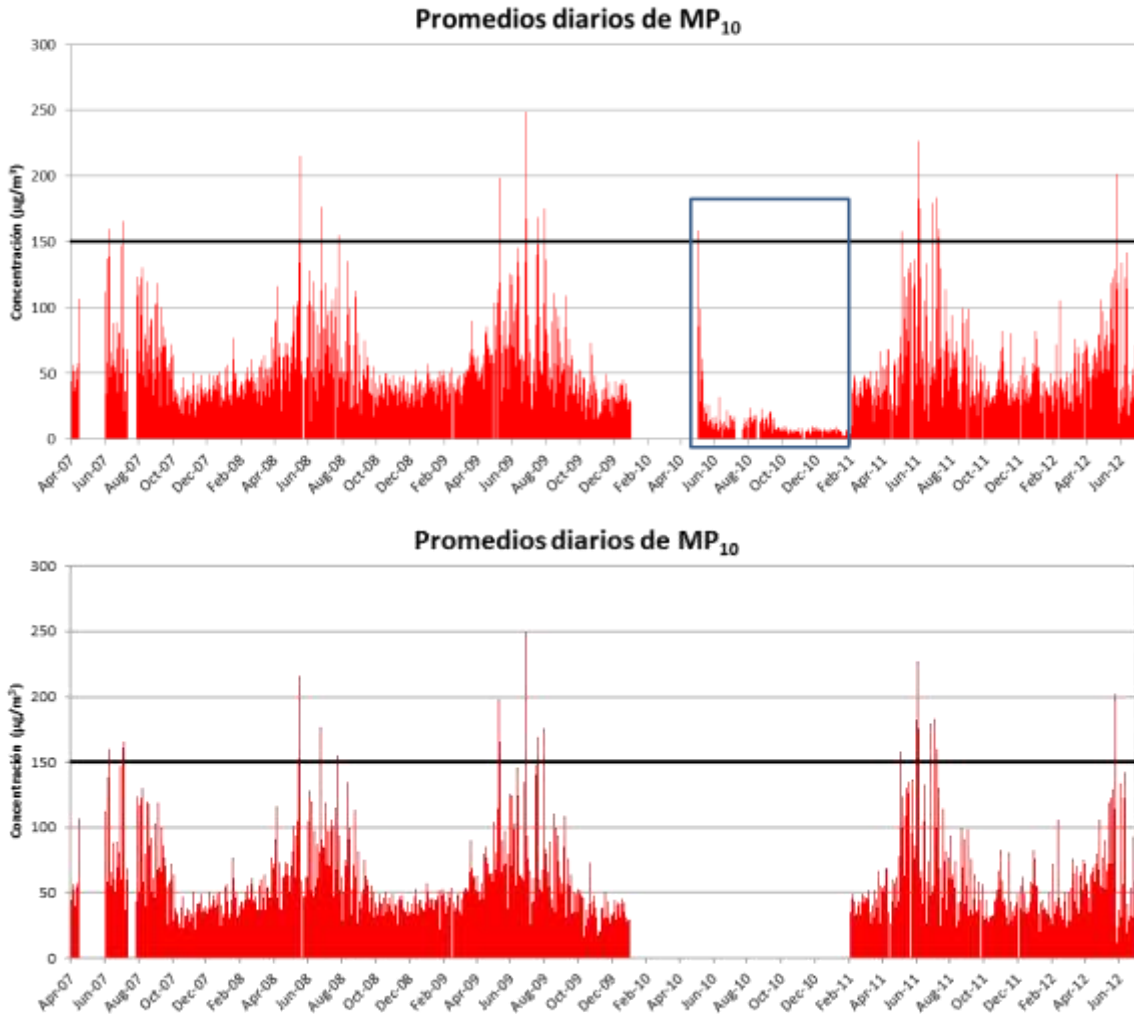


Figura 20: Concentraciones promedios diarias para MP₁₀ estación de San Fernando. Gráfico superior, se destaca en azul promedios diarios significativamente más bajos que la serie histórica total. Gráfico inferior, se han graficado los mismos datos pero eliminando las concentraciones aludidas en el período anterior.

Después de la exclusión de datos anómalos, los años 2007 y 2010 quedaron inválidos. A partir de la información restante, se desprende que San Fernando se encuentra en el límite de la Saturación para la norma anual. La superación está cerca del 5%. El percentil 98 del año 2011 presentó nivel de saturación. Todos estos valores pueden ser observados con mayor claridad en la Tabla 10. De estos valores parece observarse una tendencia hacia el aumento de concentraciones promedios diarias.

Tabla 10: Evaluación de la norma anual y norma diaria de MP₁₀ (µg/m³). Estación San Fernando.

Año	Promedio Anual	Percentil 98
2007*	Inválido	Inválido
2008	52.0	128.1
2009	52.5	145.8
2010*	Inválido	Inválido
2011	52.7	157.8

*los años 2007 y 2010 quedaron inválidos debido a la exclusión de valores anómalos.

Al igual que las otras estaciones de monitoreo, el perfil promedio anual muestra concentraciones mayores durante meses invernales alcanzando valores más del doble de los niveles estivales. Siguiendo el patrón de la región completa, el incremento durante los meses de invierno se debe principalmente al aumento de las concentraciones nocturnas, centrado a las 20 hrs. Durante la mañana cerca de las 8 hrs también se observa un leve incremento atribuido a las horas de tráfico vehicular. Durante verano, el perfil promedio diario indica un comportamiento plano, aumentando levemente durante las horas de luz solar, indicando un efecto de resuspensión de polvo.

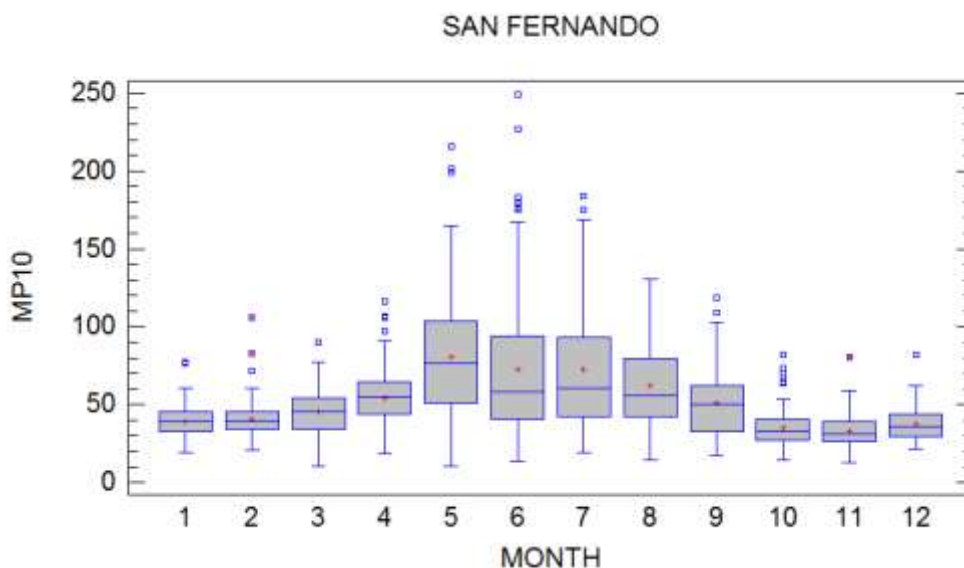


Figura 21: Perfil promedio anual de concentraciones de MP₁₀ (µg/m³) en San Fernando. Mediciones entre los años 2007-2011.

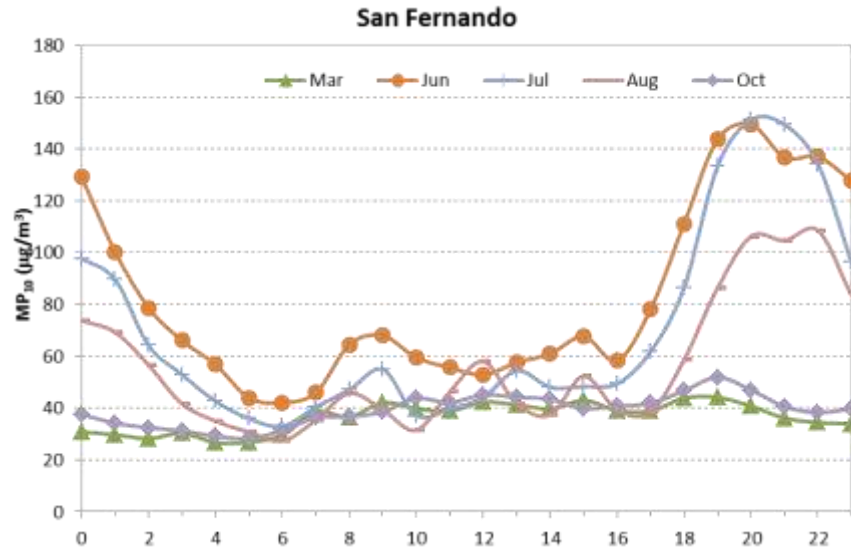


Figura 22: Perfiles promedios horarios de concentración de MP₁₀ para algunos meses del año 2011.

3.5 ANÁLISIS METEOROLÓGICO

Una vez revisada la información meteorológica se llega a la conclusión que existe (al igual que en calidad de aire) ausencia absoluta de control de calidad de la información que generan los instrumentos tanto meteorológicos como de calidad de aire. Esta situación hace que los estudios previos pueden haber conducido a errores sistemáticos imposibles de reparar o mejorar en este estudio. Cabe hacer notar que esta situación también afecta este estudio. A pesar de estas dificultades, se entregan a continuación lo más relevante de los estudios realizados por Asesorías en Ingeniería Ambiental Pedro Alex Sanhueza Herrera E.I.R.L.

El estudio "Consultoría Administración Base Atmosférica Regional Y Reformulación del Plan Descontaminación Caletones, VI región del Libertador Bernardo O'Higgins incorpora una sección de descripción de la meteorología, que fue utilizada para modelar las emisiones de Caletones. Otro estudio de particular interés bajo el nombre de "Análisis Efectos en salud por Material Particulado Respirable y Ozono en la VI Región" realizado por la misma consultoría entrega figuras que pueden ayudar a entender mejor la dinámica de vientos que presenta el valle de la VI región. En este último estudio particularmente se modeló un período episódico breve (alta concentración exhibida durante el 16-19 de mayo del 2004). Se encontró que durante las horas nocturnas (Figura 23) existe una condición de recirculación centrada en Graneros, con aportes desde Rancagua y Codegua. Durante la tarde, se encuentran masas de aire que provienen desde el sur, pasan por Rancagua y se dirigen hacia el noreste (Figura 24). Estas dos figuras debiesen representar el patrón común de vientos del valle.

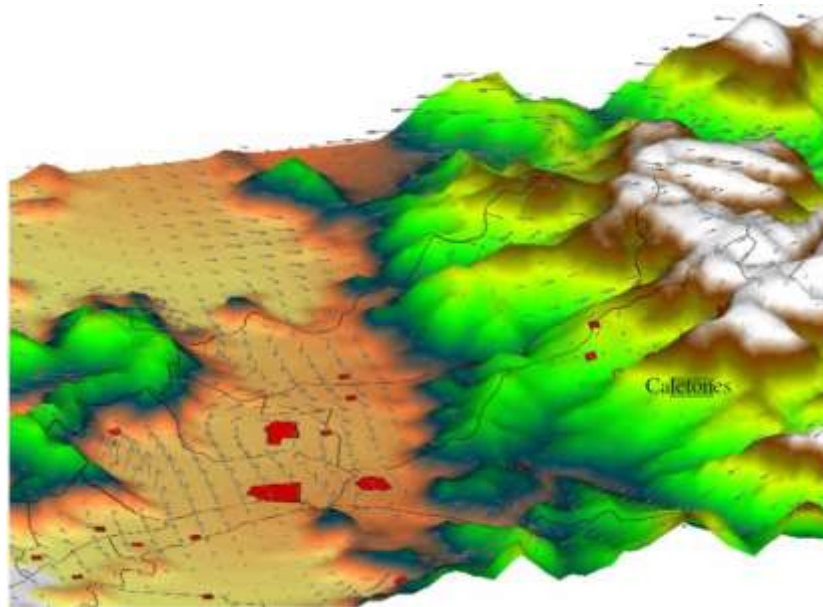


Figura 23: Campos de vientos día 16 de mayo del 2004: 01 AM.

Fuente: Estudio Básico “Análisis Efectos en salud por Material Particulado Respirable y Ozono en la VI Región”. Elaborado por Asesorías en Ingeniería Ambiental Pedro Alex Sanhueza Herrera. 2006.

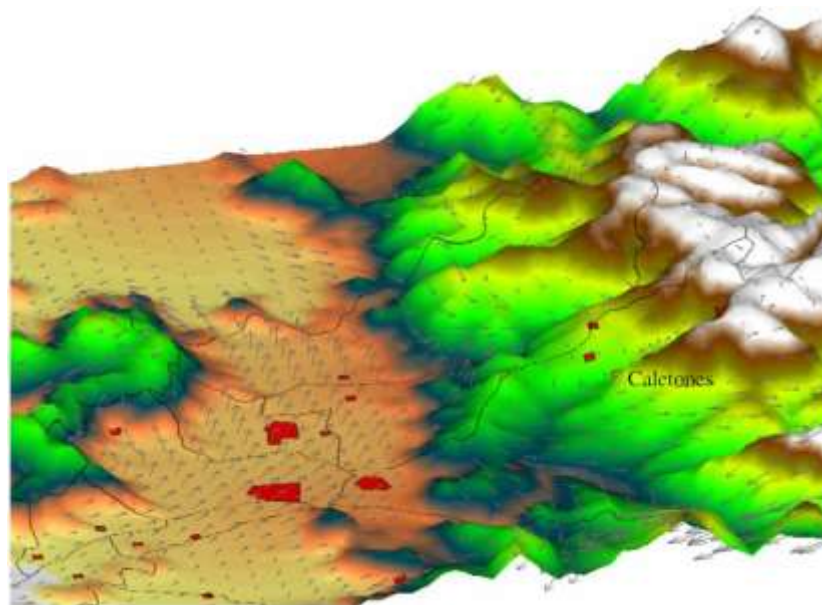


Figura 24: Campos de vientos día 16 de mayo del 2004: 06 PM.

Fuente: Estudio Básico “Análisis Efectos en salud por Material Particulado Respirable y Ozono en la VI Región”. Elaborado por Asesorías en Ingeniería Ambiental Pedro Alex Sanhueza Herrera. 2006.

No obstante una situación particular fue alertada el día 19 de mayo del 2004, en donde se encuentran concentraciones altas de MP_{10} en Rancagua, y un análisis de los campos de

viento indicaron que vientos que bajaron desde la cordillera hacia el valle, canalizado pasando preferentemente por Codegua.

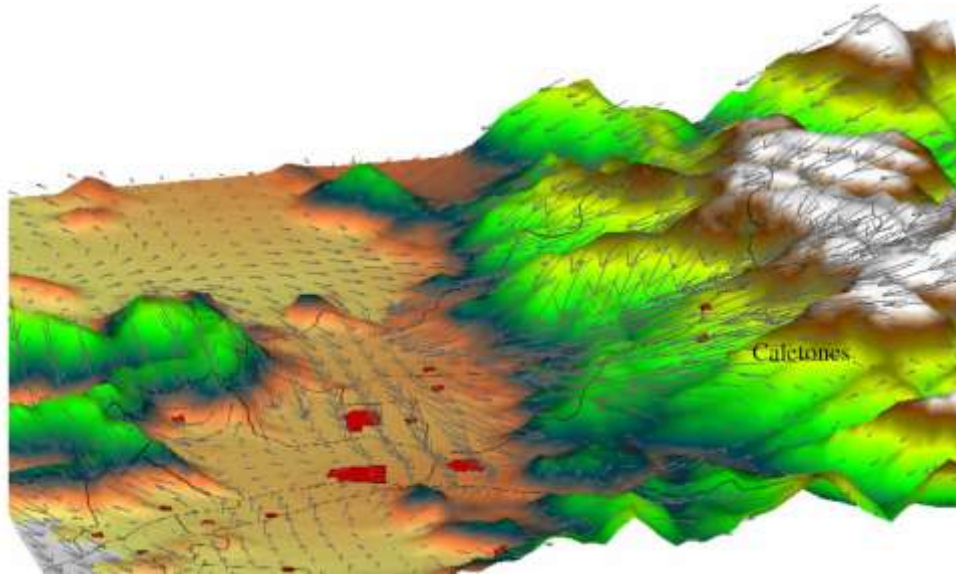


Figura 25: Campos de vientos día 19 de mayo del 2004: 07 PM.

Fuente: Estudio Básico "Análisis Efectos en salud por Material Particulado Respirable y Ozono en la VI Región". Elaborado por Asesorías en Ingeniería Ambiental Pedro Alex Sanhueza Herrera. 2006

Por otro lado, se analizaron datos de información de dirección y velocidad del viento de las estaciones de monitoreo de Rancagua, San Fernando y Rengo. Dada la geografía y ubicación de la zona es de esperar al menos una diferencia estacional (verano-invierno). Es por esto que la base de datos total disponible para cada estación se ha diferenciado en un período cálido (nov-feb) y período frío (may-ago).

Comportamiento significativamente diferente se observa en la estación de Rancagua Histórico con relación a las otras, debido a que existe un porcentaje de calmas muy pronunciado superior al 40% del total de las observaciones. Por el contrario las estaciones de Rengo y San Fernando muestran calmas que difícilmente alcanzan el 6%. Esto se observa en los gráficos de distribución de frecuencias observadas en cada estación.

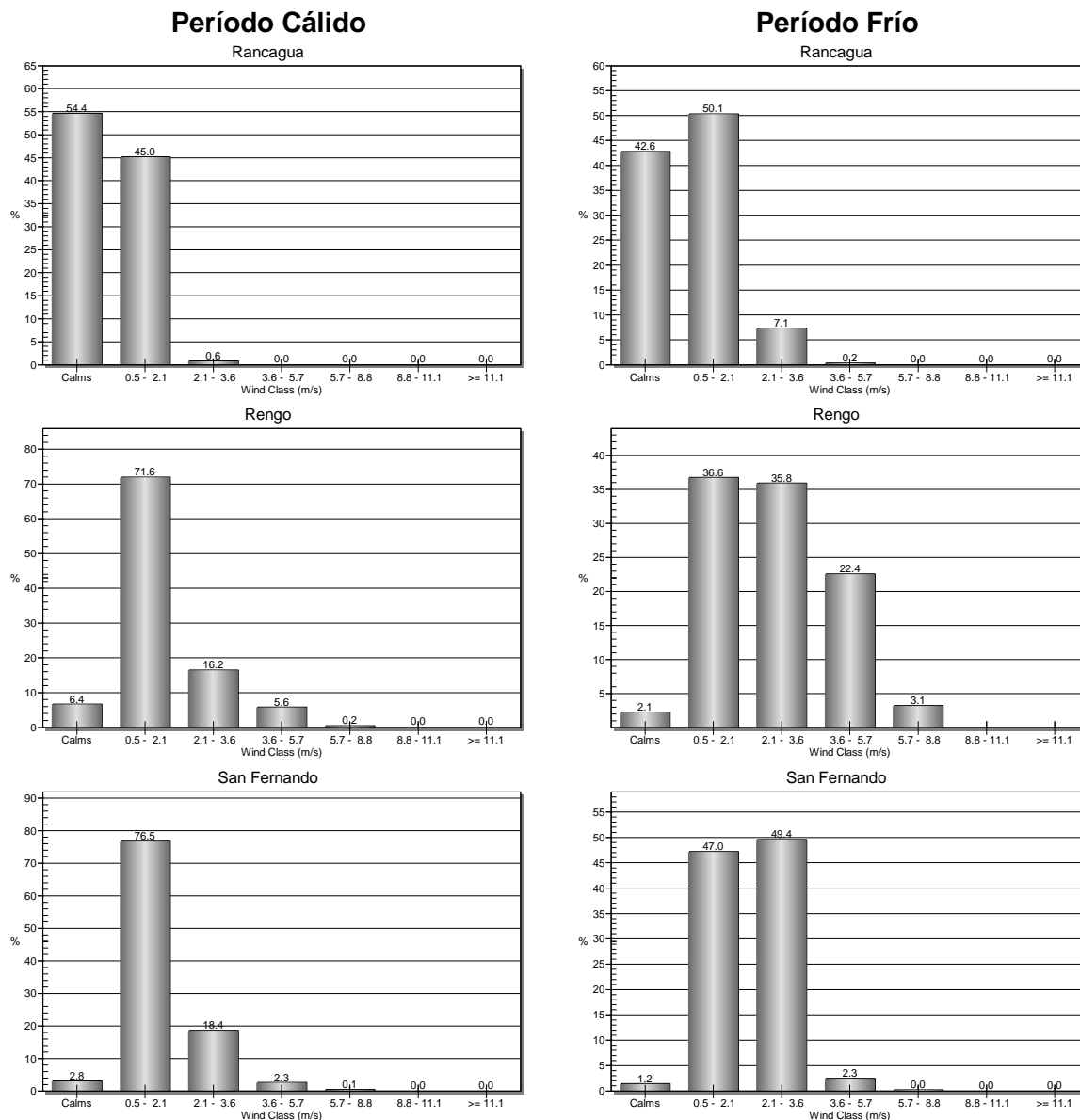


Figura 26: Gráficos de distribución de frecuencias de velocidades de viento en cada estación.

Rancagua presenta obstáculos importantes (principalmente árboles de gran tamaño) que se encuentran demasiado cerca de la torre meteorológica (ver sección de descripción de las estaciones de monitoreo). Los requerimientos indican que la torre meteorológica debe estar alejada al menos 10 veces la altura del obstáculo más cercano. Ante la inseguridad sobre la calidad de monitoreo meteorológico en esta estación, la información generada en este sitio no será utilizada para análisis posteriores.

El análisis de dirección de viento se ha construido en base la confección de rosas de vientos. Estas grafican la distribución de frecuencias de ocurrencias de vientos en cada una de las direcciones anteriormente definidas. También se incorpora las diferentes clases de vientos en cada dirección.

Para este caso las direcciones de vientos se dividieron en 16 clases dependiendo de la dirección. La velocidad se agrupó en 7 clases dependiendo de su magnitud.

3.5.1 ESTACIÓN RENGO

La estación Rengo presenta vientos preferentemente desde el Sur, y poniente, especialmente durante el período estival. La velocidad de los vientos es máxima durante la tarde y se fortalece la componente oeste. Durante invierno se observa predominancia de vientos fuertes durante la tarde, sin embargo durante el resto del período, también es posible identificar períodos con vientos provenientes desde la cordillera. Este parece estar de acuerdo con los campos de viento referenciados en la sección anterior. Las rosas de viento respectivas se muestran a continuación.

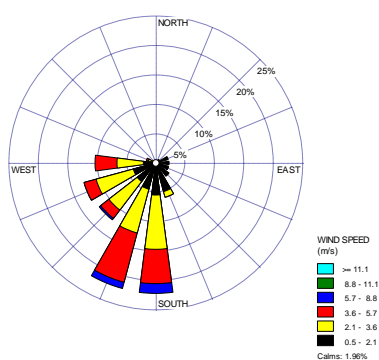
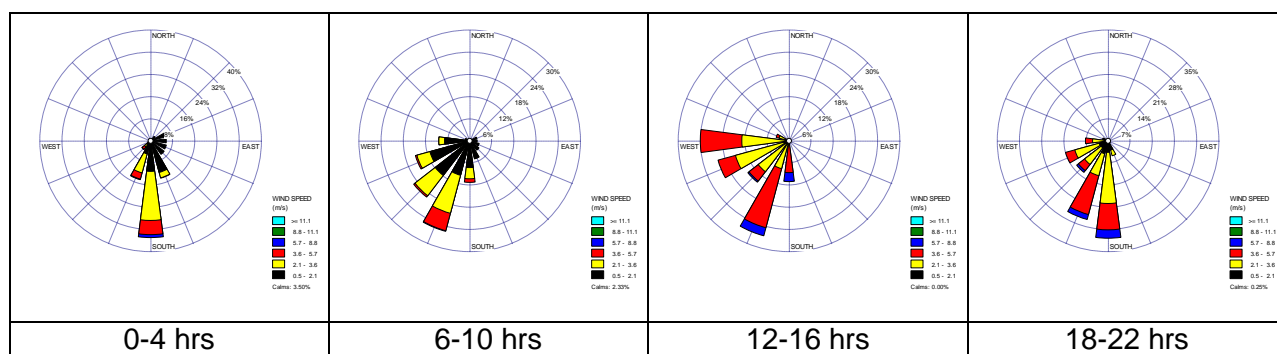


Figura 27: Rosa de vientos, estación Rengo, período Nov-Feb (2009-2012)

Tabla 11: Rengo Verano.



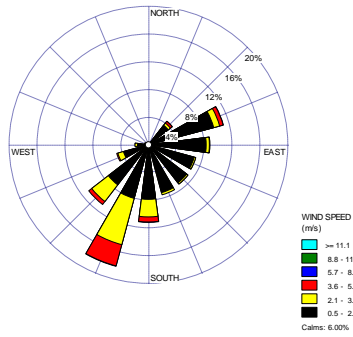
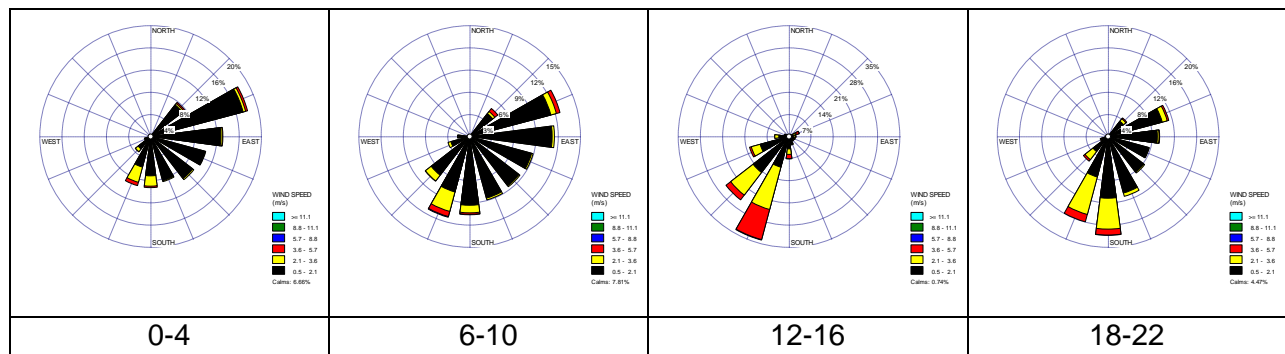


Figura 28: Rosa de vientos, estación Rengo, período May-Ago (2009-2012)

Tabla 12: Rengo, Invierno



3.5.2 ESTACIÓN SAN FERNANDO

Para el análisis meteorológico de San Fernando se siguió el procedimiento de Rengo. Predominantemente se observan vientos desde el Sur, Sureste y Suroeste, especialmente durante la época estival. Durante la época invernal se encuentran vientos de menor velocidad, pero se fortalece más la componente SSE. Este patrón se vuelve a asemejar a lo mostrado en los campos de vientos.

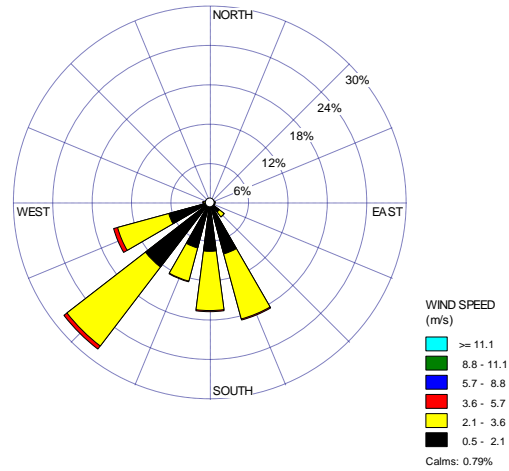
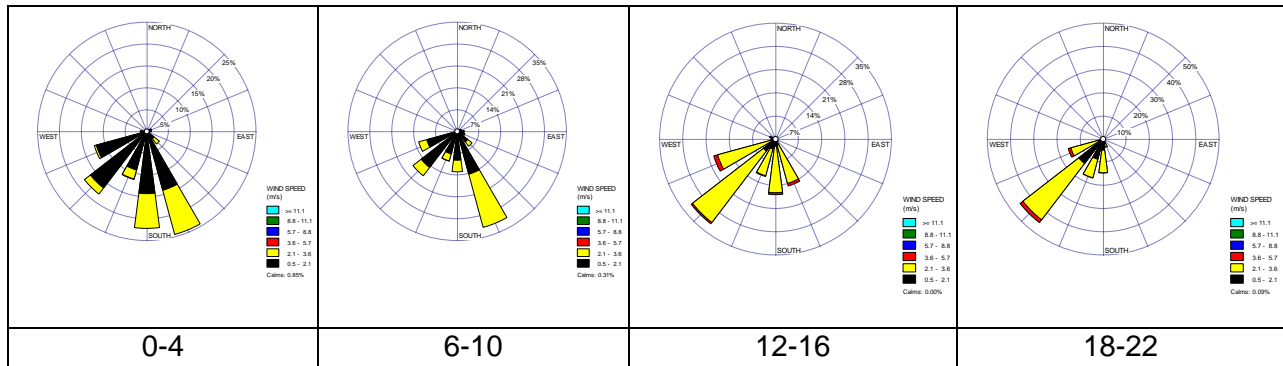


Figura 29: Rosa de vientos, estación San Fernando, período Nov-Feb (2009-2012)

Tabla 13: San Fernando Verano.



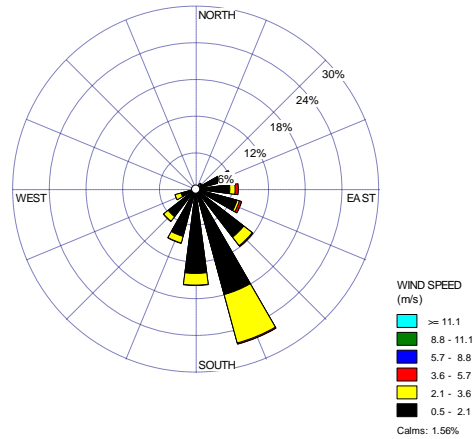
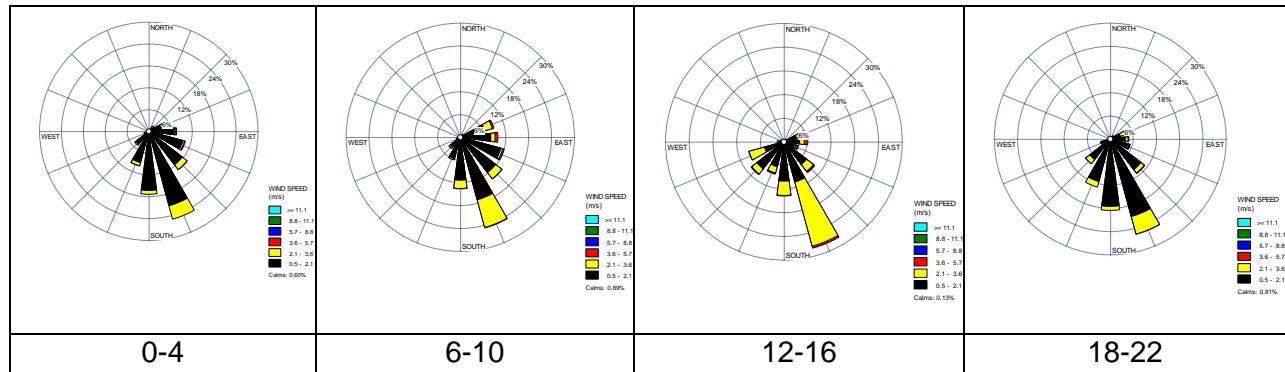


Figura 30: Rosa de vientos, estación San Fernando, período may-ago (2009-2012)

Tabla 14: San Fernando Invierno.



Éstos resultados fueron considerados para la confección de la red de tubos pasivos de SO_2 , que se entrega más adelante.

4 DESCRIPCIÓN DE CAMPAÑA DE MONITOREO

4.1 CRONOGRAMA DE MONITOREO Y EQUIPOS

Debido a que las mayores concentraciones de MP se dan durante el período invernal, una campaña de monitoreo se llevó a cabo entre el 26 de junio y 10 de agosto del 2012. Muestras de MP (MP_{2,5} y MP₁₀) fueron colectadas en tres estaciones de monitoreo emplazadas en la VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins: Rancagua, San Fernando y Rengo, Muestras diarias de 24 hrs fueron colectadas usando diferentes equipos en función de los diferentes análisis químicos a realizar, que se entregan en Tabla 15. En cada estación de monitoreo se instalaron los equipos para la toma de muestras que se indican en la tabla siguiente:

Tabla 15: Equipos instalados en cada estación de monitoreo.

EQUIPO	FRACCION	TIPO DE ANÁLISIS	Laboratorio de Análisis
Harvard Impactor 1	MP _{2,5}	Gravimetría y Elementos por XRF	Universidad de Harvard
Harvard Impactor 2	MP _{2,5}	Carbono Orgánico (OC) y Carbono Elemental (EC).	Universidad de Harvard
Harvard Impactor 3	MP ₁₀	Gravimetría y Elementos por XRF.	Universidad de Harvard
Filterpack	MP _{2,5}	Nitrato (NO ₃), Sulfato (SO ₄) y Amonio (NH ₄) (particulado) Ácido nítrico (HNO ₃), Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), y Amoniaco (NH ₃) (gases).	Instituto Sueco de Investigación Ambiental (IVL)

*Los análisis químicos de MP₁₀ se harán en forma integrada.

La extensión total de la campaña fue de 45 días. De acuerdo al programa de monitoreo, el MP se colectó simultáneamente en dos estaciones, acorde como lo muestra la Tabla 16. En Rancagua las mediciones se realizaron durante el período completo de medición (45 días seguidos). Las mediciones en Rengo se realizaron durante los primeros 22 días de la campaña. Cumplido este período, los equipos en la estación de Rengo se trasladaron hacia la estación de San Fernando, para medir durante los siguientes 23 días restantes, hasta completar los 45 días.

Tabla 16: Esquema de monitoreo, campaña de invierno 2012. Color amarillo indica mediciones simultáneas en Rengo y Rancagua. Color rojo indican mediciones simultáneas en San Fernando y Rancagua. Calendario comienza el día 28 de julio 2012.

Monday	Tuesday	Wednesday	Thursday	Friday	Saturday	Sunday
25	26	27	28	29	30	1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31	1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12

La ubicación de las estaciones de monitoreo se entregan en la Figura 31, destacadas en color rojo. Cabe mencionar que en Rancagua existen dos estaciones de monitoreo bajo la responsabilidad de la autoridad. Para efectos de este reporte éstas se han denominado arbitrariamente como “Rancagua Histórica” y que es aquella estación que se encuentra midiendo desde el año 2004, mientras que “Rancagua Sede” es la estación que comenzó a operar a contar de mayo del año 2012. Más adelante, en el ANEXO III en este documento se entrega una comparación entre la información que generan ambas estaciones. Con respecto a la campaña de monitoreo de este proyecto, las mediciones en Rancagua se realizaron en la estación “Rancagua Sede”.



Figura 31: Red de Monitoreo de Calidad del Aire de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins. En rojo se indican las estaciones que pertenecen a la Autoridad.

4.2 ESTACIONES DE MONITOREO EN RANCAGUA

Entre Rancagua Histórico y Rancagua Sede existe una distancia aproximada de 3 km acorde como se muestra en la imagen satelital (Figura 32). Según información recolectada del portal SIVICA, esta estación posee datos de meteorología, MP_{10} y $MP_{2,5}$ y gases (SO_2 , CO , y O_3). El análisis de completitud de información expresado en secciones anteriores indica durante el último año que no existe información para gases (con excepción de CO para algunos meses). También se mencionó diferencias significativas frente a las otras estaciones de Rengo y San Fernando correspondientes a meteorología.

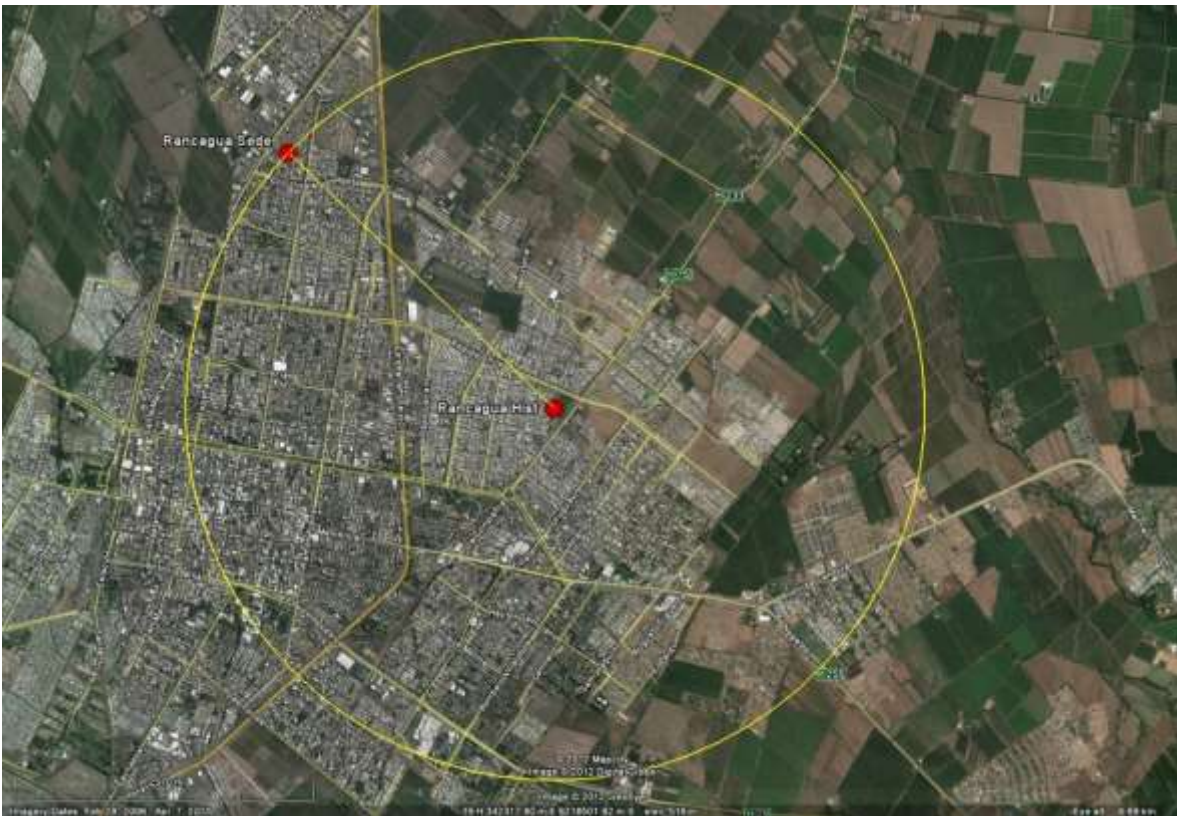


Figura 32: Estaciones de monitoreo públicas instaladas en Rancagua. El centro de la circunferencia es Rancagua Histórica, en tanto que el punto rojo situado en el diámetro de la circunferencia es la nueva estación de Rancagua (Rancagua Sede). El radio de la circunferencia es de aproximadamente 3 km.

La estación de Rancagua Histórica está ubicada a nivel superficial dentro de las dependencias de la piscina municipal de Rancagua (342014.67 m E; 6218521.85 m S) cerca de la intersección de Martínez de Aldunate con Los Talaveras. En general se encuentra rodeada por un área residencial densamente poblada donde se espera que emisiones de combustión residencial (especialmente leña) sean importantes. En dirección Norte y Este se encuentran

dos avenidas principales, Avenida República de Chile y La Compañía respectivamente, a 130 metros cada una. Algunas fotografías de la estación se muestran en la Figura 34 y Figura 35. Cabe mencionar que esta estación presenta obstáculos importantes con relación a las mediciones meteorológicas, acorde como se muestra en la Figura 36.



Figura 33: Fotografía satelital Rancagua Histórica. El Radio de la Circunferencia corresponde a 130 metros aproximadamente.



Figura 34: Estación de monitoreo Rancagua



Figura 35: Vista de alrededores de la estación de Rancagua.



Figura 36: Interferencia estación de monitoreo

Rancagua Sede se encuentra ubicada en el sector Norte de Rancagua, cerca de la intersección de calle Chorrillos con calle Chapo (339842.33 m E, 6220526.23 m S). Se encuentra al interior de la sede de la Junta Vecinal El Teniente. Está rodeada por un área densamente poblada y tres avenidas importantes se identifican cerca de 170 mts de radio. Hacia el sur Circunvalación Norte, hacia el poniente Kennedy y hacia el oriente Recreo. En esta estación se decidió instalar los instrumentos colectores de MP, debido a que es la que presenta menores obstáculos próximos, especialmente para meteorología. Algunas fotografías se muestran en las figuras siguientes:



Figura 37: Fotografías de la estación de Rancagua Sede.



Figura 38: Fotografía satelital Rancagua Sede. El Radio de la Circunferencia corresponde a 170 metros aproximadamente.

4.3 ESTACIÓN DE MONITOREO RENGÓ

La estación Rengo se encuentra ubicada al interior de las dependencias de la Piscina Municipal de Rengo, cerca de la intersección de La Piscina con Pasaje B. A pesar que se identifican áreas pobladas en la imagen satelital, en los alrededores de la estación se distingue un área importante abierta, lo que hace que esta estación es una excelente aproximación a una de tipo Background Rural.



Figura 39: Fotografía satelital Estación Rengo. El Radio de la circunferencia corresponde a 230 metros aproximadamente.



Figura 40: Estación Rengo



Figura 41: Vista de alrededores de la estación Rengo.

4.4 ESTACIÓN DE MONITOREO SAN FERNANDO

La estación de San Fernando está ubicada en el estacionamiento del Colegio de la Inmaculada Concepción de San Fernando, cerca de la intersección de Olegario Lazo con El Roble (317505.02 m E; 6171750.66 m S). De la imagen satelital Figura 42 se distinguen alrededores de tipo residencial densamente poblados, donde se espera que las emisiones

domésticas relacionadas especialmente con la combustión de biomasa sean de magnitud significativa. Cabe mencionar que el hecho de estar ubicada al interior del estacionamiento del Colegio es de esperar un impacto directo de emisiones de escape de vehículos. Cerca de la estación también se observa paso de buses de tamaño menor a diésel.



Figura 42: Fotografía satelital Estación San Fernando. El Radio de la circunferencia corresponde a 300 ms aproximadamente.



Figura 43: Fotografía de estación San Fernando.



Figura 44: Vista de alrededores de la estación San Fernando.

4.5 MALLA DE MUESTREADORES DE GASES POR DIFUSIÓN (SO₂)

Los tubos pasivos son muestreadores que permiten determinar la concentración de gases atmosféricos para un período de exposición determinado. Por lo general una semana de exposición es suficiente en atmósferas urbanas. La disposición de muestreadores permite determinar la distribución espacial de la concentración de dicho gas, y además permite la identificación de fuentes emisoras importantes que usualmente no son consideradas.

Para el presente estudio se construyó una red de tubos pasivos de SO₂, con la finalidad de identificar si es posible algún impacto de las emisiones de la Fundición Caletones en el valle de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins.

Previo al diseño de la malla de muestreadores pasivos se analizaron datos meteorológicos disponibles. En especial es importante conocer en forma general los flujos de viento que se observan cerca de la fundición. La estación más cercana es Sewell, y del Sistema de Evaluación Ambiental Electrónico se extrajeron gráficos meteorológicos.

Gráficos de rosas de viento y frecuencias¹⁰ se muestran en la Figura 45 para el período 1 de septiembre del 2007 y 31 de agosto del 2008. En general se observan dos componentes importantes de vientos i) vientos que se dirigen hacia el valle de menores velocidades, y ii) vientos que se dirigen hacia la cordillera de mayores velocidades.

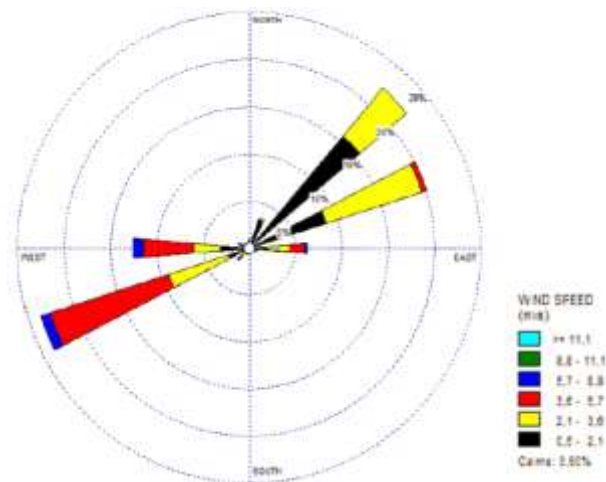


Figura 45: Rosa de viento estación Sewell, período 1-sep-07 al 31-ago-2008.

¹⁰ Extraídos desde Anexo 4-2 (Modelación de Dispersión de Emisiones de MP10) del proyecto “Nuevo Nivel Mina. CODELCO. Abril 2010.

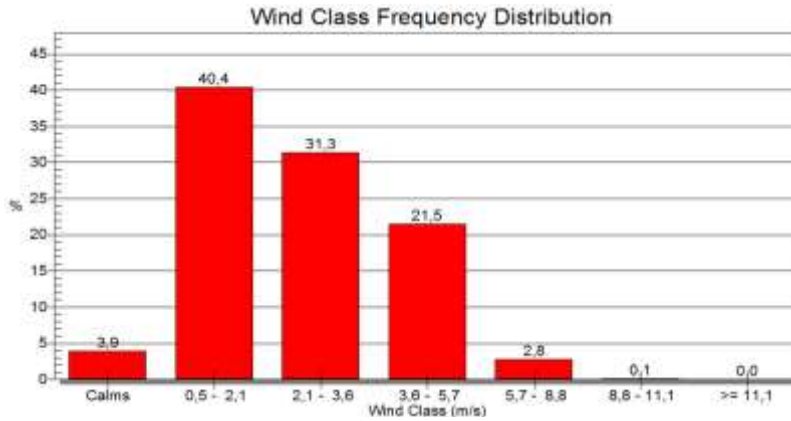


Figura 46: Vientos estación Sewell

Perfiles de vientos indican que entre las 0 y las 12 hrs se observan flujos de vientos provenientes de la dirección NE, con las velocidades más bajas de la serie (0.5 y 3.6 m/s). Entre las 12 y las 18 hrs, la dirección del viento cambia, predominantemente viniendo desde el Oeste-Suroeste (WSW). Las velocidades son las mayores del día. Entre las 18 y las 00 hrs se mezclan ambas condiciones.

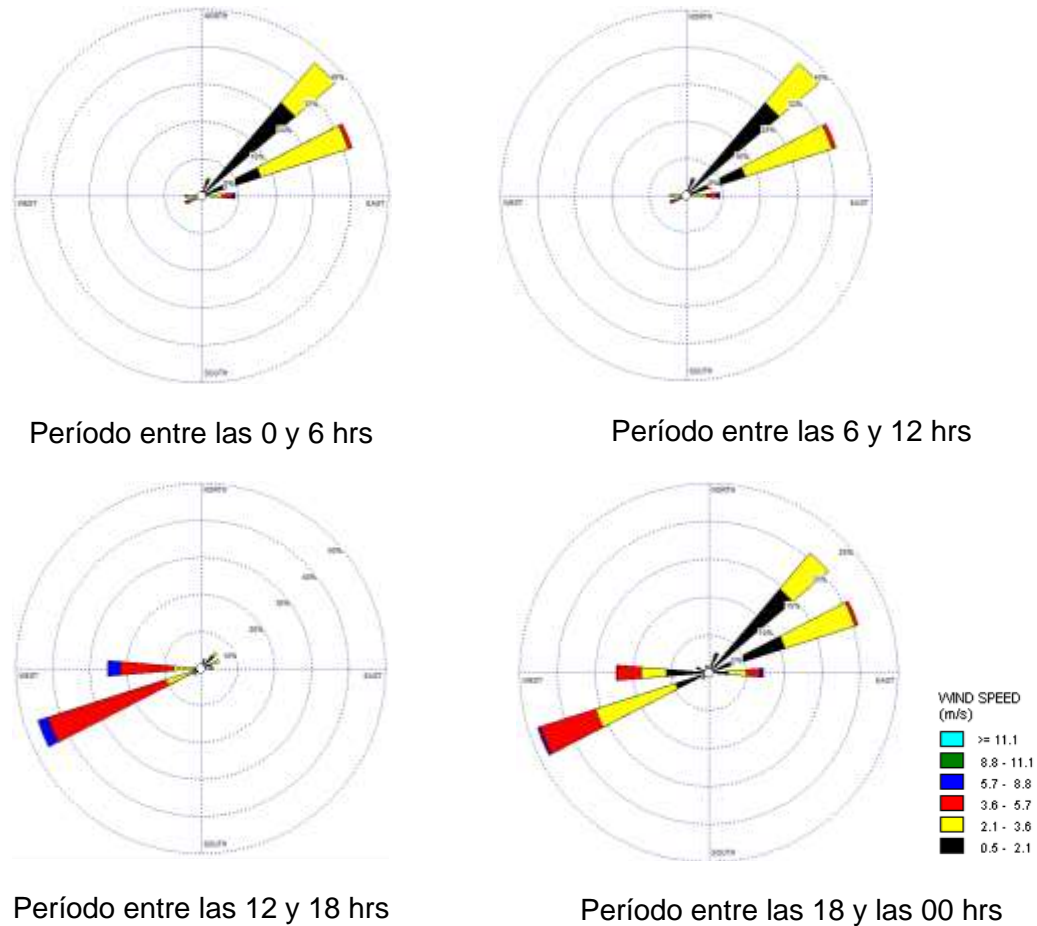


Figura 47: Rosas de vientos estación Sewell, período 1 sep 2007 hasta el 31 de agosto 2008.



Figura 48: Distribución de tubos pasivos campaña de invierno 2012, VI Región.

En adición a lo anterior 3 muestreadores por estación de monitoreo están dispuestos en diferentes direcciones. Para la confección se usó un radio aproximado de 700 m -1 km. La disposición propuesta se entrega en las figuras siguientes.



Figura 49: Tubos pasivos dispuestos en Rancagua.



Figura 50: Tubos pasivos dispuestos en Rengo.



Figura 51: Tubos pasivos dispuestos en San Fernando.

5 RESULTADOS DE LA CAMPAÑA

5.1 COMPARACIÓN INSTRUMENTOS CONTINUOS CON INSTRUMENTOS DISCRETOS

El resumen estadístico de concentraciones de MP se entrega en la Tabla 17 para los instrumentos discretos (Impactadores de Harvard) y en la Tabla 18 para los instrumentos continuos de las estaciones oficiales.

Los mayores valores de concentración se observaron en Rancagua. Las concentraciones diarias de MP_{10} variaron entre 20 y $273 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio de $116 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en Rancagua Sede. Para $MP_{2,5}$ se obtuvieron concentraciones entre 19 y $218 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio de $81 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Para Rengo se encuentran valores de MP_{10} entre 29 y $108 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio de $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y de $MP_{2,5}$ entre 24 y $88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio de $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Valores mayores que en Rengo, se observaron en San Fernando con concentraciones de MP_{10} entre 31 y $165 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio de $67 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El $MP_{2,5}$ en San Fernando también presentó valores levemente menores que Rengo entre 26 y $136 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio de $52.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Estos valores se encuentran dentro del orden de magnitud de los medidos por los instrumentos continuos. Por lo tanto, tanto para MP_{10} como para $MP_{2,5}$ se encuentra un gradiente de concentración que va de Rancagua>Rengo=San Fernando.

Tabla 17: Estadística descriptiva a mediciones discretas realizadas con Impactadores de Harvard. Las muestras corresponden a concentración de 24 hrs de exposición.

Parámetro	Rancagua Sede		Rengo		San Fernando	
	MP_{10}	$MP_{2,5}$	MP_{10}	$MP_{2,5}$	MP_{10}	$MP_{2,5}$
N	42	42	22	22	21	21
Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	116.3	80.6	69.7	57.9	67.1	54.5
Mediana ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	107.9	79.4	69.2	59.5	56.3	46.8
Desviación estándar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	62.1	45.0	24.0	17.6	33.9	27.8
Rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	253.2	198.8	78.6	64.3	134.0	110.6
Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	19.9	18.7	29.4	24.2	30.6	25.6
Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	273.1	217.5	107.9	88.4	164.5	136.2

Tabla 18: Estadística descriptiva a mediciones continuas realizadas con monitores continuos. Corresponde al promedio de concentración de 24 hrs considerando el período de exposición de los filtros de Impactadores de Harvard.

	Rancagua				Rengo	San Fernando
	<i>MP₁₀</i> <i>Histórico</i>	<i>MP₁₀</i> <i>Sede</i>	<i>MP_{2,5}</i> <i>Historico</i>	<i>MP_{2,5}</i> <i>Sede</i>	<i>MP₁₀</i>	<i>MP₁₀</i>
N	44	44	44	43	22	21
Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	115.0	168.6	77.1	108.3	60.4	66.6
Mediana ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	114.7	168.5	74.5	114.3	55.9	53.5
Desviación estandar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	43.9	81.0	30.9	45.6	21.7	36.8
Rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	195.9	349.2	132.1	223.4	86.8	135.3
Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24.5	31.3	17.8	27.3	32.6	31.7
Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	220.4	380.5	149.9	250.7	119.4	167.0

Considerando el monitoreo simultáneo, se encuentra que siempre Rancagua fue la ciudad con mayores niveles de concentración. La relación promedio Rancagua/Rengo para MP_{10} es de 1.63 y para $MP_{2,5}$ es de 1.46. Para el caso de Rancagua/San Fernando se encuentran valores de relación más altos, esto es 1.9 para MP_{10} y 1.53 para $MP_{2,5}$.

Interesante es observar que la relación $MP_{2,5}/MP_{10}$ promedio es alta en todas las estaciones, valores superiores a 0.7, indicando un claro predominio de la fracción fina a la contribución total en masa.

Tabla 19: Estadística descriptiva de las relaciones calculadas en base a mediciones con Impactadores de Harvard.

	Rancagua Sede	Rengo	San Fernando
	$MP_{2,5}/MP_{10}$	$MP_{2,5}/MP_{10}$	$MP_{2,5}/MP_{10}$
Promedio	0,7	0,9	0,8
Mediana	0,7	0,8	0,8
Mínimo	0,0	0,7	0,0
Máximo	1,0	1	1,0
Desviación estándar	0,2	0,1	0,2

5.1.1 RANCAGUA

La serie de tiempo de concentración de MP_{10} y $MP_{2,5}$ obtenidas con instrumentos discretos y continuos se muestra en la Figura 52. En general todos los instrumentos muestran la misma respuesta a la variabilidad día-día, sin embargo en algunos casos diferencias importantes se pueden encontrar entre la comparación entre cada uno de ellos. En general

tanto para MP_{10} como para $MP_{2.5}$ Rancagua Sede siempre entrega concentraciones más altas con relación a Rancagua Histórico. Una comparación más detallada entre estas dos estaciones se presenta más adelante en el ANEXO III. Esta sección se centra en la comparación de ambos monitoreos con respecto a los resultados gravimétricos.

Eventos de concentración alta de MP_{10} y $MP_{2.5}$ se observaron durante los días 6, 7, 8 y 13 de julio, donde los niveles de ambas fracciones superaron los $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos eventos también se pueden observar en la estación Rengo, pero con menor intensidad, lo que puede indicar que estos eventos tienen un factor local importante en Rancagua.

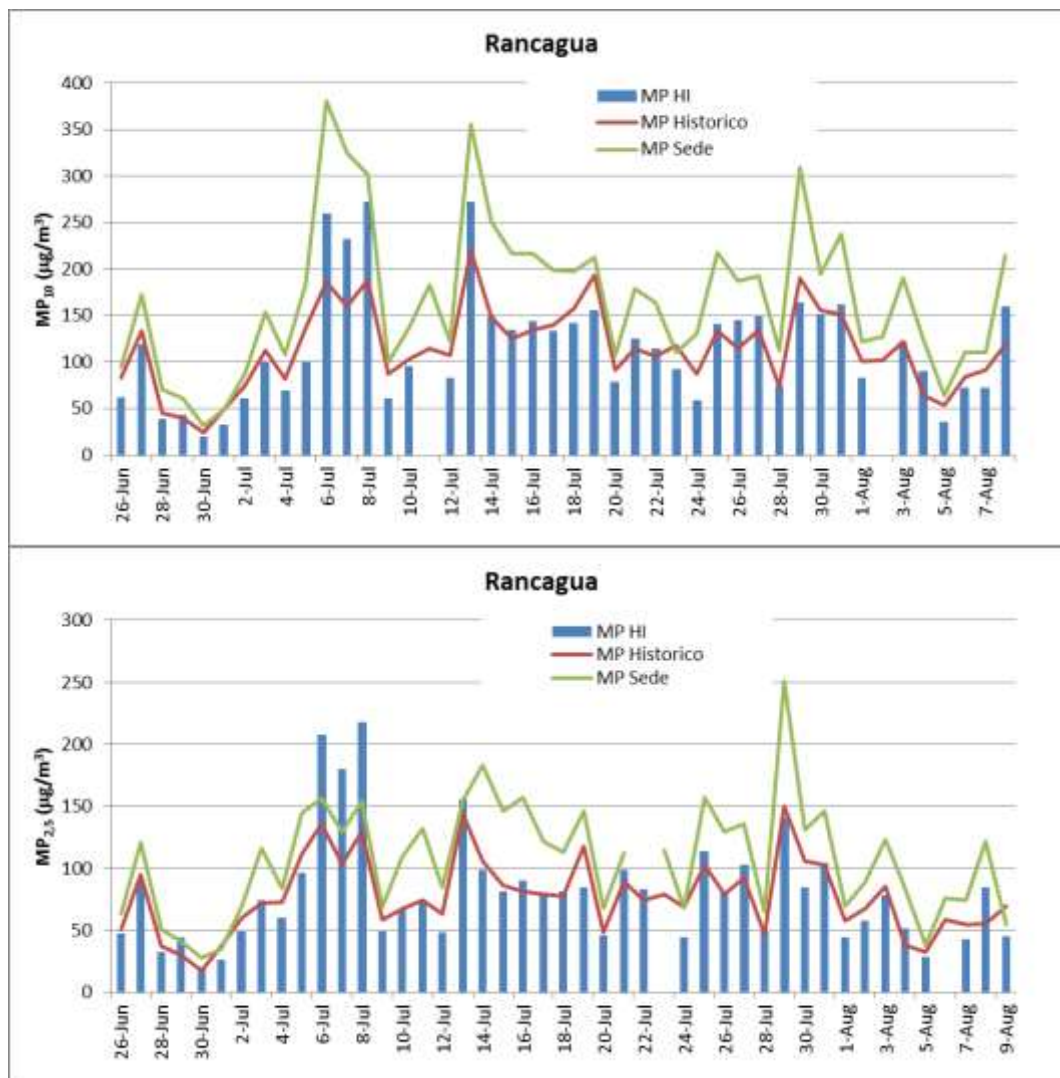


Figura 52: Series de tiempo de concentración de MP_{10} (arriba) y $MP_{2.5}$ (abajo) para la estación Rancagua Histórico y Rancagua sede. Líneas indican monitoreo continuo oficial, barras indican monitoreo con Impactadores de Harvard (HI). Los datos de concentración corresponden a 24 hrs.

Gráficos de correlación de ambos instrumentos con relación a la gravimetría (Impactadores de Harvard) se muestran en la Figura 53 para MP_{10} y en la Figura 54 para $MP_{2.5}$. Se observan mayores valores de correlación para MP_{10} ($R^2 = 0.93$ en Rancagua Sede y $R^2 =$

0.82 en Rancagua Histórico) que para $MP_{2.5}$ ($R^2= 0.57$ en Rancagua Sede y $R^2= 0.73$ en Rancagua Histórico), considerando ambas estaciones. Los bajos valores de correlación de $MP_{2.5}$ se deben a que a altas concentraciones medidas por los instrumentos gravimétricos, no fueron alertadas por los instrumentos continuos. Estos valores corresponden a los eventos indicados al inicio de esta sección, e indican una mayor participación de la combustión a biomasa (mayor detalle se entrega en las secciones posteriores). Cuando no se consideran estos valores, la correlación entre las concentraciones entregadas por ambos instrumentos mejora, observándose valores de R^2 mayores a 0.8.

La pendiente de la regresión responde a los mayores niveles de concentración medida siempre por Rancagua Sede, sin embargo se debe notar que a concentraciones altas los instrumentos gravimétricos tienden a medir valores más altos que los instrumentos continuos.

El intercepto de la regresión corresponde a la concentración medida por el instrumento cuando no hay material en los filtros, y resultados significativamente altos se dan para MP_{10} (20-39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), sin embargo este resultado se debe principalmente a diferencias en que se dan a altas concentraciones con los Impactadores de Harvard. Para $MP_{2.5}$, al no considerar estos valores, el intercepto disminuye a 7 y 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

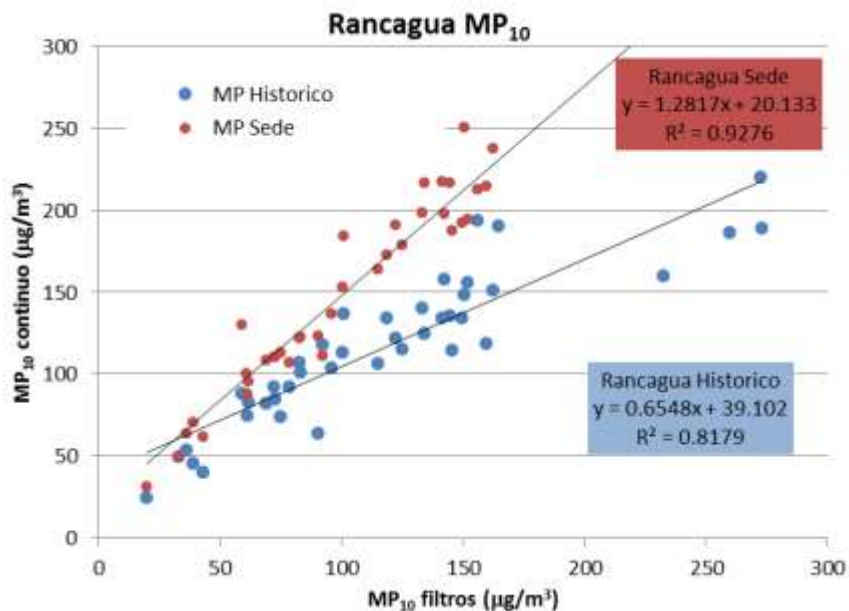


Figura 53: Correlación para MP_{10} entre instrumentos continuos y discretos, en Rancagua.

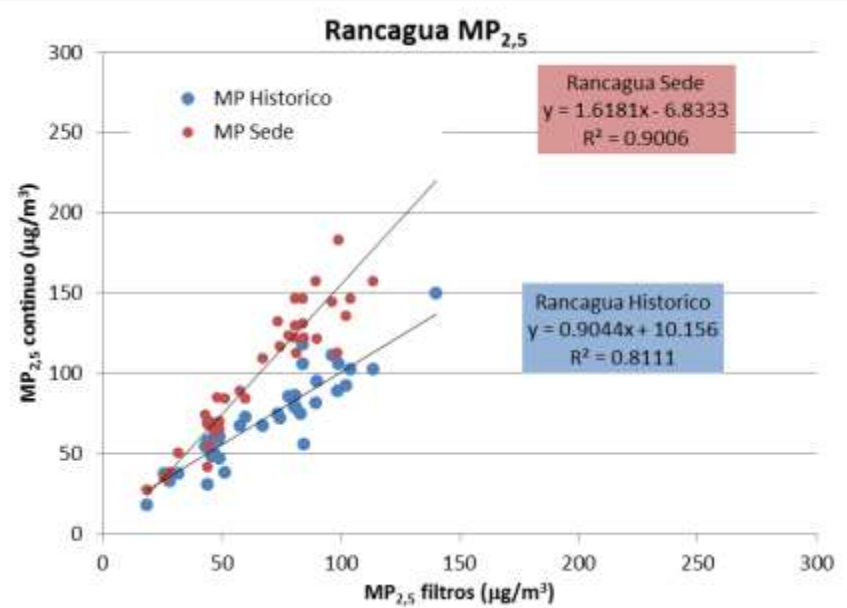
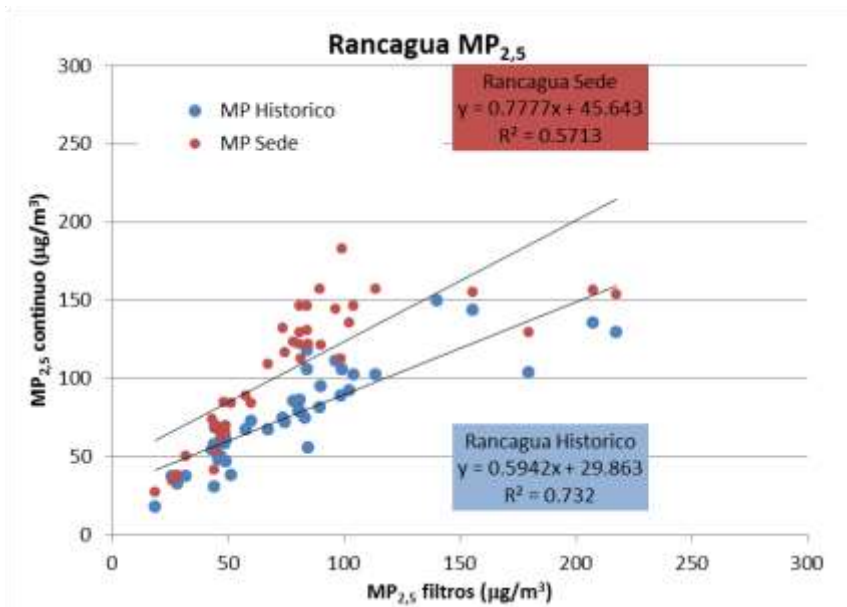


Figura 54: Correlación para MP_{2,5} entre instrumentos continuos y discretos, en Rancagua. Arriba se muestra la serie completa de datos, abajo se han eliminado valores de concentración altas medidas por HI.

5.1.2 RENGO Y SAN FERNANDO

Las series de tiempo de Rengo y San Fernando se muestran en la Figura 55. Es posible observar que las concentraciones tanto gravimétricas como de instrumentos continuos tienden a seguir la misma variabilidad.

En particular dos días de alta contaminación se observan claramente en San Fernando, los días 30 y 31 de julio. Estos eventos se observaron en ambos instrumentos, y no se observan en Rancagua, indicando una probable contribución local.

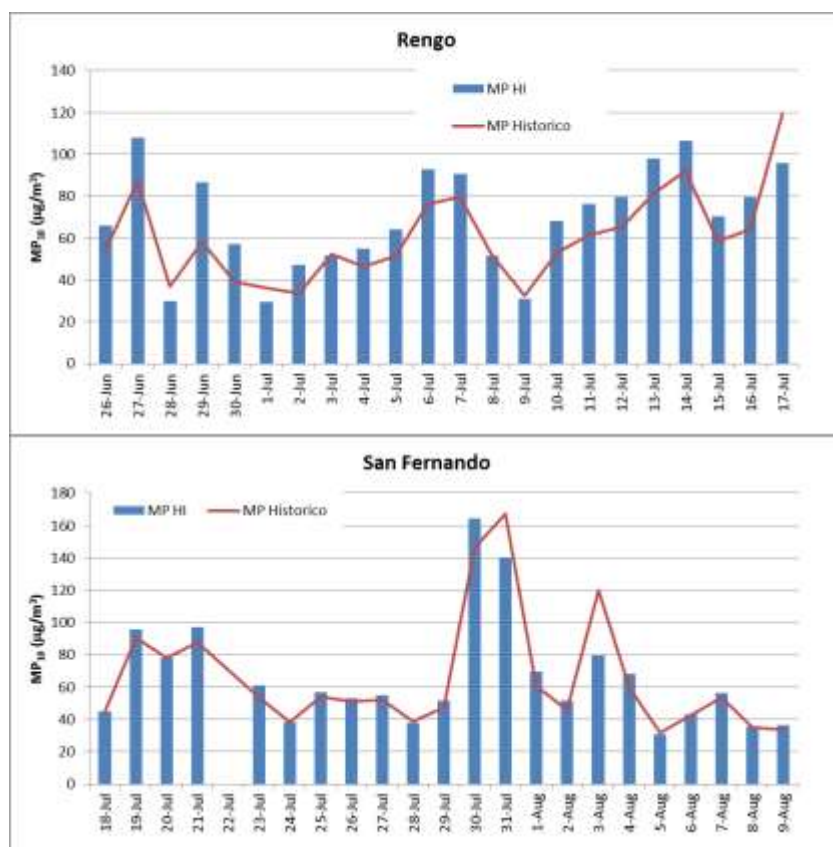


Figura 55: Series de tiempo de concentración de MP₁₀ para la estación de Rengo (arriba) y San Fernando (abajo). Líneas indican monitoreo continuo oficial, barras indican monitoreo con Impactadores de Harvard (HI). Los datos son concentración de 24 hrs promedio

Los gráficos de dispersión para ambos sitios se entregan en la Figura 56. En ambos casos se obtienen correlaciones altas. En San Fernando se encuentra un ajuste entre las mediciones discretas y continuas (intercepto cercano a cero, pendiente cercana a 1 y $R^2=0.9$).

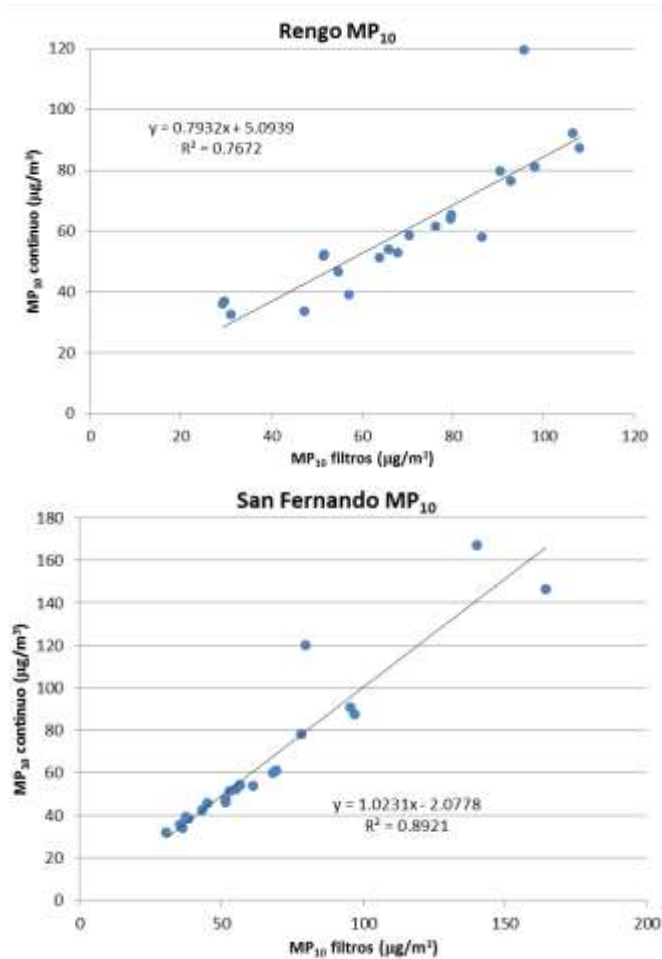


Figura 56: Correlación para MP_{2,5} entre instrumentos continuos y discretos. Arriba: Estación Rengo. Abajo: Estación San Fernando

Como juicio general se puede afirmar que las mediciones realizadas con los Impactadores de Harvard responden a la misma variabilidad que reflejan los instrumentos continuos, y las diferencias en concentración se deben a diferente respuesta de cada uno de ellos y también a probables offset de mediciones. Es aconsejable evaluar la respuesta de todos los instrumentos especialmente a concentraciones altas, ya que es acá donde mayores diferencias se encuentran (como fue advertido en la estación de Rancagua).

5.2 RESULTADOS ANÁLISIS QUÍMICOS

Existen elementos que han sido considerados trazadores de determinadas fuentes específicas. Para esto, es útil observar que el Al, Ca, Fe, Si, se concentran principalmente en el MP₁₀ y están en bajas cantidades en el MP_{2,5} (proporción menor al 10%). Estos elementos han sido extensamente relacionados con suelo natural (resuspensión de polvo), ya que se forma por procesos mecánicos y usualmente se acumula en la fracción gruesa. Por otro lado, el Ba, Br, Ce, Cl, In, K, Nb, S, Se, V, Zn se encuentran principalmente en el MP_{2,5} en cantidades significativas (mayor al 50%), por lo que estos elementos se relacionan con material particulado que ha sido formado por procesos químicos (transformación atmosférica, combustión, etc). Así

por ejemplo, el K se ha relacionado con emisiones de quema de biomasa. El Cl usualmente se encuentra relacionado formación de sales marinas (como NaCl) sin embargo estos cristales son de tamaño mayor y por lo tanto se deben concentrar en la fracción gruesa o en el MP₁₀. Dado que el Cl medido en todas las estaciones se encuentra en altas proporciones en el MP_{2,5}, es más razonable atribuirlo a la emisión de combustión de biomasa. El azufre en este caso está asociado a la formación de sulfato a partir de la oxidación de SO₂. V, Zn, usualmente se relaciona con la combustión de petróleos pesados, y pueden ser indicadores de actividades industriales en ausencia de emisiones fuertes de combustión de motores diésel.

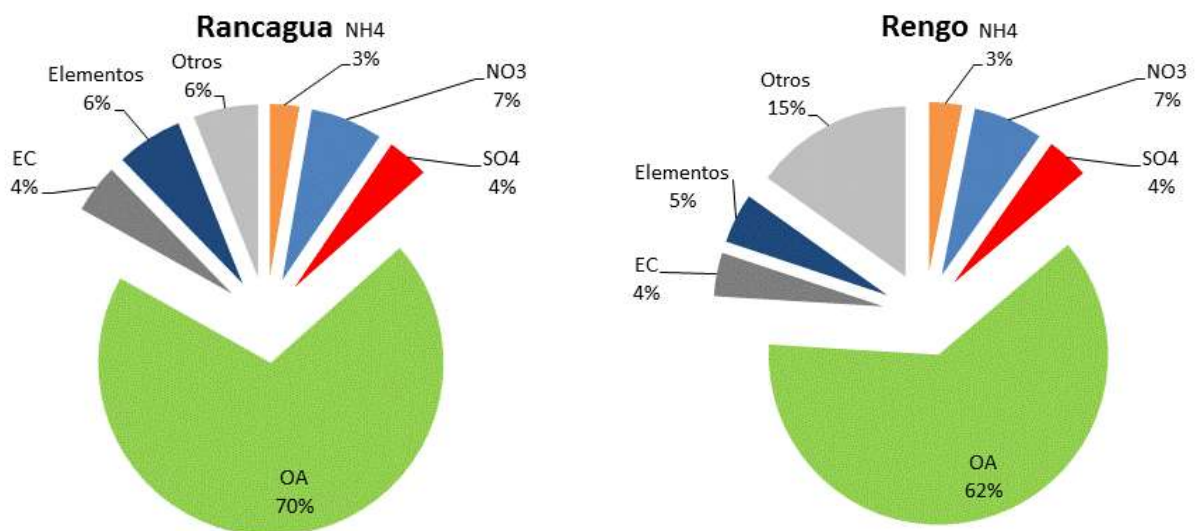
En la Tabla 20 se entrega un resumen estadístico de los resultados químicos de la campaña de invierno 2012. En general siempre se encuentra un gradiente de concentración que va desde Rancagua > Rengo ~ San Fernando; con excepción de Au, Ce, In, Nb, S, Se (todos en MP₁₀), y también Ba, In, Na, Nb, S, Se (en MP_{2,5}), en donde se encuentran elementos con concentración más bien similar entre los tres sitios. Todos estos elementos son de carácter regional. Los elementos que mayor presentan gradiente son el Cu, Ti, Mn en MP₁₀, y también el Cl y Si en MP_{2,5}.

Tabla 20: Estadística descriptiva de resultados químicos

PARÁMETRO	MP ₁₀			MP _{2,5}		
	RANCAGUA	RENGO	SAN FERNANDO	RANCAGUA	RENGO	SAN FERNANDO
MP	116.3 ± 63.87	69.74 ± 24	65.71 ± 33.76	76.17 ± 44.81	57.87 ± 17.59	53.29 ± 27.64
NH ₄				2.09 ± 1.33	1.81 ± 1.21	1.48 ± 0.81
NO ₃				5.14 ± 3.2	3.83 ± 2.64	3.17 ± 1.81
SO ₄ (μg/m ³)				2.99 ± 1.59	2.34 ± 1.54	2.06 ± 1.15
OC				25.28 ± 14.79	17.12 ± 4.77	17.81 ± 8.43
EC				3.49 ± 1.66	2.4 ± 0.69	2.36 ± 0.94
TC				28.78 ± 16.29	19.52 ± 5.37	20.17 ± 9.31
Al	1999.83 ± 1427.28	744.71 ± 499.53	688.07 ± 433.85	202.46 ± 150.92	82.99 ± 54.9	70.94 ± 48.68
Au	8.37 ± 5.97	11.09 ± 7.2	9.45 ± 5.85			
Ba	98.85 ± 45.31	86.61 ± 45.09	80.84 ± 51.39	81.87 ± 46.8	82.5 ± 43.9	85.67 ± 45.54
Br	16.13 ± 9.07	9.61 ± 4.91	10.62 ± 4.16	16.43 ± 16.78	11.06 ± 5.41	8.39 ± 4.02
Ca	1384.79 ± 1006.53	480.73 ± 298.54	478.24 ± 244.67	135.35 ± 87.17	65 ± 31.72	56.47 ± 28.07
Ce	54.83 ± 36.99	71.87 ± 44.41	51.34 ± 30.7			63.29 ± 34.31
Cl	1505.8 ± 1316.67	698.33 ± 438.58	625.31 ± 669.72	1310.06 ± 1525.68	363.76 ± 268.7	336.04 ± 440.57
Cu (ng/m ³)	72.86 ± 51.5	22.01 ± 15.03				
Fe	2119.86 ± 1472.35	757.42 ± 479.87	670.94 ± 438.31	265.89 ± 163.09	107.7 ± 45.86	84.34 ± 56.54
In	23.67 ± 12.93	22.48 ± 11.76	20.52 ± 12.46	23.86 ± 11.51	22.65 ± 10.05	22.03 ± 7.7
K	1518.63 ± 892.99	865.49 ± 304.54	893.55 ± 417.36	1111.1 ± 756.28	710.38 ± 210.26	755.53 ± 359.59
Mn	63.19 ± 40.14	18.8 ± 13.95	16.84 ± 11.87			
Na	441.41 ± 208.63	346.02 ± 202.92	319.15 ± 232.48	217.71 ± 122.12	201.23 ± 86.31	188.09 ± 89.4
Nb	9.3 ± 5.97	10.33 ± 7.42	8.26 ± 3.21	9.15 ± 4.66	10.02 ± 6.07	
Pb			15.39 ± 11.29	21.07 ± 14.9	15.32 ± 10.33	
Rb				3.09 ± 2.51	3.33 ± 2	

PARÁMETRO	MP ₁₀			MP _{2,5}		
	RANCAGUA	RENGO	SAN FERNANDO	RANCAGUA	RENGO	SAN FERNANDO
S	1164.4 ± 506.36	1011.43 ± 563.16	907.4 ± 470.02	980.35 ± 470.09	920.06 ± 494.85	846 ± 444.28
Se	7.15 ± 4.12	8.91 ± 4.36	4.68 ± 2.96	6.08 ± 3.86	7.78 ± 2.77	6.1 ± 3.23
Si	4198.36 ± 3032.49	1530.02 ± 1071.87	1486.86 ± 930.37	311.23 ± 241.93	117.33 ± 70.51	97.8 ± 70.46
Ti	147.23 ± 105.77	51.96 ± 38.11	46.55 ± 31.83			
V	9.34 ± 4.64	6.32 ± 4.56	3.97 ± 3.45	5.02 ± 2.86	4.25 ± 2.49	
Y	4.24 ± 2.84	3.74 ± 2.15				
Zn	69.22 ± 35.51	41.14 ± 15.99	32.66 ± 17.52	37.22 ± 18.79	33.39 ± 12.46	18.61 ± 9.99

Los resultados de composición química de $MP_{2.5}$ se entregan en la Figura 57 en forma porcentual. El OC reportado en la Tabla 20 se ha expresado como Material Particulado Orgánico o Aerosol Orgánico (OA), el cual se obtiene multiplicando la concentración de OC por un factor de 2.1 (recomendado para atmósferas rurales, Turpin y Lim, 2000). Eso se hace para incluir en la masa el hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Este factor es una medida del peso molecular promedio por peso de carbono. Se encuentra que la distribución de la composición química es semejante entre los tres sitios, con un claro predominio de la fracción orgánica en el $MP_{2.5}$ (62% en Rengo y 70% en San Fernando y Rancagua). Todas las demás fracciones presentan una similitud alta, con esto es EC (4%), NH_4 (3%), NO_3 (7%), SO_4 (4%), y elementos (5-6%). Otra de las fracciones que más cambios experimenta son los componentes otros (en Rengo es un 15% mientras que en Rancagua y San Fernando es un 6 y 8% respectivamente). Esta fracción corresponde a la diferencia entre la suma de todos los componentes determinados por análisis químicos y la concentración de $MP_{2.5}$ determinada por gravimetría. Dentro de este componente se pueden encontrar algunos materiales suelo natural (algunos carbonatos principalmente), sin embargo esta proporción debiera ser mucho menor en proporción ya que se forma por procesos mecánicos. La explicación más razonable al componente "otros" se puede encontrar en los distintos en la incertidumbre asociada a la utilización de los distintos procedimientos químicos para el análisis (utilización de distintos filtros para la cuantificación). Este porcentaje es menor y por lo tanto se puede considerar que los resultados aquí presentados dan una visión completa de la mayor parte del $MP_{2.5}$ en masa, información que no se tenía hasta antes de la redacción de este proyecto.



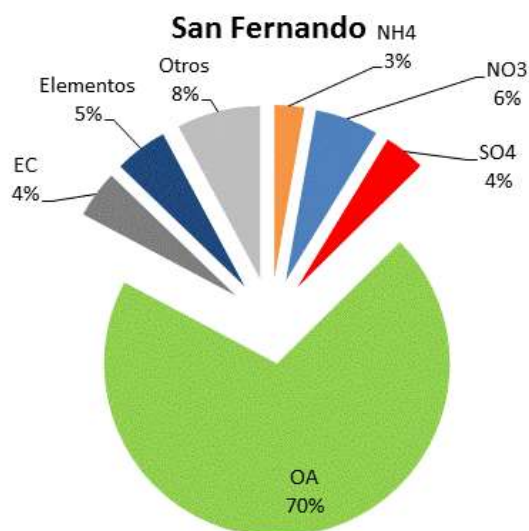


Figura 57: Composición química MP_{2,5}, campaña invierno año 2012.

Dado que la proporción de aerosol de carbono (OC+EC) aporta más del 65% de la masa del MP_{2,5}, se debe ahondar más en cuáles son las fuentes emisoras que la forman. El EC proviene de la combustión incompleta de materiales, y es un contaminante netamente primario. El OC, por otra parte, posee una fracción que es primaria que se asocia principalmente a fuentes de combustión (que pueden ser las mismas que las de EC), y también a la degradación de materiales vivos (detritus, esporas, etc) que se le relacionan con material primario biogénico; no obstante una proporción significativa es formada en la atmósfera a partir de la condensación o traspaso gas-partícula de compuestos orgánicos volátiles oxidados sucesivamente en la atmósfera, dando origen a lo que se conoce como aerosol orgánico secundario (SOA).

Un análisis útil exploratorio para observar que fuentes están dominando la parte orgánica, se realiza evaluando la relación OC/EC. La oxidación de COVs en la atmósfera se lleva a cabo principalmente por el radical OH o por ozonólisis y éstos son favorecidos durante verano (producto de mayor actividad fotoquímica debido a la mayor disponibilidad de luz). Por lo tanto, se espera que la formación de SOA se vea desfavorecida durante el período de la campaña. Así, se puede aproximar que la mayor parte de la variación de OC y EC se debe exclusivamente a variaciones en la fuerza de las emisiones primarias de combustión. El análisis de OC/EC permitirá discernir hacia qué tipo de fuente emisora están cargadas ambas fracciones. Como ejemplo, distintos valores de relación OC/EC se entregan en la Figura 58, que incorporan valores medidos para fuentes emisoras de diésel, biomasa, leña, y también distintos sitios nacionales e internacionales. Como se observa, relaciones altas de OC/EC se obtienen para incendios forestales y combustión de leña (combustión de biomasa), en tanto

que bajas relaciones OC/EC se atribuyen a la combustión de materiales fósiles (principalmente tráfico vehicular diésel). En la figura también se obtienen altas relaciones OC/EC para gas natural y polvo de carreteras pavimentadas, sin embargo estas relaciones altas se deben más bien a que la tasa de emisión de EC es muy pequeña (caso de gas natural) ya que la combustión de gases no conlleva a la generación de partículas primarias en cantidades significativas; o también a que existe una alta cantidad de materiales orgánicos que con relación a la cantidad de EC (polvo de carreteras pavimentadas pueden estar muy dimensionadas por materiales biogénicos como polen, esporas, etc). También en la figura se muestran sitios internacionales urbanos (Amsterdam, Helsinki, Barcelona, Atenas) que exhiben relaciones OC/EC relativamente bajas (2.1-4.3), y sitios residenciales (Praga) con relaciones altas (8.7). En este último sitio, importante son las emisiones residenciales asociadas al uso de dispositivos a leña. Cuando esta relación se evalúa en localidades chilenas donde es de esperar un uso de leña intensivo (Peñaflor en Santiago, Hualqui, Los Acacios e industrial en Concepción) se encuentran relaciones OC/EC altas (superiores a 7.2), y por lo tanto similares a combustión de biomasa. Como es de esperar, si la combustión de biomasa es utilizada principalmente para propósitos de calefacción, éstos deben bajar durante verano, resultado que también se encuentra expresado. Finalmente, analizando los valores reportados para VI Región, se encuentra que la relación es prácticamente la misma en los tres sitios (promedio de 7.3), lo que permite afirmar que la fracción de carbono (OC+EC) en invierno está principalmente dominada por la combustión de biomasa (la que se puede deber a quemas agrícolas o a la utilización de leña residencial). Por lo tanto se puede afirmar que la combustión de biomasa es la principal fuente emisora de $MP_{2.5}$ (en masa) en la VI región durante la campaña de monitoreo.

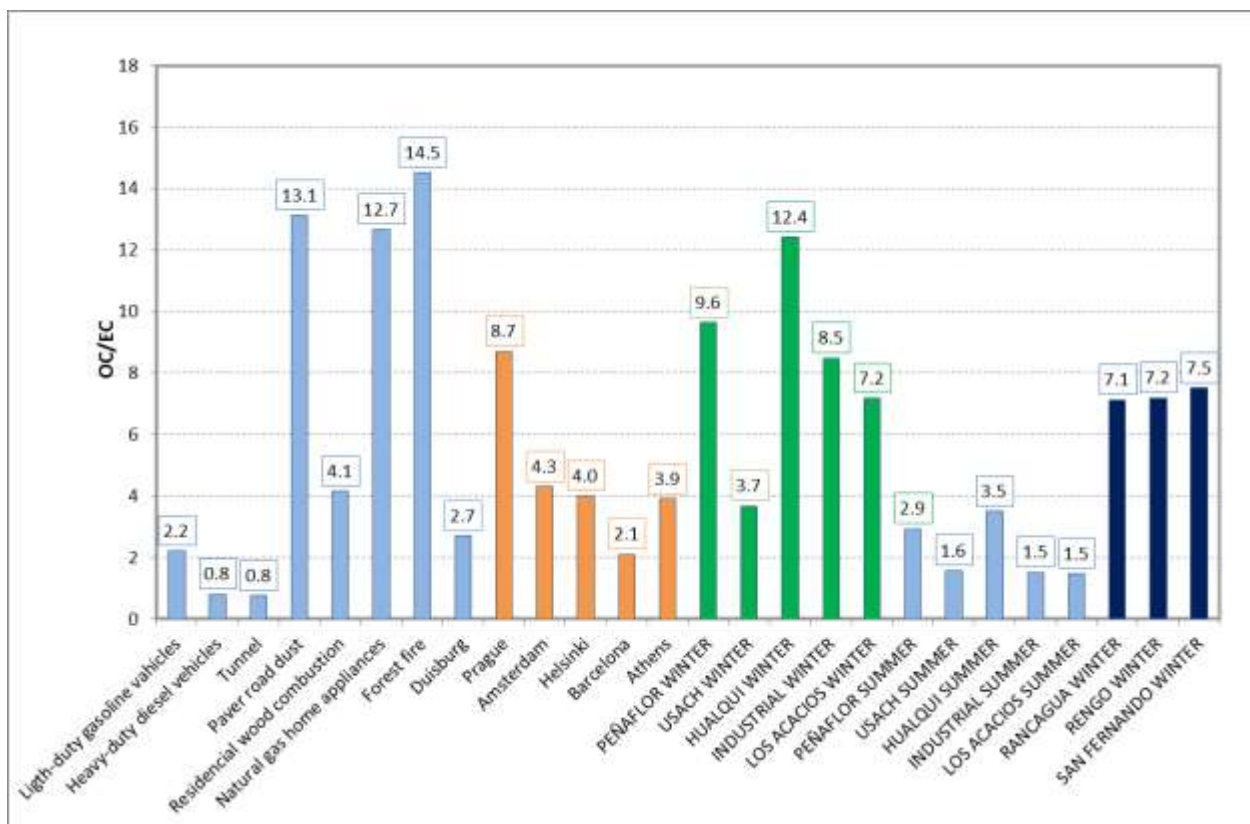


Figura 58: Relación Carbono Orgánico- Carbono Elemental (OC/EC) para distintas ciudades y fuentes emisoras.

Cabe mencionar que el alcance de la relación OC/EC es para diferenciar entre quema de biomasa y fósil. Con respecto a la quema de biomasa, esta relación no puede ser utilizada para dilucidar o identificar aportes de los distintos tipos de biomasa, vale decir entre quemas agrícolas, incendios forestales y/o combustión de leña. A pesar que existe una diferencia significativa en los datos de las relaciones OC/EC presentados en la Figura 58 entre incendios forestales, que es una combustión no controlada (OC/EC=14.5) y combustión de leña residencial, que es una combustión controlada (OC/EC= 4.1) estos datos deben ser utilizados con precaución. La mayor diferencia radica en la combustión de leña, ya que la relación OC/EC depende del tipo y tecnología del calefactor utilizado, la que influye en la eficiencia que tenga en la combustión. Además, el contenido de humedad del combustible puede hacer variar considerablemente la tasa de emisión OC/EC, y por lo tanto la aplicación de un factor de emisión puede llevar a resultados con incertidumbre alta. Esto se debe a que los procesos de pirólisis y evaporación durante la combustión presentan una gran variabilidad y alteran significativamente la relación OC/EC.

En la provincia de Cachapoal están prohibidas las quemas agrícolas entre el 1 de mayo y 31 de agosto (DS 100/90). Si esta restricción se cumple en un 100%, entonces la combustión de biomasa que ocurre en la región se debe en gran medida a la combustión de leña. Sin embargo no se disponen de estadísticas que avalen esta situación, y por lo tanto la diferenciación entre quema de leña y quema de biomasa queda fuera del alcance de este estudio, y se propone como lineamientos generales para futuros estudios.

En Rancagua se observaron eventos significativos de concentración alta de $MP_{2,5}$ durante el 6-8 de julio. En la Figura 59 se encuentra que la relación OC/EC presenta los valores más altos de la campaña, por lo que este evento debe estar muy influenciado por un incremento de las emisiones de combustión de biomasa. Otra observación importante que se desprende de la serie de tiempo, es que la relación OC/EC es prácticamente la misma para los tres sitios de monitoreo, por lo tanto las eventuales medidas de control de emisiones deben ser de extensión regional, y no solo a una localidad en particular. Esto es resultado del uso de la leña en toda la VI región, y también al hecho que el $MP_{2,5}$ tiene una extensión territorial importante. Esto también se ve reflejado en que la concentración y proporción de SO_4 en la región es similar en los tres sitios, por lo que inclusive puede ser un indicativo de contaminación a escala regional.

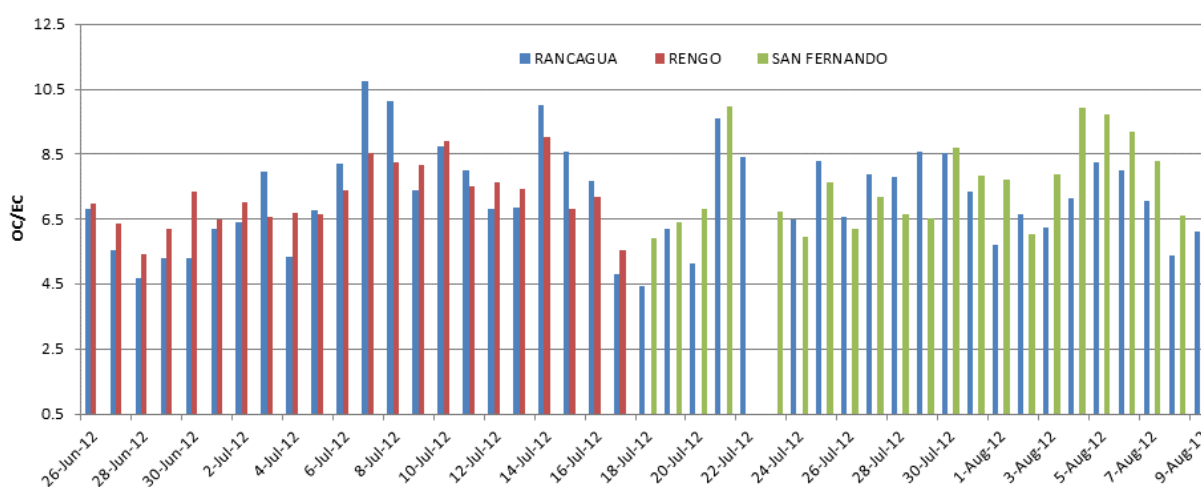


Figura 59: Variación temporal de la relación OC/EC

Un análisis cuantitativo del aporte de fuentes se entrega en la sección siguiente.

5.3 ANÁLISIS MULTIVARIANTES DE APORTES DE FUENTES

El análisis multivariante para separar aportes de fuentes se realiza aplicando dos análisis exploratorios: i) Análisis de Conglomerados (AC) y ii) Análisis de Componentes Principales (AP), con la finalidad de estimar el número de fuentes emisoras más importantes. Posteriormente, se aplica un tercer análisis de tipo factorial (AF) para reconstruir las fuentes emisoras a partir de los resultados químicos. Una descripción general sobre los procedimientos de aplicación de estas metodologías se entrega en el ANEXO IV.

5.3.1 ELEMENTOS CONSIDERADOS PARA LOS ANÁLISIS

El criterio habitual de selección de elementos para análisis multivariados es utilizar solo aquellos elementos que presenten un 80% o más del total de la serie de datos una razón incertidumbre/señal no superior a 0,2. De acuerdo a este criterio, los elementos a analizar son (criterio estándar):

Azufre (S), cloro (Cl), potasio (K), calcio (Ca), hierro (Fe), silicio (Si) y zinc (Zn).

En adición a los elementos anteriores se incluyen en los procesamiento estadístico la concentración de $MP_{2,5}$ determinadas gravimétricamente, y a diferencia del estudio previo Kavouras 2001, también incorporan los resultados de carbono orgánico (OC), carbono elemental (EC)¹¹, sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+)¹².

Así, las series individuales a analizar quedaron así conformadas por concentraciones de:

S, Cl, K, Ca, Fe, Si, Zn, $MP_{2,5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , OC, EC

Es posible incluir adicionalmente las concentraciones de otros elementos que no cumplen el criterio estándar. Con el fin de hacer comparables estos resultados con los del estudio previo (Kavouras, 2001), se efectuaron también análisis incluyendo aluminio (Al), plomo (Pb), bromo (Br), también se incluye en este análisis el Cu a pesar de su alta relación incertidumbre/concentración.

La introducción de estos tres elementos adicionales en AC y AP entregó resultados similares con aquellos en donde no se incluyeron (solamente siguiendo procedimientos estándar). Sin embargo para el caso del AF, el cálculo con la incorporación de Al, Pb y Br se volvió insoluble e inestable. Por lo anterior, los AF efectuados en este informe se basan exclusivamente en las series construidas siguiendo los criterios *standard*.

A continuación se discuten los resultados de los análisis efectuados con las 13 series de datos. Se comparan estos resultados con aquellos efectuados considerando además los 4 (ó 3) elementos extra, utilizados en el estudio previo en AC y CP.

5.3.2 RESULTADOS $MP_{2,5}$

5.3.2.1 Grupos según análisis de conglomerados

Los análisis de conglomerados presentan consistentemente grupos cercanos en un 80% o más (es decir, distancia de Pearson 0,2 o menos). En la Figura 60 se muestran los resultados para ambos análisis, el gráfico de la izquierda corresponde a la agrupación de las 13 series de

¹¹ OC y EC se mide en filtros de cuarzo, a diferencia de los filtros de teflón, en que el MP recolectado permite análisis elementales como XRF. Los análisis efectuados en filtros de cuarzo para EC y OC se basan en métodos térmicos.

¹² Estos iones se recolectan en un tercer tipo de filtros, denominados *filter pack* y su análisis se basa en cromatografía iónica.

datos conforme a los criterios *standard*. La estructura se mantiene si se agregan los 4 elementos adicionales ya mencionados (Al, Pb, Br y Cu), graficados al lado derecho.

Es clara la agrupación de elementos térreos (Fe, Al, Si y Ca) muy próximos. Estos elementos se han asociado con la resuspensión de polvo. En Rancagua, este grupo también se le adiciona cobre y plomo, que dan cuenta de posible contaminación del suelo. Es decir estos elementos indican que existe un impacto por resuspensión de polvo que está contaminado fuentes de Cu y Pb. Este grupo también se observa en Rengo (Figura 61) y San Fernando (Figura 62).

Otro grupo consta de los iones sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+). Además, el azufre encontrado en las partículas (S elemental) se aproxima estrechamente al sulfato, siendo ambas especies de la misma naturaleza, detectadas por distintos métodos¹³. Este grupo da cuenta de la parte secundaria del $\text{MP}_{2,5}$ (formada en la atmósfera), y dependiendo de los tiempos de residencia atmosféricos, este aporte debe ser de extensión regional de varios días. En la literatura se la ha caracterizado y descrito su formación a partir de precursores gaseosos. Este grupo se presenta en los tres lugares de la Región (Rancagua, Rengo y San Fernando, Figura 60, Figura 61 y Figura 62).

Un tercer grupo, que resulta el más característico de este estudio, es el conformado por OC, EC, potasio y $\text{MP}_{2,5}$ total, que resulta más afín con este grupo. Esta agrupación obedece a la combustión de biomasa y la unión del $\text{MP}_{2,5}$ en su totalidad sugiere preponderancia de esta fuente sobre el $\text{MP}_{2,5}$. Esto se discute más detalladamente en los resultados de los otros métodos multivariantes.

En Rancagua (Figura 60) y Rengo (Figura 61) el zinc está claramente presente en este grupo, mientras que en San Fernando (Figura 62), la cercanía de este grupo con el de elementos térreos sugiere una cierta asimilación.

El cloro tiende a separarse de las fuentes mencionadas y se reúne con diferentes elementos o especies. En Rancagua y San Fernando figura cerca del bromo, mientras que en Rengo, se aproxima al plomo. Se debe tomar con precaución el comportamiento de los elementos adicionales, en el lado derecho de las figuras. Se discuten más detalles en los resultados de los análisis efectuados con CP y AF.

¹³ Mientras el azufre detectado por XRF en las muestras de $\text{MP}_{2,5}$ consiste en los átomos de azufre alojados en las moléculas de sulfato (SO_4^{2-}), presente en el $\text{MP}_{2,5}$. El sulfato reportado en filter pack por otra parte, se detecta por cromatografía iónica y corresponde a la totalidad de las moléculas de (incluyendo átomos de azufre y oxígeno) en otros filtros, tomados en paralelo. El azufre y el sulfato se detectan además por distintos métodos.

Rancagua MP_{2.5} - jul 2012

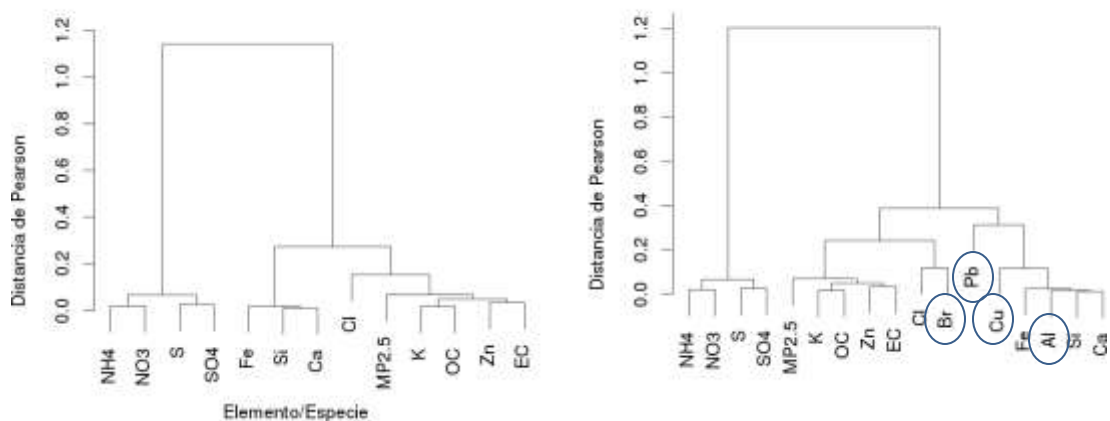


Figura 60. Conglomerados series de concentraciones de elementos, MP_{2.5} iones OC y EC en Rancagua.

Rengo MP_{2.5} - jul 2012

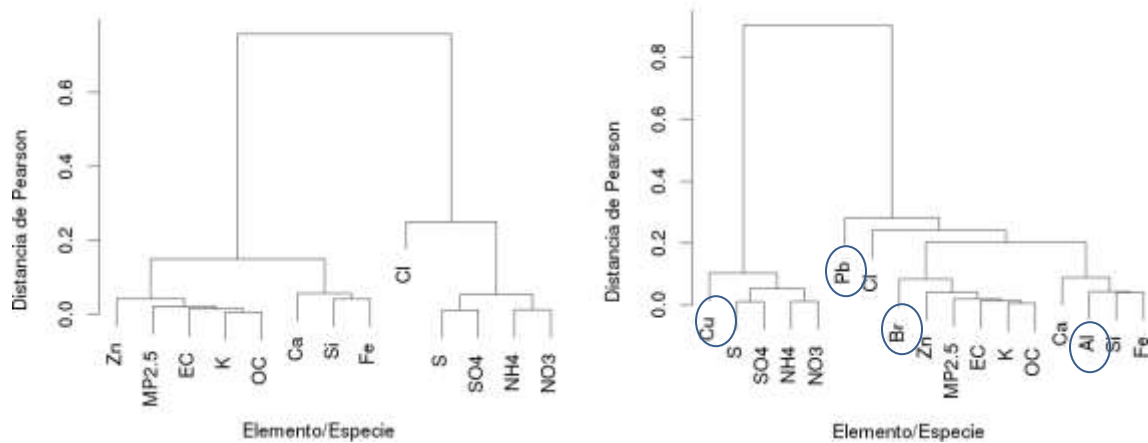


Figura 61: Conglomerados series de concentraciones de elementos, MP_{2.5} iones OC y EC en Rengo.

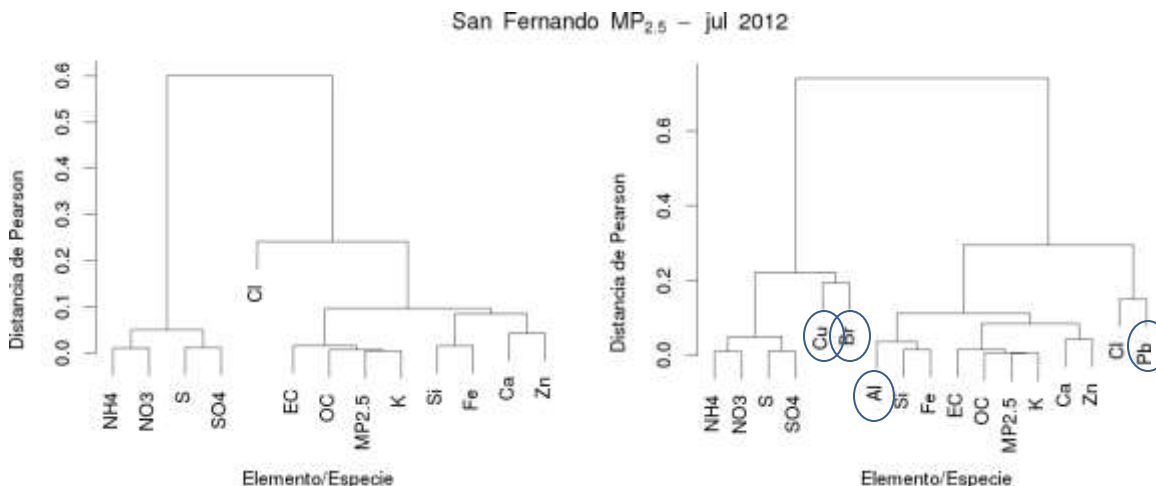


Figura 62: Conglomerados series de concentraciones de elementos, MP_{2,5} iones OC y EC en San Fernando.

5.3.2.2 Componentes principales

Los análisis de componentes principales se efectuaron separadamente sobre muestras de los tres lugares. En San Fernando no fue posible realizar el análisis incluyendo las series de datos de Al, Cu, Pb y Br, ya que el cálculo de componentes fue numéricamente insoluble.

En general la variabilidad total explicada se hace con menos componentes en los análisis basados en covarianzas (barras azules) que en aquellos que se basan en correlaciones (barras naranja), como normalmente ocurre al utilizar CP para aproximar aporte de fuentes¹⁴. En Rancagua (Figura 63) y San Fernando (Figura 65) el primer componente reúne siempre más del 90% de la variabilidad total al basarse en correlaciones. En Rengo (Figura 64) son necesarios dos factores para capturar un 90 de la variabilidad en la magnitud original (concentraciones en nanogramos por metro cúbico ng/m³).

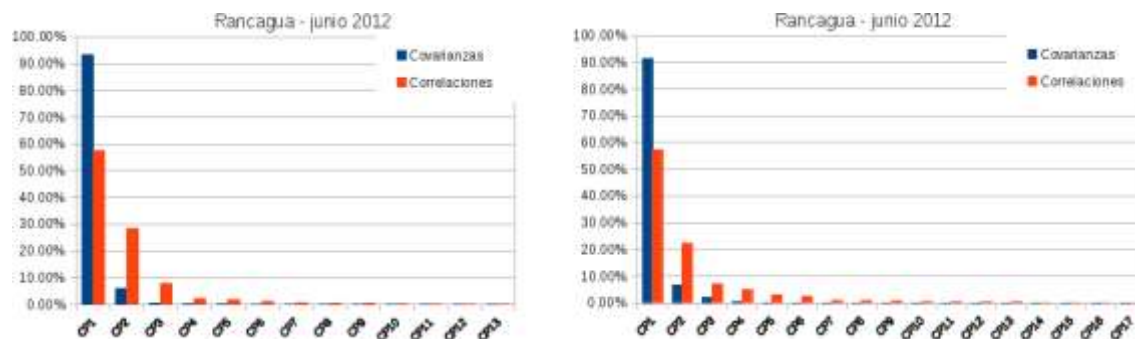


Figura 63: Screeplots de análisis basados en covarianzas y en correlaciones, efectuados en Rancagua.

¹⁴ Detalles sobre el análisis de componentes principales (AC) en base a covarianzas o a correlaciones se entrega en el ANEXO IV.

Esta reducción de dimensionalidad significa que en Rancagua y San Fernando (de acuerdo a las muestras), un 90% de la variación de las concentraciones se debe a una fuente¹⁵, mientras que en Rengo esto se explica por dos fuentes predominantes, una con un 67,6% y otra con un 30,5% de la variabilidad. Cabe mencionar que estas proporciones de variabilidad cambian respectivamente a 73% y 21,7% en los primeros componentes, considerando los elementos extra (Al, Cu, Pb y Br). Una mayor estabilidad de los resultados se alcanza cuando crece el tamaño de muestra, que se consigue extendiendo el período de monitoreo a por lo menos una serie anual.

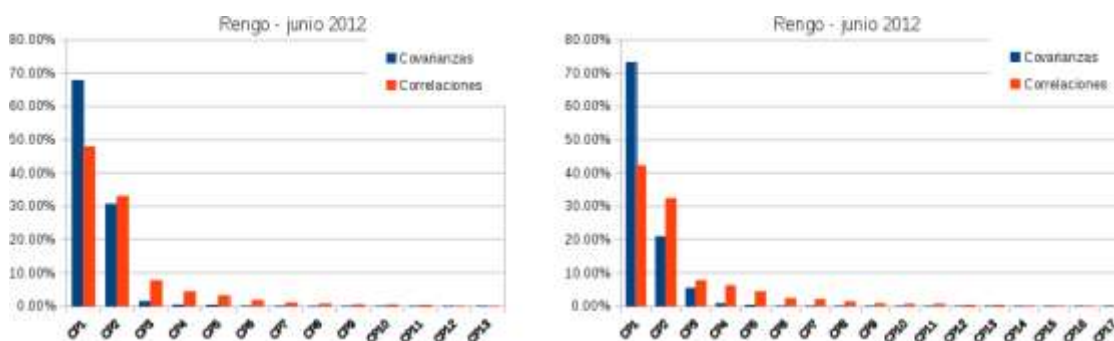


Figura 64: Screeplots de análisis basados en covarianzas y en correlaciones, efectuados en Rengo.



Figura 65: Screeplots de análisis basados en covarianzas y en correlaciones, efectuados en San Fernando.

Los análisis basados en correlaciones, donde se compensan las diferencias de escala (y la variabilidad se mide en forma adimensional) revelan que en fuentes de menor peso reside parte de la variabilidad que no es explicada por la fuente asociada a la mayor parte de la concentración (y por lo tanto masa)¹⁶.

En Rancagua (Figura 63, barras color naranja) los primeros factores reúnen el 57,5%, 28,4% y 7,8% respectivamente y 57,1%, 22,3% y 7% al incluir los 4 elementos adicionales. En

¹⁵ Fuente o grupo de fuentes relacionadas.

¹⁶ Así ocurre con la concentración *másica*, utilizada normalmente para el MP_{2,5}. En la fracción gruesa, esto se ve acentuado.

San Fernando (Figura 65) la situación es similar, reuniendo sus primeros componentes el 68,1%, 19,2% y 6,5% de la variabilidad.

Considerando compensación de escalas (CP basado en correlaciones) en Rengo (Figura 64) la situación es más equilibrada, especialmente entre las dos fuentes principales: 47,8%, 33% y 7,6% y 42,1%, 32,3% y 7,6%.

De acuerdo a lo arrojado por estos análisis, parece aconsejable efectuar ajustes con 3 factores en los AF, para explicar las tres primeras fuentes. Sin embargo se efectuaron también ajustes con 4 factores para explorar cómo se separan las fuentes en modelos con más factores, como se discute a continuación.

5.3.2.3 Aporte de fuentes observado según AF

Los análisis factoriales con 3 y 4 factores, siempre fue posible basándose en los elementos seleccionados bajo criterios *standard*. La muestra ampliada con Al, Pb, Br y Cu no permitió efectuar los análisis con 3 factores, al ser numéricamente insolubles. Los modelos con 4 factores resultaron distorsionados por los elementos con alta incertidumbre. Sin embargo los perfiles de los grupos resultantes resultaron coherentes como se aprecia al comparar la Figura 66 y Figura 69, Figura 67 y Figura 70, Figura 68 y Figura 71.

5.3.2.3.1 Perfiles ajustes con 3 factores

El Grupo 1 reúne altas cargas en cloro, potasio, carbono elemental y carbono orgánico, presencia importante de zinc, además de la mayor parte del total del MP_{2,5}. Los elementos y especies son característicos de la combustión de biomasa, como se ha descrito ampliamente en la literatura. La alta carga del MP_{2,5} total indica que la fuente caracterizada por este grupo representa la mayor parte del material particulado en Rancagua. Esto también ocurre en Rengo (Figura 67) y en San Fernando (Figura 68).

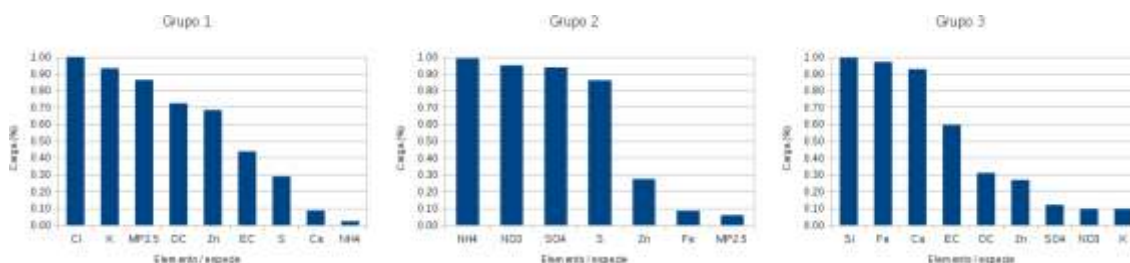


Figura 66 Perfiles del AF efectuado sobre los datos de Rancagua con 3 factores.

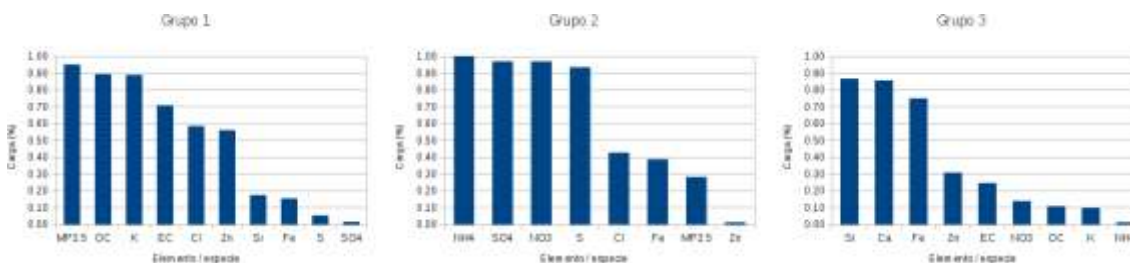


Figura 67 Perfiles del AF efectuado sobre los datos de Rengo con 3 factores.

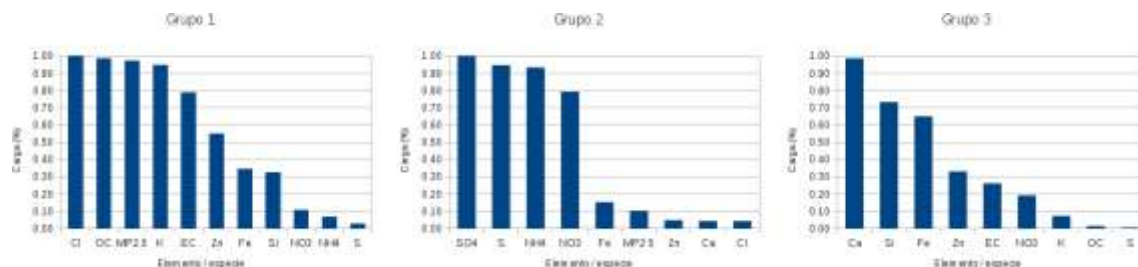


Figura 68: Perfiles del AF efectuado sobre los datos de San Fernando con 3 factores, basándose en muestra según criterios standard.

El Grupo 2 se caracteriza por una alta presencia de nitrato, amonio y azufre, en alta correspondencia con el sulfato, por las razones ya explicadas. Englobando todas las posibles fuentes asociadas a este grupo, se puede hablar de $MP_{2,5}$ secundario. Sus precursores gaseosos provienen de fuentes de SO_2 y de NO_x . Entre ellas cuenta el tráfico, como fuente importante de NO_x , e industrias, donde las dimensiones de la fundición Caletones son de relevancia respecto a SO_2 . Existen otros elementos presentes en el perfil de este factor, que también pueden estar asociados a la fundición (particularmente el Cu), mientras que otros menores se pueden relacionar con utilización de lubricantes (hierro, zinc y plomo).

El Grupo 3 se compone fundamentalmente de elementos característicos de la corteza terrestre (silicio, aluminio, hierro y calcio), y por lo tanto atribuibles a resuspensión de polvo, con algunos grados de contaminación. Dicha resuspensión puede tener lugar por distintos mecanismos, incluyendo viento y tráfico vehicular.

5.3.2.3.2 Perfiles arrojados por los AF con 4 factores

Los modelos con 4 factores proporcionan perfiles coincidentes con los AF de 3 factores. En Rancagua (Figura 69), Rengo (Figura 70) y San Fernando (Figura 71) se aprecia un Grupo 1 muy similar al Grupo 1 ya descrito en los modelos de 3 factores, correspondiente a combustión de biomasa, como se discute más arriba.

En segundo término, el suelo contaminado, caracterizado por elementos térreos (Si, Fe, Ca, Al), y presencia en menor medida de otros elementos como Zn o Pb, conforma el Grupo 2, coincidente con el Grupo 3 del modelo de 3 factores.

El Grupo 2 de los análisis con 3 factores (sección anterior), se descompone al ajustar con 4 factores, en los Grupos 3 y 4, recayendo la mayor parte de su perfil sobre el Grupo 3, mientras que el Grupo 4 difiere en los tres lugares. En Rancagua se caracteriza por la presencia de sulfatos y, en menor grado, de algunos metales, mientras que en Rengo predominan en este último grupo cloro, nitrato y amonio. En San Fernando (Figura 71) los elementos que aportan al Grupo 4 son el zinc y azufre.

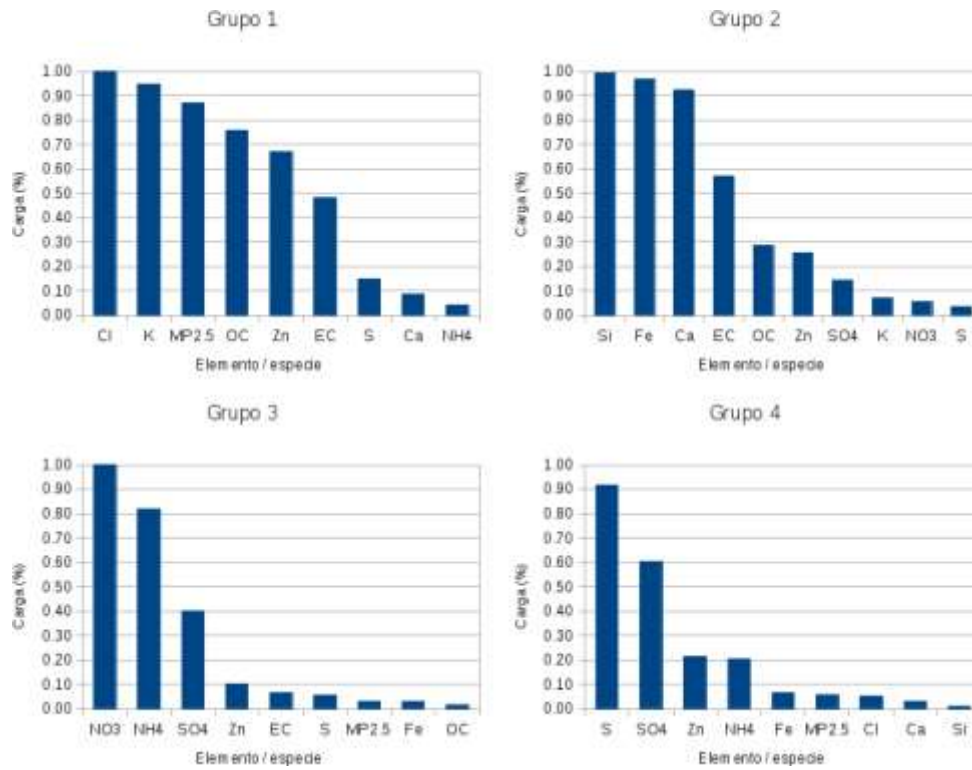


Figura 69: Perfiles del AF efectuado sobre los datos de Rancagua con 4 factores.

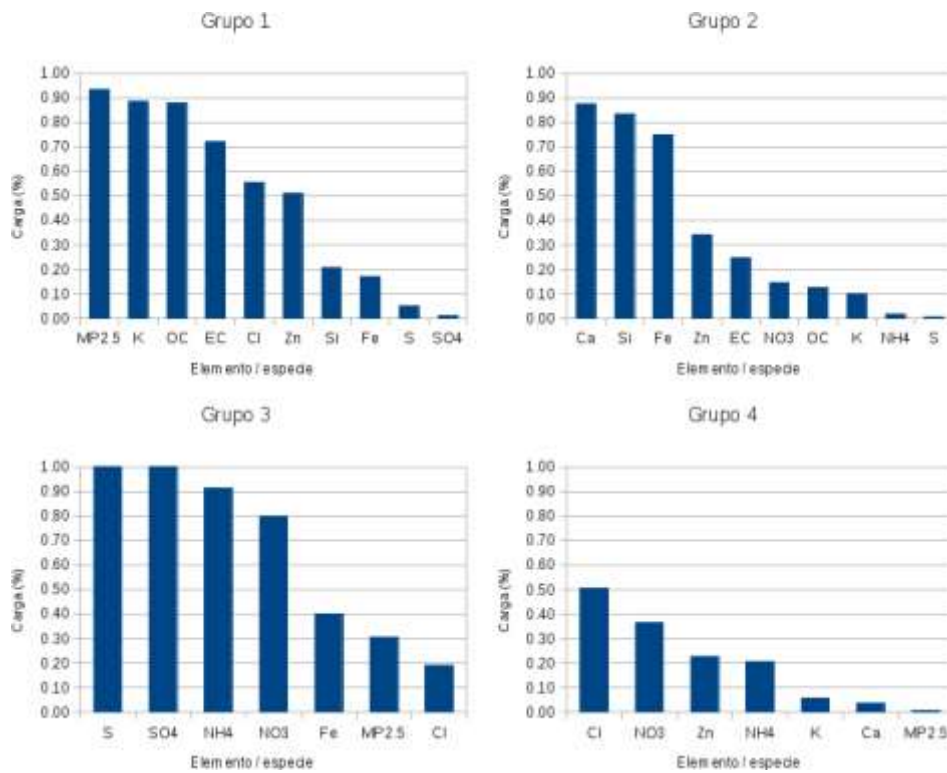


Figura 70: Perfiles del AF efectuado sobre los datos de Rengo con 4 factores.

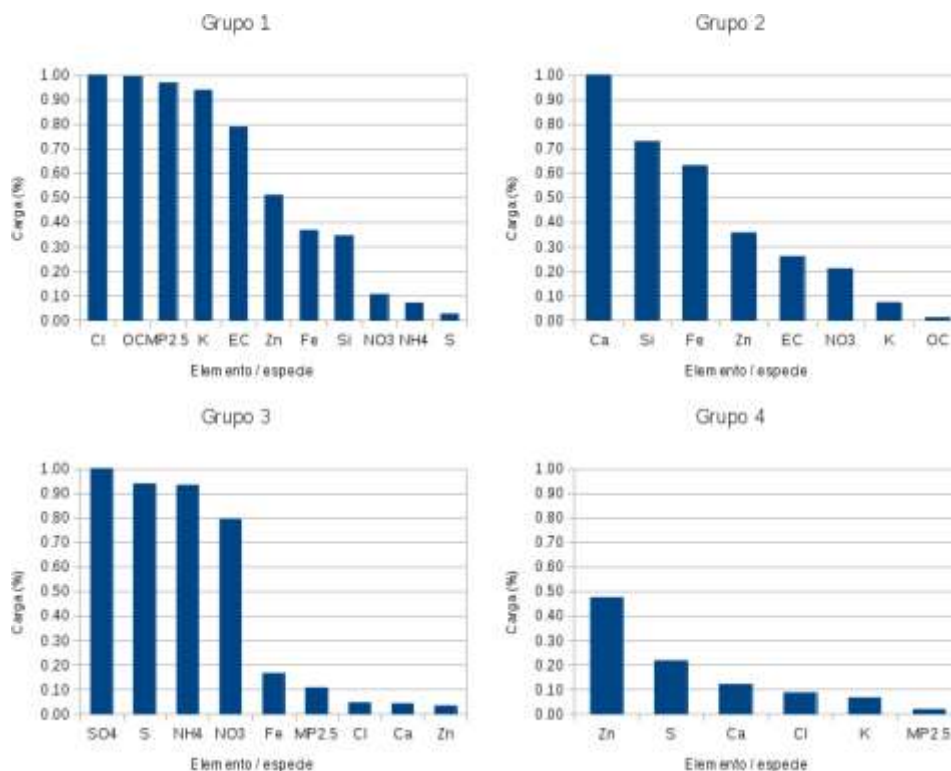


Figura 71: Perfiles del AF efectuado sobre los datos de San Fernando con 4 factores.

5.3.2.3.3 Series de tiempo

Los perfiles observados en Rancagua (Figura 72) reflejan la situación de la región, como se puede comprobar al comparar con los aportes relativos de cada grupo sobre el total en Rengo (Figura 73) y San Fernando (Figura 74).

Los gráficos de la parte superior de la figura muestran el claro predominio del Grupo 1, asociado a combustión de biomasa, reuniendo casi un 54% de la masa de los elementos y especies consideradas. Además de presentar un perfil similar el Grupo 1, independientemente de si el AF se hace con 3 ó 4 factores, las series de tiempo también resultan notablemente similares.

En los gráficos de la parte inferior (Figura 71, Figura 72, Figura 73), se excluye el Grupo 1 para comparar los grupos restantes, de menor aporte en términos absoluto, entre sí.

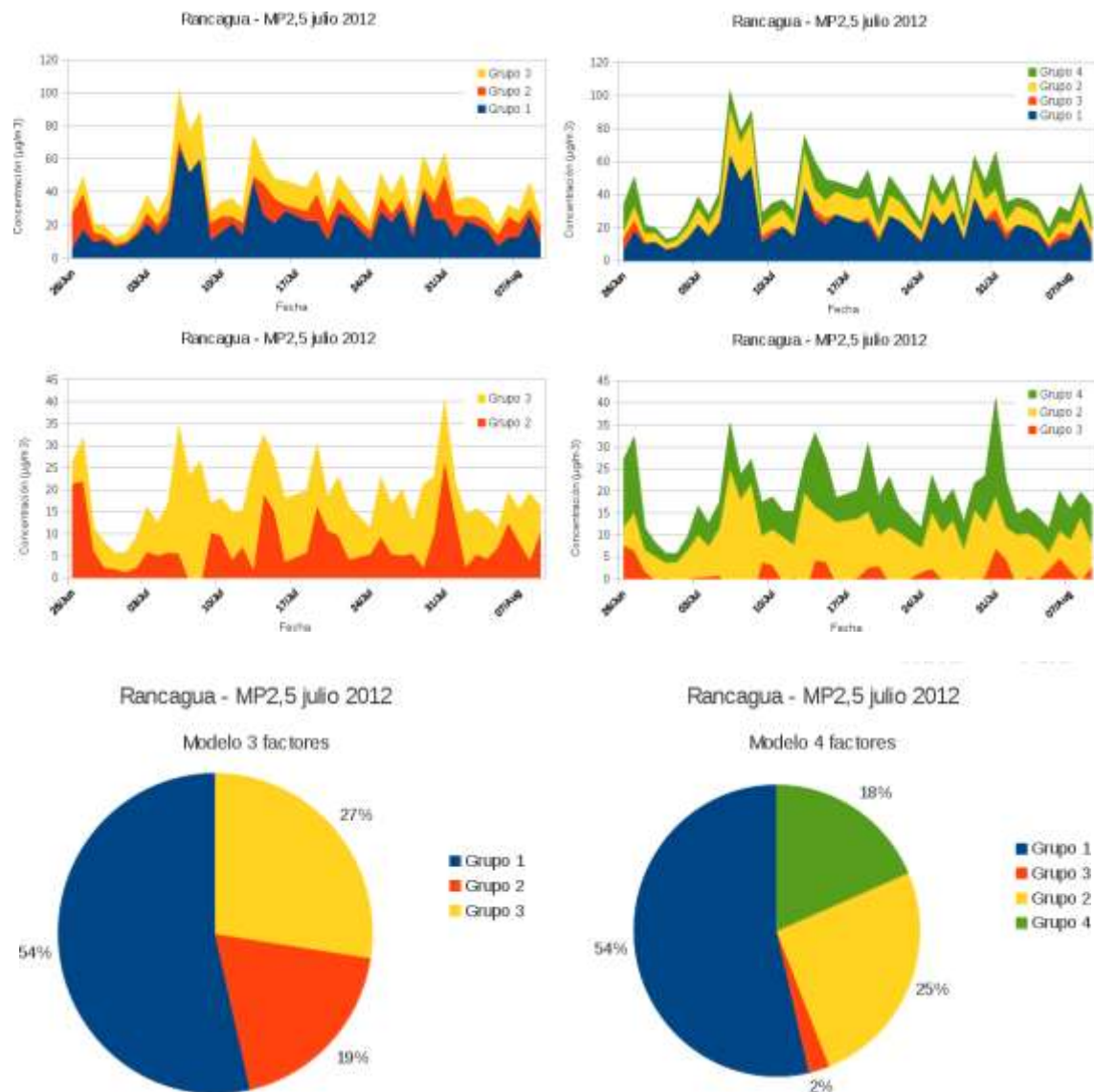


Figura 72: Series de tiempo modelos factoriales con 3 (izquierda) y con 4 factores (derecha), muestras de Rancagua.

El suelo contaminado se ha asociado al Grupo 3 en el análisis de AF de 3 Factores (lado izquierdo) y al Grupo 2 en el AF de 4 factores (lado derecho). Tanto su perfil de elementos y especies como las variaciones en el tiempo resultan semejantes en ambos modelos (color amarillo). En el primer caso (izquierda), reúne cerca de un 27% y en el segundo (derecha), alrededor de un 25% de la masa de los elementos y especies considerados.

Finalmente, la fuente descrita como secundaria en el AF con 3 factores (Grupo 2 a la izquierda, 19% de la masa total considerada), se descompone en el Grupo 3 (2,4%) y Grupo 4 (18,5%) en los análisis con 4 factores (a la derecha). Por lo tanto el MP_{2,5} secundario atribuible presente en la zona atribuible a este factor explica aproximadamente un 20% de la variabilidad observada en Rancagua.

En Rengo (Figura 73) y San Fernando (Figura 74) la situación es similar y la correspondencia entre los modelos con 3 (lado izquierdo) y con 4 factores (lado derecho) es significativamente mayor. En ambos lugares el aporte relativo del Grupo 1 (combustión de biomasa) es cercano al 66%. Esta diferencia con el 54% observado en Rancagua se explica por un mayor predominio de fuentes locales en estos dos sitios. En Rancagua se encuentra un menor peso *relativo*, (porcentaje respecto a otros grupos), pero una contribución *mayor* en términos absolutos, donde fluctúa alrededor de $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y llega a superar los $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 72, serie azul). En Rengo y San Fernando no supera los $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Así, el aporte de fondo más representativo para la región (Rancagua, Rengo y San Fernando) corresponde a la combustión de biomasa alcanzando en términos relativos al 66% del $\text{MP}_{2.5}$. Siendo Rancagua la más afectada por el uso de biocombustible (biomasa).

El aporte del polvo resuspendido (Grupo 3 en el modelo con 3 factores, Grupo 2 en el modelo con 4 factores) ronda el 22%, algo inferior al observado en Rancagua (27%). Esto probablemente tenga relación con mayor resuspensión debida al mayor tráfico vehicular.

Con relación al aporte de componentes secundarios, se encuentra que mientras en Rancagua corresponde a cerca de un 20%, en Rengo y San Fernando, reúne alrededor de un 11%.

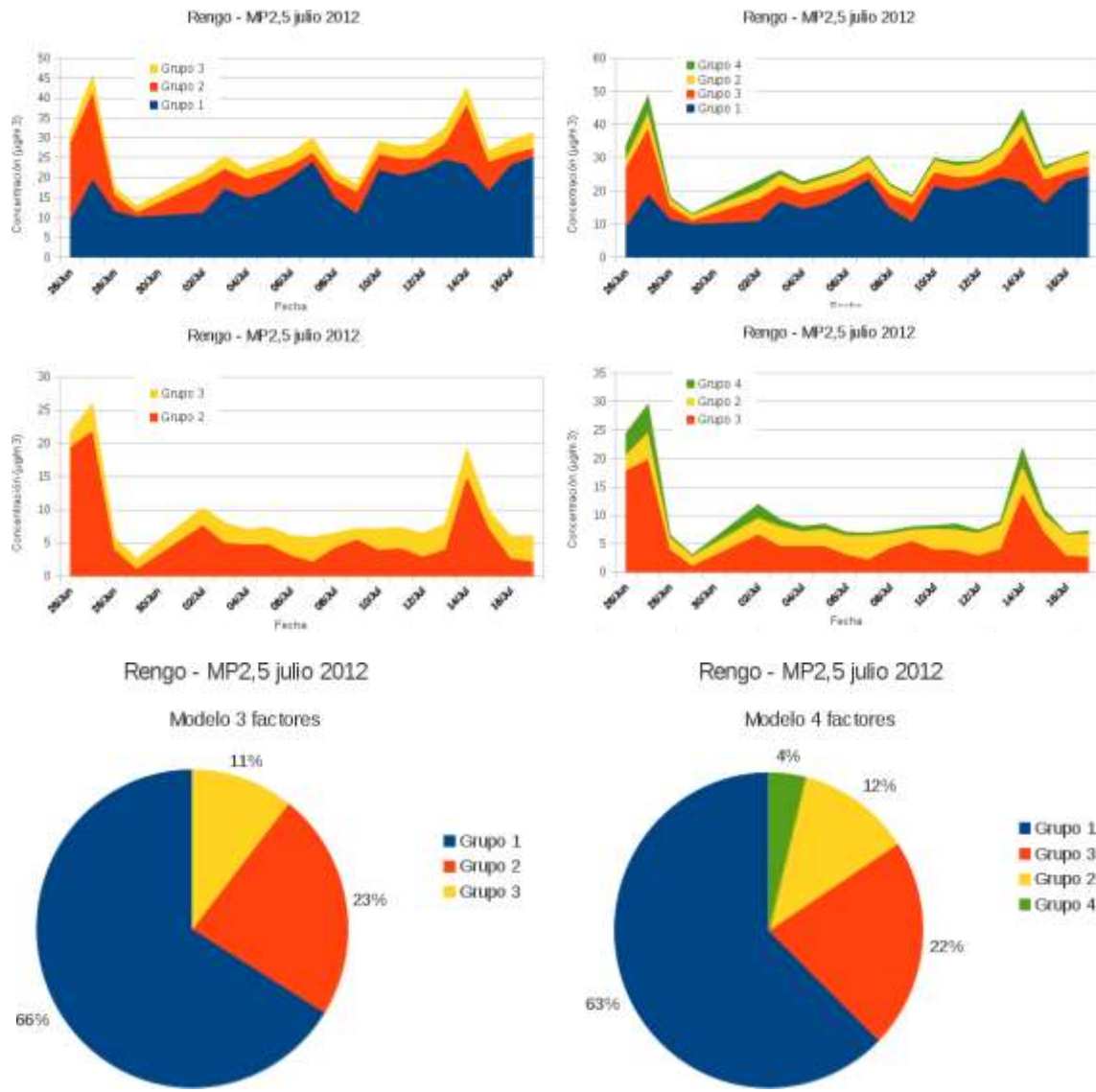


Figura 73: Series de tiempo modelos factoriales con 3 (izquierda) y con 4 factores (derecha), muestras de Rengo.

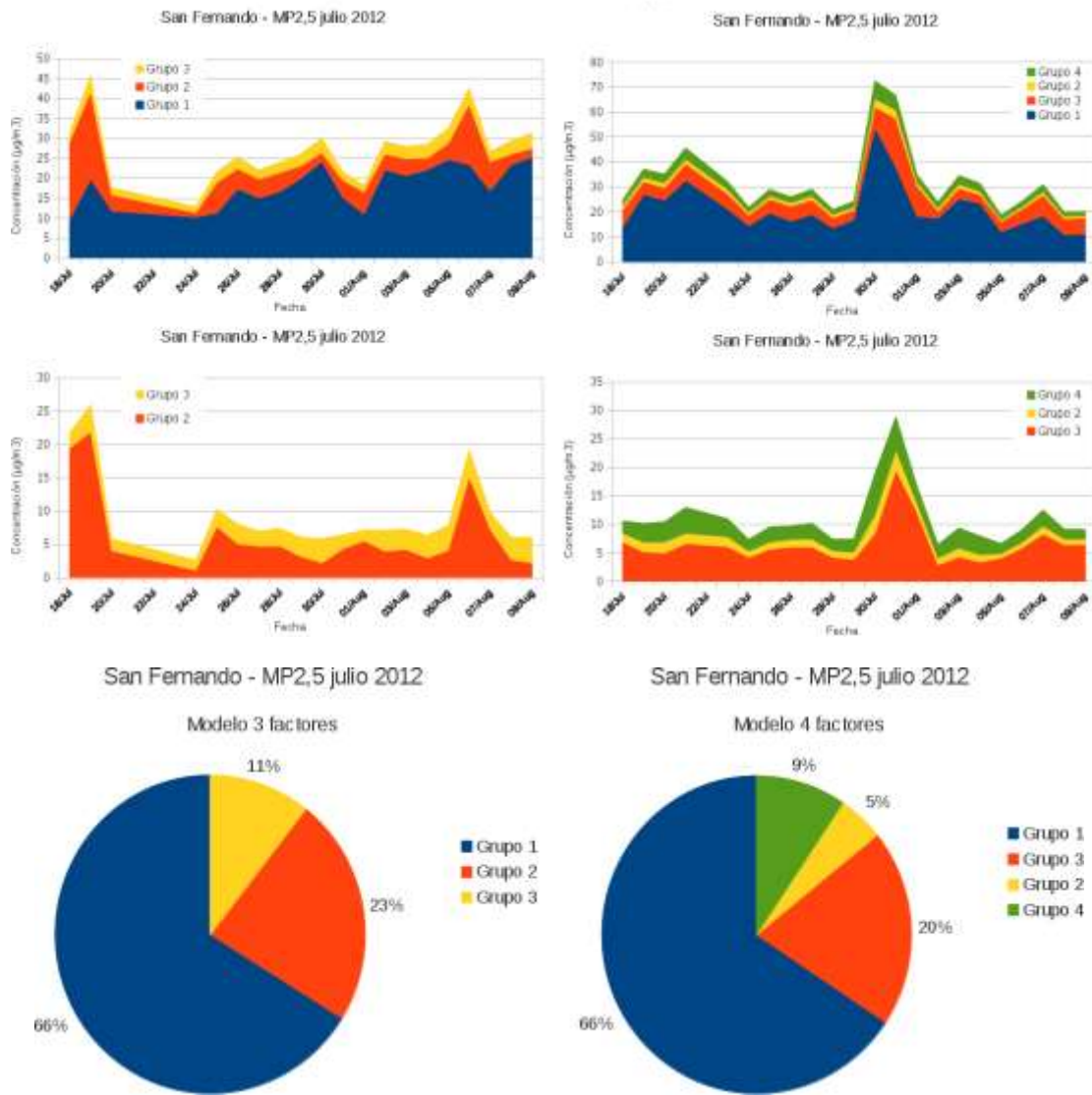


Figura 74: Series de tiempo modelos factoriales basados en criterios standard, con 3 (izquierda) y con 4 factores (derecha), muestras de San Fernando.

5.3.3 RESULTADOS MP₁₀

Los análisis sobre el MP₁₀ complementan lo revelado en la fracción fina. Esto se debe a que la fracción gruesa (partículas con diámetro aerodinámico entre 2,5 y 10 micrones) contiene menos de la mitad de la masa del MP₁₀. Utilizando los mismos criterios de selección descritos para los elementos en el MP_{2,5}, se seleccionaron los siguientes elementos para el MP₁₀:

Silicio (Si), Azufre (S), Cloro (Cl), Potasio (K), Calcio (Ca), Hierro (Fe), Aluminio (Al), Zinc (Zn) y Titanio (Ti).

A ellos se puede agregar, para incluir elementos del estudio previo: Vanadio (V), Manganeso (Mn), Bromo (Br), Arsénico (As).

5.3.3.1 Conglomerados

A semejanza de lo observado en el MP_{2,5}, el MP₁₀ en Rancagua presenta básicamente las mismas agrupaciones, aunque más cercanas. Así el grupo de elementos térreos (Al, Ca, Fe, Si...), el conformado por iones secundarios (SO₄, NO₃...) y el de elementos y especies propios de la combustión de biomasa (K, EC, OC...) presentan distancias intra-grupo inferiores a 0.1 (Figura 75). Por otra parte, el grupo de secundarios aparece muy cercano al de elementos térreos.

En Rengo (Figura 76) y San Fernando (Figura 77) los grupos obtenidos en MP₁₀ asemejan más a los respectivos grupos que se conforman con el MP_{2,5}. Esto está en concordancia con el hecho de que más de la mitad del MP₁₀ observado en este estudio corresponde a fracción fina (MP_{2,5}).

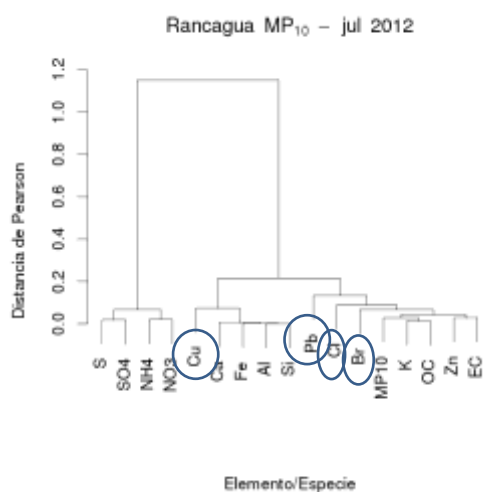


Figura 75: Conglomerados series de concentraciones de elementos, MP₁₀ iones OC y EC en Rancagua.

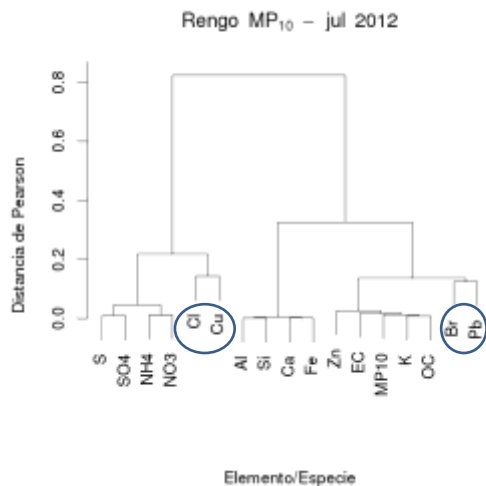


Figura 76: Conglomerados series de concentraciones de elementos, MP₁₀ iones OC y EC en Rengo.

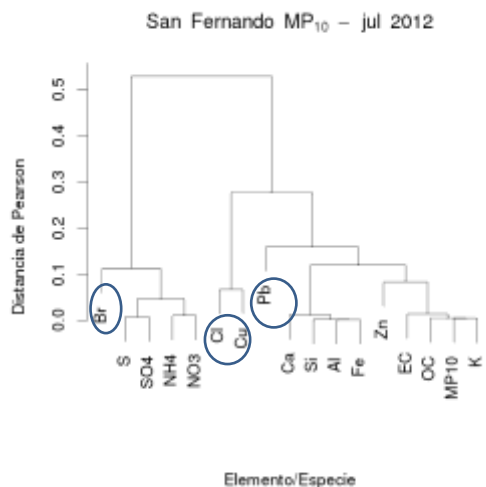


Figura 77: Conglomerados series de concentraciones de elementos, MP₁₀ iones OC y EC en San Fernando.

5.3.3.2 Análisis factorial

Los perfiles elementales, para los modelos con 3 y 4 factores, resultaron análogos a los del MP_{2,5}. En general, los resultados con los elementos sujetos a criterios estándar, de no indicarse lo contrario, fueron los que proporcionaron mayor verosimilitud. Los elementos que incluían baja relación señal/incertidumbre y que se incluyeron al modelo de 4 factores incorporaron mayor inestabilidad a los resultados.

Los perfiles elementales del MP₁₀ se muestran en las Figura 78– Figura 80. Como en caso del MP_{2,5}, se obtienen tres grupos, con cargas muy similares para aproximadamente los

mismos elementos. A su vez, estos corresponden a los grupos obtenidos en los conglomerados. Otro tanto ocurre con los modelos de 4 factores. Se discuten a continuación las series de tiempo.

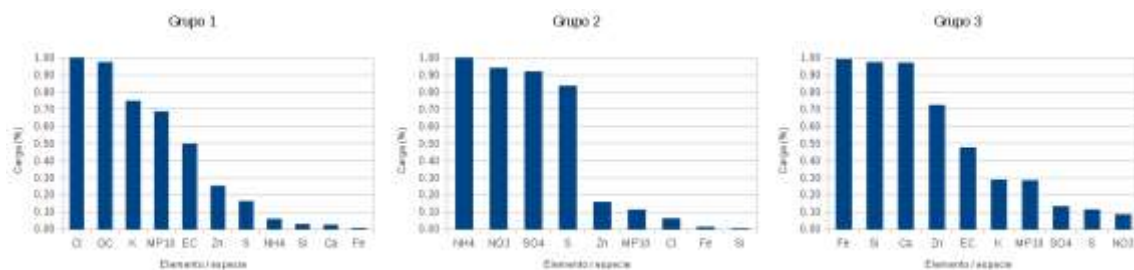


Figura 78: Cargas de los elementos y especies sobre los factores obtenidos para Rancagua (MP₁₀).

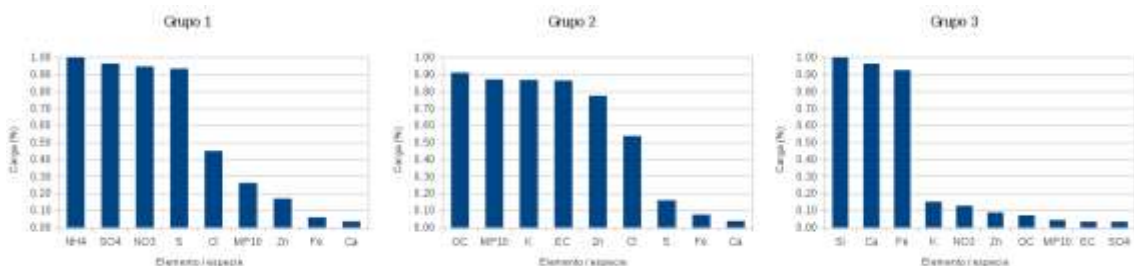


Figura 79 Cargas de los elementos y especies sobre los factores obtenidos para Rengo (MP₁₀).

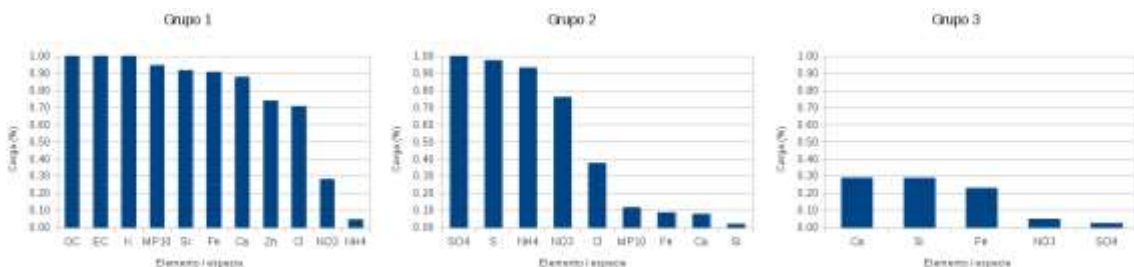


Figura 80: Cargas de los elementos y especies sobre los factores obtenidos para San Fernando (MP₁₀).

En Rancagua las series de tiempo resultan notablemente similares entre el MP_{2,5} y el MP₁₀, siendo el lugar donde la mayor parte del MP₁₀ corresponde a fracción fina. En el modelo con 4 factores, resulta alrededor del doble de contribución del Grupo 2 (corteza terrestre). Ocurre similarmente con el Grupo 4, que reúne Sulfatos y un aporte de zinc.

En Rengo y San Fernando resultan aportes relativos algo mayores del Grupo 1, asociado a combustión de biomasa.

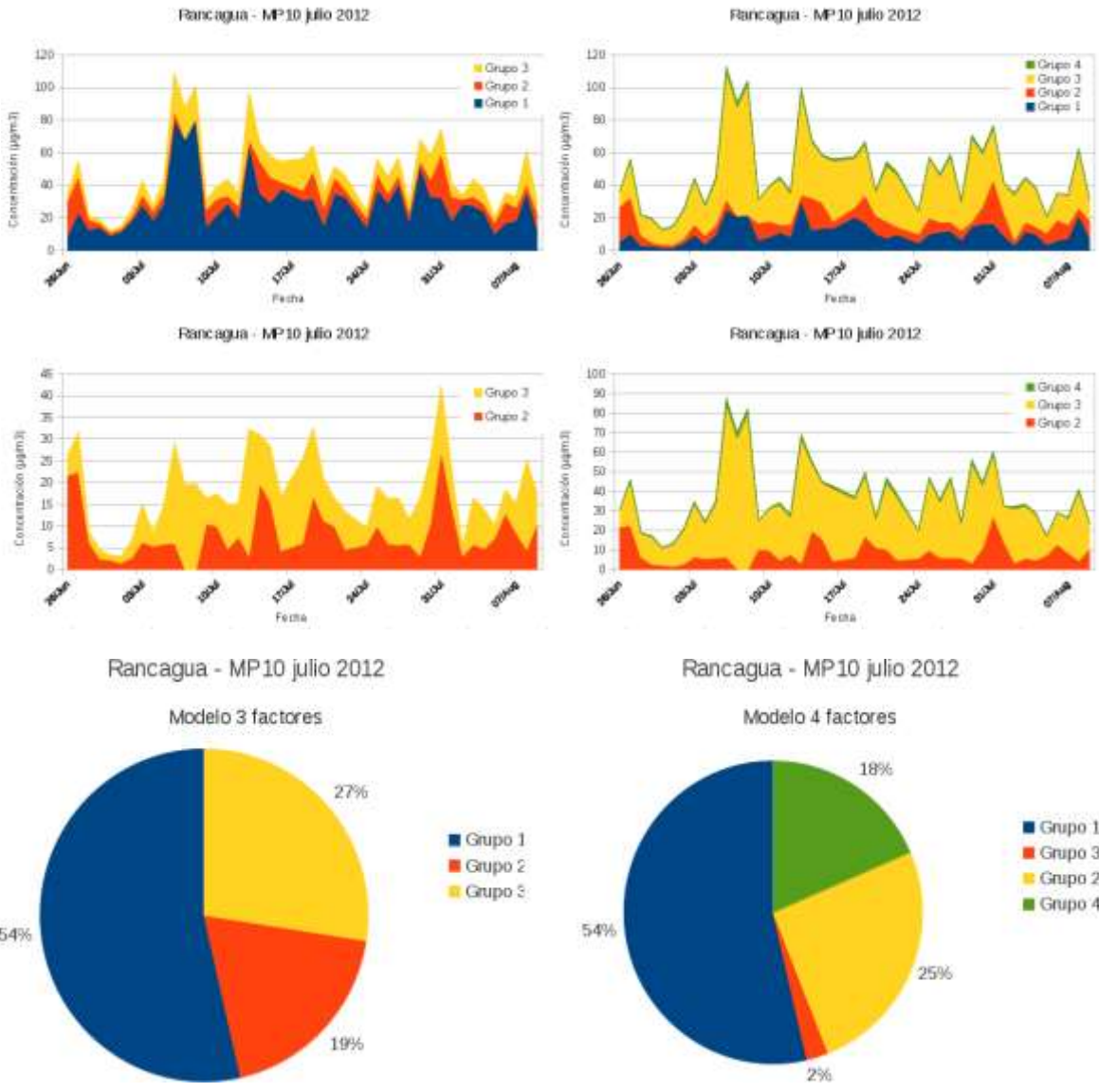


Figura 81: Series de tiempo factores obtenidos para Rancagua (MP₁₀). Modelos con 3 factores (izquierda) y 4 factores (derecha).

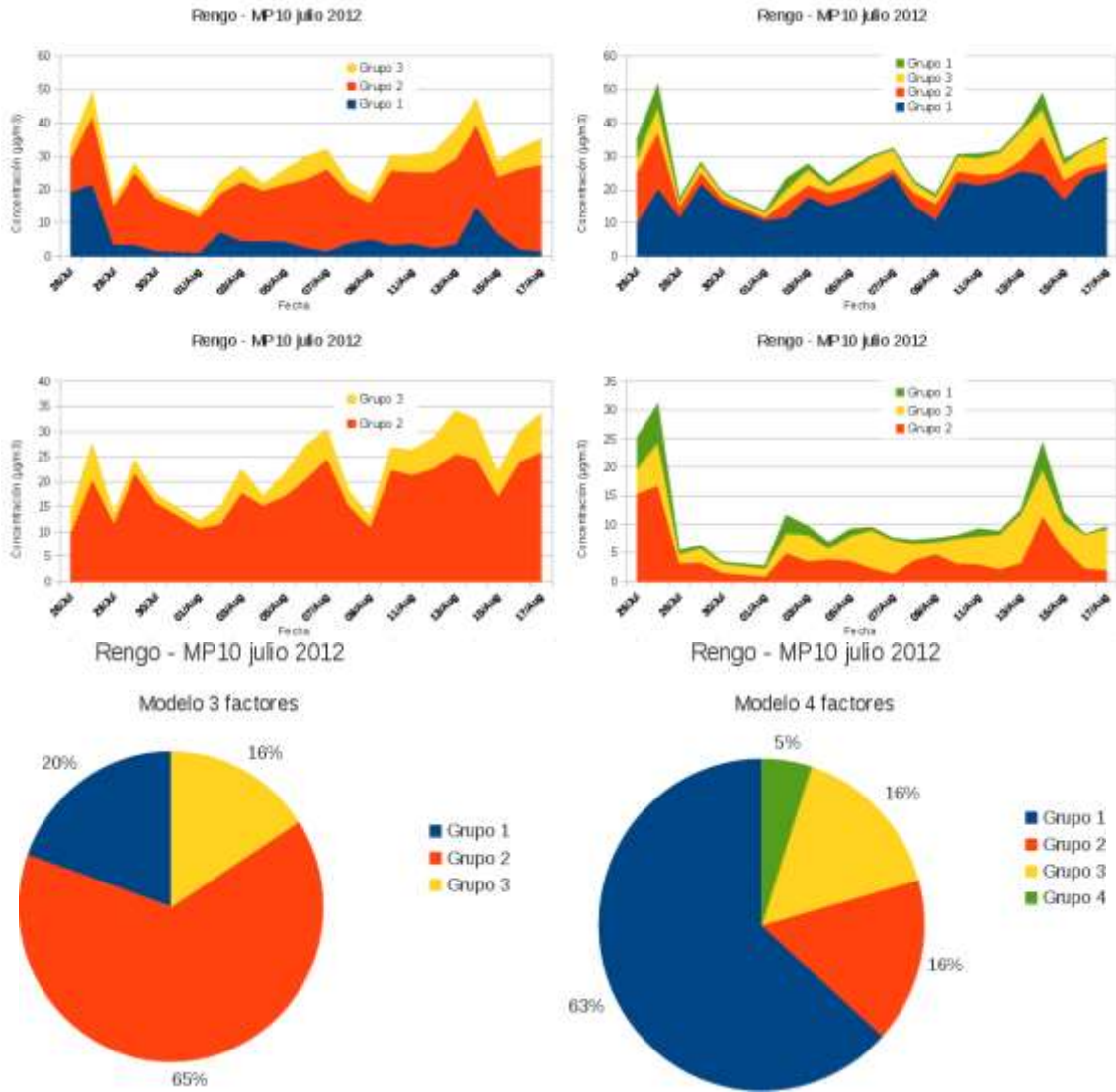


Figura 82: Series de tiempo factores obtenidos para Rengo (MP₁₀). Modelos con 3 factores (izquierda) y 4 factores (derecha).

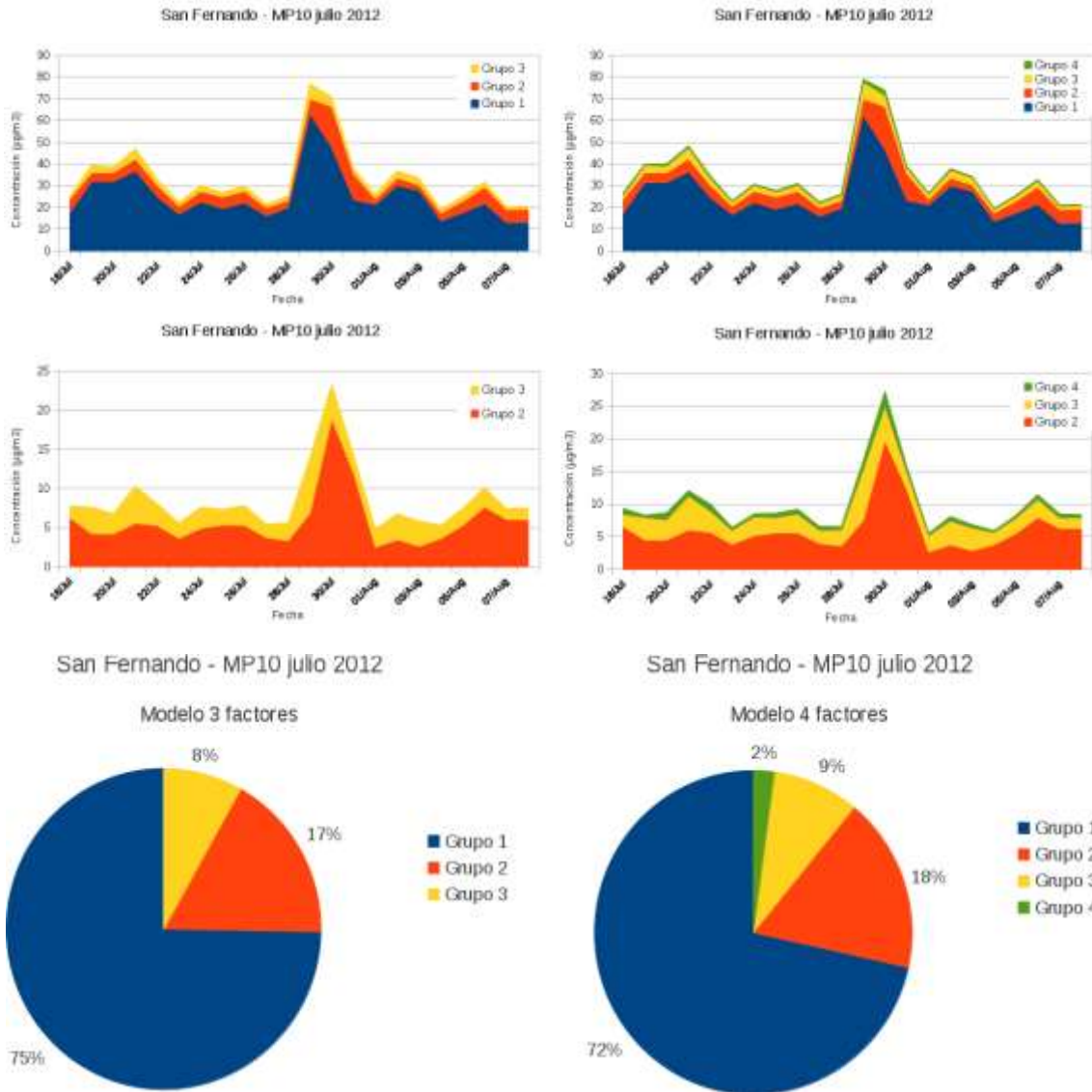


Figura 83: Series de tiempo factores obtenidos para San Fernando (MP₁₀). Modelos con 3 factores (izquierda) y 4 factores (derecha).

5.4 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN DE SO₂ EN LA VI REGIÓN

Los tubos pasivos son muestreadores que permiten determinar la concentración de gases atmosféricos para un período de exposición determinado. Por lo general una semana de exposición es suficiente en atmósferas urbanas. La disposición de muestreadores permite determinar la distribución espacial de la concentración de dicho gas, y además permite la identificación de fuentes emisoras importantes que usualmente no son consideradas.

Para el presente estudio se construyó una red de tubos pasivos de SO₂, con la finalidad de identificar si es posible observar algún impacto de las emisiones de la Fundición Caletones en el valle de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins. El período de exposición de cada muestreador corresponde a una semana (7 días), y se indica en la Tabla 22.

El diseño de la malla consideró comportamiento meteorológico general observado en la estación Sewell y modelaciones previas realizadas. En general en Sewell se observan dos componentes importantes de vientos i) vientos que se dirigen hacia el valle de menores velocidades durante la tarde y noche, y ii) vientos que se dirigen hacia la cordillera de mayores velocidades durante el día.

Para observar un gradiente claro asociado a las emisiones de SO₂ de Caletones es óptimo concentrar la mayor cantidad de muestreadores pasivos en torno a ella, sin embargo, no fue posible acceder a territorios mineros y los puntos más cercanos a ella se encuentran en los alrededores de Coya.

Así, la disposición definitiva de muestreadores pasivos se entrega en la Figura 84. En los puntos de monitoreo con filtros se concentraron 3 tubos pasivos.

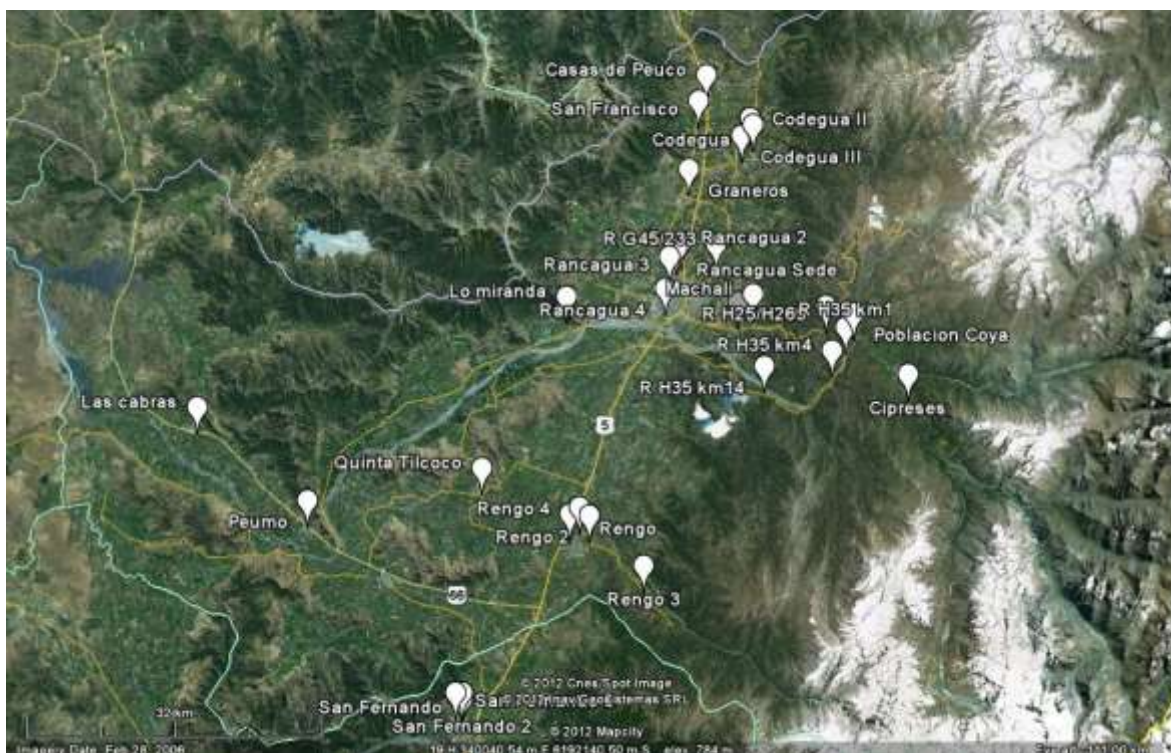


Figura 84: Distribución de tubos pasivos campaña de invierno 2012, Rancagua.

Los resultados de muestreadores pasivos se expresan como isolíneas de concentración de SO_2 y es mostrado en la Figura 85. Los resultados tabulados de cada muestreador se entregan en la Tabla 22. Para facilitar un poco la lectura de estos resultados se presenta la Tabla 21, en donde se han promediado los muestreadores por sector diferenciándolos entre Cordillera, Machalí, Sector Norte, Rancagua Centro, Rengo y San Fernando. La concentración de SO_2 aumenta a medida que se avanza hacia el oriente de Rancagua (hacia la cordillera). En los sectores de San Fernando y Rengo se obtienen resultados más bajos debido a que se encuentran a mayor distancia de Caletones.

A partir de estos resultados es posible indicar que las emisiones de SO_2 preferentemente se desplazan por el sector sur, y en menor grado por el sector norte, probablemente influenciados por el Río Cachapoal. Ya en el sector de Rancagua como tal, no se observa una diferencia radical en las concentraciones promedios.

Tabla 21: Promedios de concentración de SO₂ por sector. La exposición de los muestreadores fue de 7 días.

Sector Norte	PROMEDIO (µg/m ³)	N	MIN (µg/m ³)	MAX (µg/m ³)
Cordillera	20.75	6	5.33	78.16
Machalí	3.41	2	2.61	4.21
Sector Norte	1.60	6	1.14	2.00
Rancagua Centro	1.39	5	1.11	1.65
Rengo	<0.9	7	<0.7	<1.4
San Fernando	<0.7	3	<0.7	<0.7

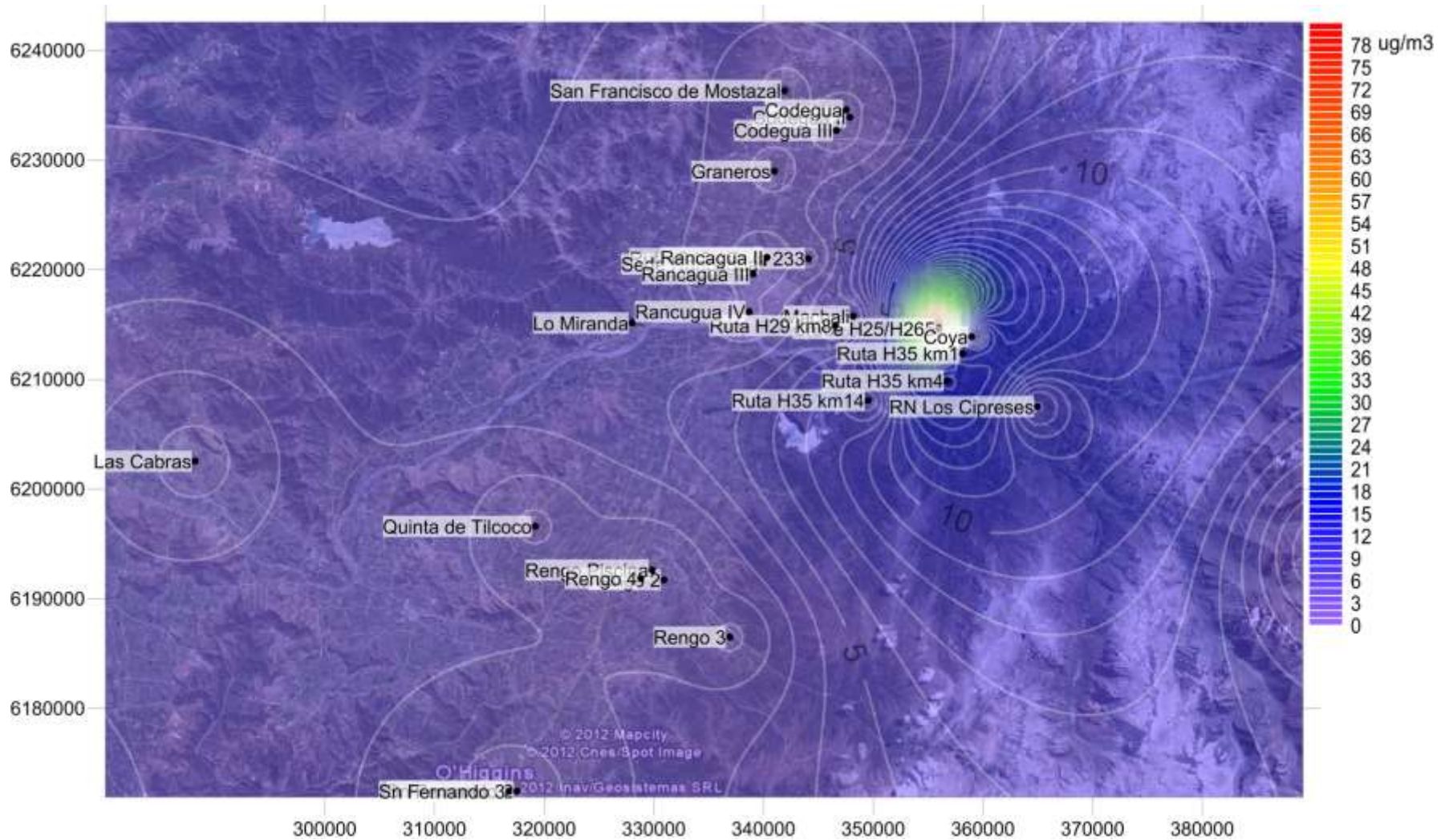


Figura 85: Isolíneas de concentración de SO₂ para resultados de muestreadores, Invierno 2012.

Tabla 22: Resultados de muestreadores pasivos campaña invierno 2012. *b indica que el resultado se encuentra bajo el límite de cuantificación.

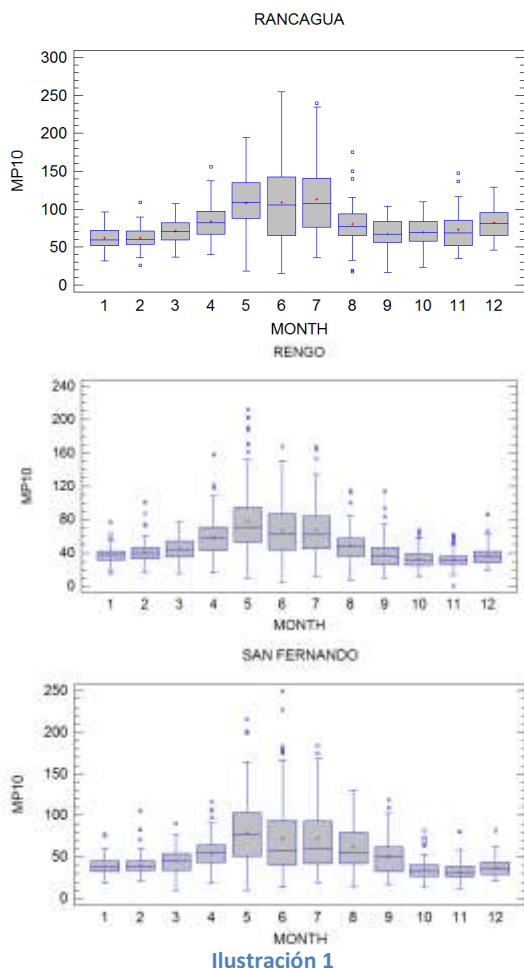
Estación	Inicio	Fin	Xutm(m.)	Yutm(m.)	SO ₂ µg/m ³ STP	*	SECTOR
Cruce H25/H265	24-Jul	31-Jul	355961.2	6214625	78.2		Cordillera
Ruta H35 km4	24-Jul	31-Jul	356724.8	6209892	14.5		Cordillera
Ruta H35 km1	24-Jul	31-Jul	358145.7	6212378	12.8		Cordillera
Coya	24-Jul	31-Jul	358967.5	6213900	6.9		Cordillera
RN Los Cipreses	24-Jul	31-Jul	364972.7	6207518	6.8		Cordillera
Ruta H35 km14	24-Jul	31-Jul	349512	6208084	5.3		Cordillera
Machali	25-Jul	31-Jul	348159.7	6215765	4.2		Machalí
Lo Miranda	25-Jul	1-Aug	328017.6	6215141	3.5		Rancagua Poniente
Ruta H29 km8	24-Jul	31-Jul	346534.9	6214907	2.6		Machalí
Codegua II	24-Jul	31-Jul	347841.3	6233909	2.0		Sector Norte
Casas de Peuco	24-Jul	31-Jul	344566.7	6128220	1.9		Sector Norte
Codegua	24-Jul	31-Jul	347522.6	6234582	1.8		Sector Norte
Rancagua IV	24-Jul	31-Jul	338677.7	6216193	1.7		Rancagua Centro
Ruta G45 / Ruta 233	25-Jul	31-Jul	344077.8	6221029	1.6		Rancagua Centro
San Francisco de Mostazal	24-Jul	31-Jul	341899.8	6236338	1.6		Sector Norte
Rengo 2	25-Jul	31-Jul	330925	6191742	1.4		Rengo
Sede Rancagua	24-Jul	31-Jul	339838.3	6220525	1.3		Rancagua Centro
Graneros	24-Jul	31-Jul	340971.4	6228989	1.3		Sector Norte
Rancagua III	24-Jul	31-Jul	339054.4	6219620	1.3		Rancagua Centro
Codegua III	24-Jul	31-Jul	346629.2	6232719	1.1		Sector Norte
Rengo Piscina	25-Jul	1-Aug	329836.2	6192616	1.1		Rengo
Rancagua II	24-Jul	31-Jul	340309.9	6221120	1.1		Rancagua Centro
Rengo 4	25-Jul	31-Jul	328802.7	6191857	1.0		Rengo
Quinta de Tilcoco	25-Jul	1-Aug	319182.1	6196607	0.8		Rengo
Rengo 3	25-Jul	31-Jul	336891.5	6186517	<0.8	b	Rengo
Sn Fernando colegio	25-Jul	1-Aug	317504.8	6171751	<0.7	b	San Fernando
Sn Fernando 2	25-Jul	1-Aug	317509.5	6172473	<0.7	b	San Fernando
Sn Fernando 3	25-Jul	1-Aug	316770.4	6172458	<0.7	b	San Fernando
Peumo	25-Jul	1-Aug	392238.7	6194286	<0.7	b	Rengo
Las Cabras	25-Jul	1-Aug	288166.9	6202551	<0.7	b	Rengo

6 TRIPTICO DE DIFUSIÓN

Estudio Especiación de Material Particulado para Rancagua, Rengo y San Fernando

Antecedentes

Las concentraciones de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en Rancagua presentan un incremento significativo durante el período otoño-invierno, producto que las condiciones de ventilación empeoran significativamente. Además se le suma el aumento de las emisiones producto de la combustión de leña residencial.



La zona central del valle de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins incorpora 17 comunas, y fue

declarada como Zona Saturada por Material Particulado Respirable (MP_{10}) en base al D.S. N° 7/2009 del MINSEGPRES.



Ilustración 2

Kavouras et al, 2001 encontró en 1999 que el 47,3% del $MP_{2,5}$ se debe a quema de biomasa (leña y quemas agrícolas), Caletones presentó una responsabilidad de 26% en $MP_{2,5}$. Otras industrias de hierro y acero locales, se les atribuyó una participación 8%. El tráfico vehicular se encontró un aporte de 18,7% para $MP_{2,5}$. El polvo de suelo resuspendido aporta con un 32%.

Este Estudio nace de la necesidad de proveer con información científico-técnica para la redacción del Plan de Descontaminación Atmosférica del Valle Central de la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, el que a su vez viene a dictar medidas para la recuperación de la calidad del aire por MP_{10} .

Objetivo del Estudio

Realizar un monitoreo y caracterización fisicoquímica del MP, aerosoles

inorgánicos y orgánicos en la Región del Libertador Bernardo O'Higgins, con el fin de identificar la responsabilidad relativa en las concentraciones de MP₁₀ y MP_{2,5} de las fuentes que la producen, para apoyar el seguimiento de la evolución de la calidad del aire por material particulado y generar antecedentes técnicos.

Campaña de monitoreo

Una campaña de monitoreo se llevó a cabo entre el 26 de junio y 10 de agosto del 2012. Muestras diarias de MP_{2,5} y MP₁₀ se tomaron colectadas en tres estaciones de monitoreo: Rancagua, San Fernando y Rengo. Análisis de elementos, Carbono Orgánico, Carbono elemental y aerosoles inorgánicos se analizaron. Se determinó la distribución espacial de concentración de SO₂ con métodos pasivos.

Resultados y Conclusiones

Hay un gradiente de MP₁₀ Rancagua>Rengo>San Fernando. Para MP_{2,5} Rancagua>Rengo=San Fernando. Lo que indica una situación homogénea para este contaminante para toda la Región.

La fracción fina MP_{2,5} es la predominante en el MP.

La distribución de la composición química es semejante entre los tres sitios, con un claro predominio de la fracción orgánica en el MP_{2,5}

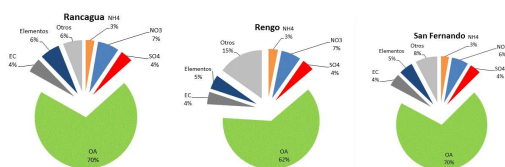


Ilustración 3

Las fuentes de MP_{2,5}, por orden de importancia resultan ser: combustión de biomasa (66%), aerosoles secundarios (11-20%) y resuspensión de polvo contaminado (22%-27%). Mientras Rengo y San Fernando coinciden aproximadamente en sus perfiles, Rancagua se observa más saturada. Los resultados de MP₁₀ son similares debido a que el MP_{2,5} pesa mucho sobre el MP₁₀

Recomendaciones

Realizar de una auditoría externa a la red de monitoreo pública. Este tipo de actividad debe ser en forma periódica, de al menos una vez al año.

Se necesita enfocar las acciones del Plan de Descontaminación en el control de los precursores de MP (NO_x, SO₂, O₃, VOC).

Generar herramientas que den seguimiento a las medidas que la autoridad implemente en el Plan de la Región.

Elaboración de nuevos estudios relacionados con el uso de la biomasa como combustible en la Región para diferenciar entre quemas agrícolas y combustión de leña.

Recambio de calefactores a leña antiguos por nuevos con control de emisiones.

Uso de residuos biogénicos para la generación de pellet.

Uso de leña certificada.

Ejecución de un estudio que dilucide los beneficios sociales y económicos asociados de reducción de MP_{2,5} en la VI Región.

7 CONCLUSIONES

Producto de la falta de control y aseguramiento de la calidad de la información (QA/QC) generada por las estaciones de monitoreo se constata una pérdida importante de las mediciones realizadas.

Ha sido imposible para CMMCh la corrección de datos anómalos, ya que no se dispone información de las calibraciones efectuadas en las estaciones. Situación similar se observa en la información meteorológica disponible.

Los informes previos disponibles que fueron puestos a disposición de CMMCh no fueron de mayor utilidad, debido a la falta de QA/QC de las mediciones existentes en la Región.

La concentración de MP indica un comportamiento similar a los que entregan los instrumentos continuos instalados en las estaciones de la autoridad. Sin embargo diferencias significativas se encuentran entre el método gravimétrico referencial versus el método continuo a niveles altos y bajos de concentración.

En la VI Región se observa un gradiente de MP_{10} Rancagua>Rengo>San Fernando. Para $MP_{2,5}$ Rancagua>Rengo=San Fernando, lo que indica una situación homogénea para este contaminante para toda la Región.

En base al monitoreo histórico se desprende que durante los últimos años Rancagua experimenta un aumento en el nivel de saturación para MP_{10} . Al mismo tiempo, se encuentra una condición de saturación significativamente mayor para $MP_{2,5}$.

Se encuentra que la fracción fina $MP_{2,5}$ es la predominante en los tres sitios de monitoreo, siendo los valores de los cocientes $MP_{2,5}/MP_{10}$ de 0.7, 0.8 y 0.9 para Rancagua, San Fernando y Rengo respectivamente. Por lo tanto es fundamental los contenidos del Plan de Descontaminación en medidas hacia el control del $MP_{2,5}$ (precursores de óxidos de azufre, Ozono, óxidos de nitrógeno, y Compuestos Orgánicos Volátiles).

Dada su ubicación y alrededores, la estación Rengo puede ser catalogada como background rural. Este background rural indica un estado de latencia para MP_{10} .

San Fernando se encuentra en el límite de la Saturación para la norma anual. La superación está cerca del 5%. Solo el percentil 98 del año 2012 presentó nivel de saturación. También se observa una tendencia hacia el aumento de concentraciones promedios diarias.

Se encuentra que la distribución de la composición química es semejante entre los tres sitios, con un claro predominio de la fracción orgánica en el $MP_{2,5}$ (62% en Rengo y 70% en San Fernando y Rancagua). Todas las demás fracciones presentan una similitud alta, con esto es EC (4%), NH_4 (3%), NO_3 (7%), SO_4 (4%), y elementos (5-6%).

La quema de biomasa juega un rol fundamental tanto en el background regional como en días de episodios. Estos episodios son generados por condiciones meteorológicas conocidas, y por lo tanto la autoridad debe estar en condiciones de poder informar a la población para evitar situaciones de episodios por contaminación atmosférica.

No es posible diferenciar entre quemas agrícolas y leña. Sin embargo a partir de los resultados generados en este estudio se puede diseñar nuevos estudios para la diferenciación entre estas dos fuentes.

Las fuentes de $MP_{2,5}$, por orden de importancia resultan ser: combustión de biomasa (66%), aerosoles secundarios (11-20%) y resuspensión de polvo contaminado (22%-27%). Mientras Rengo y San Fernando coinciden aproximadamente en sus perfiles, Rancagua se observa más saturada. Los resultados de MP_{10} son similares debido a que el $MP_{2,5}$ pesa mucho sobre el MP_{10} .

El impacto que ejerce Caletones en la formación de MP secundario es homogéneo en toda la Región debido al comportamiento de la meteorología de la zona. Los resultados de tubos pasivos indican que la concentración de SO_2 aumenta en dirección hacia la cordillera.

8 RECOMENDACIONES

Nuevos estudios relacionados con el uso de la biomasa como combustible en la Región deben ser abordados con la finalidad de diferenciar entre los tipos e impactos de las fuentes emisoras. Entre estos estudios se mencionan las siguientes lineamientos: i) campañas estacionales de monitoreo de trazadores específicos para diferentes tipos de biomasa (hardwood, softwood, coníferas, pastizales); ii) encuestas para elucidar el tipo de combustible utilizado para calefacción en los hogares de la Región iii) Análisis de las fiscalizaciones (cumplimiento/no cumplimiento) de quemas agrícolas en la Región durante el período donde rige la prohibición de esta actividad.

La experiencia internacional indica que el recambio de calefactores a leña antiguos por nuevos con tecnología de control de emisiones conduce a beneficios en la salud^{17,18,19}. El programa más extenso de cambio de estufas ocurrió en los Estados Unidos²⁰ donde se cambiaron en total 1.100 estufas viejas a leña en Libby, Montana por calefactores certificados EPA. Estos calefactores certificados emitieron aproximadamente 85% menos humo, e hicieron que hogares con una concentración intradomiciliaria elevada de PM_{2.5} bajaran a un nivel por debajo de las normas de exposición diaria de la EPA (NAAQS) de 35 µg/m³. Los componentes del humo posterior a la intervención fueron diferentes de aquellos de las estufas viejas, más notablemente por tener altas emisiones de ácidos de resina. Ese cambio en su composición se cree, es el resultado de una eficiente combustión de la leña.

El uso de residuos biogénicos (utilizados en las quemas agrícolas principalmente) para la generación de pellet ha sido propuesto como una alternativa a control de las emisiones de estas fuentes. La modificación de estos residuos para generación de pellets incluye procesos mecánicos, físicos, químicos y biológicos.

Finalmente cabe mencionar el uso de leña certificada mejora considerablemente la reducción de emisiones desde los calefactores. Uno de los requisitos más importantes de la leña certificada es el contenido de humedad. En la norma Chilena Oficial 2965/2005 se define como leña seca aquella que tiene un máximo de 25% de humedad. El Sistema Nacional de Certificación de Leña (SNCL) entrega información adicional sobre los

¹⁷Von Schirnding Y, Bruce N, Smith K, Ballard-Tremeer G, Ezzati M, Lvovsky K. Addressing the Impact of Household Energy and Indoor Air Pollution on the Health of the Poor: Implications for Policy Actions and Intervention Measures. World Health Organization [Internet]. 2002.

¹⁸ Smith-Sivertsen T, Díaz E, Pope D, Lie RT, Díaz A, McCracken J, Bakke P, Arana B, Smith KR, and Bruce N. Effect of Reducing Indoor Air Pollution on Women's Respiratory Symptoms and Lung Function: The RESPIRE Randomized Trial, Guatemala. American Journal of Epidemiology [Internet]. 2008.

¹⁹Naeher LP, Leaderer BP, Smith KR. Particulate Matter and Carbon Monoxide in Highland Guatemala: Indoor and Outdoor Levels from Traditional and Improved Wood Stoves and Gas Stoves. Indoor Air [Internet]. 2000.

²⁰ Ward T, Noonan C. Results of a residential indoor PM_{2.5} sampling program before and after a wood stove changeout. Indoor Air [Internet]. 2008.

requisitos para que la leña esté certificada. Entre otros aspectos importantes, también se menciona el adecuado almacenamiento de leña, tiempo empleado en el secado y tamaño del dimensionado.

Se recomienda la ejecución de un estudio que dilucide los beneficios sociales y económicos asociados de reducción de $MP_{2,5}$ en la VI Región, considerando las medidas que aquí se recomiendan.

La autoridad a cargo de las mediciones de la red pública debe poner atención en el control de la representatividad de las mediciones y debe exigir a empresas consultoras que certifiquen la calidad de información previa a ponerlas a disposición pública. Se recomienda revisar los datos históricos de la Región. A su vez, se recomienda la realización de una auditoría externa a la red de monitoreo pública. Este tipo de actividad debe ser en forma periódica, de al menos una vez al año. La información que genera Rancagua Histórico puede ser modelada por las mediciones en Rancagua Sede (o viceversa). La separación de ambas estaciones (3 kms aproximadamente). Esto significa que el nivel de exposición de la población hacia la concentración de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en ambos sitios puede ser evaluado con solo una de las estaciones antes mencionada. Debido a esto se recomienda trasladar el monitoreo de MP hacia otro sitio de interés para la autoridad y capturar alguna fuente específica (industrial, transporte, quemas agrícolas, etc). Queda fuera del alcance de este estudio si es necesario también el monitoreo de gases en ambos sitios, y se recomienda también su evaluación. La idea que se propone es que la VI, en el largo plazo, disponga de una red de monitoreo adecuada que permita dar registro en el tiempo de variaciones importantes de las principales fuentes emisoras de la región.

Dada la entrada en vigencia de la norma de $MP_{2,5}$, se necesita enfocar la atención no solo en el monitoreo de su concentración, sino también de sus precursores (NO_x , SO_2 , O_3 , VOC). Producto de lo anterior se debe reestablecer el monitoreo de gases. Se recomienda incorporar monitoreo de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en filtros en forma permanente. Almacenarlos y realizar análisis integrado (un determinado número de filtros) de éstos en forma programada (se propone una vez al año). Esta acción permitirá dar seguimiento a las medidas que la autoridad implemente en el Plan de la Región.

9 ANEXO I: DESCRIPCIÓN DEL EQUIPAMIENTO UTILIZADO.

9.1 FILTER PACK

Esta técnica de monitoreo permite la identificación de aerosoles inorgánicos (nitrato, sulfato, amonio) y gases precursores (dióxido de azufre, ácido nítrico y amoníaco) simultáneamente. Es la metodología recomendado en EMEP²¹, en donde se utilizan filtros impregnados alcalinos para la colección de MP y su análisis por cromatografía iónica (Ferm, 1979).

Mediciones de filterpack entrega ventajas sobre algunos métodos continuos de medida. Por ejemplo la detección de SO₂ mediante monitores continuos usualmente se hace por fluorescencia UV, sin embargo estos equipos requieren frecuentes calibraciones y mantenciones y también manejo por profesionales expertos. Esto es más difícil aún si los instrumentos se encuentran en áreas remotas. Además la sensibilidad del monitor no es tan buena como la que entregan los métodos manuales (éstos se pueden modificar), y por lo tanto no se recomiendan en áreas remotas.

Por otra parte, el nitrato particulado y ácido nítrico gaseoso no pueden ser medidos en filtros convencionales. Esto se debe a que existe un equilibrio reversible entre ambas especies químicas que se modifica cuando las partículas se encuentran ya en los filtros (este equilibrio depende de la temperatura y humedad). Lo mismo sucede con el amoníaco (gas) y el amonio (particulado). Es por esto que CMMCh propone el uso de filterpack, ya que al ser filtros impregnados permiten determinar fielmente la relación gas-partícula que se encuentra en la atmósfera.

Para entender la forma de operación del Filterpack se entrega la Figura 86. El aire pasa por 3 filtros dispuestos secuencialmente acorde como lo muestra la figura. El primer filtro captura las partículas que contienen sulfato, amonio y nitrato (FP). El siguiente filtro es un filtro impregnado (FB) con solución alcalina (Hidróxido de potasio) el cual es utilizado para determinar HNO₃, SO₂, HNO₂ y HCl, aunque también puede ser utilizado para determinar otras sustancias atmosféricas ácidas. El tercer filtro está impregnado (FA) con una solución de ácido oxálico para la determinación de amonio.

²¹European Monitoring and Evaluation Programme. <http://www.emep.int/>.

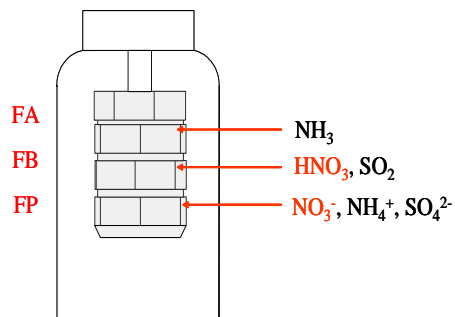
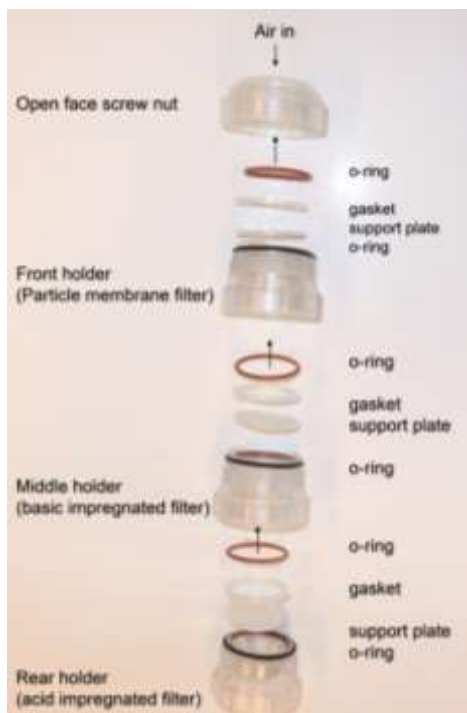


Figura 86: Holders utilizados para almacenar los filtros impregnados en filterpak.

El sistema de colección completo es ilustrado en la Figura 87. La toma de muestra es de forma cilíndrica, 15 cm de sección vertical y de al menos 25 cm de altura. Con esto se reduce la eficiencia de colección de partículas mayores a 10 μm de tamaño.

El sistema del filterpack se encuentra conectado a una línea de muestreo herméticamente sellada. Esta línea conecta los filterpacks con una bomba funcionando a 15 l/min, contra una diferencia de presión de 10-20 kPa (0.1 atm). Un medidor de gas se conecta con la salida con la bomba para registrar la cantidad de volumen monitoreado.

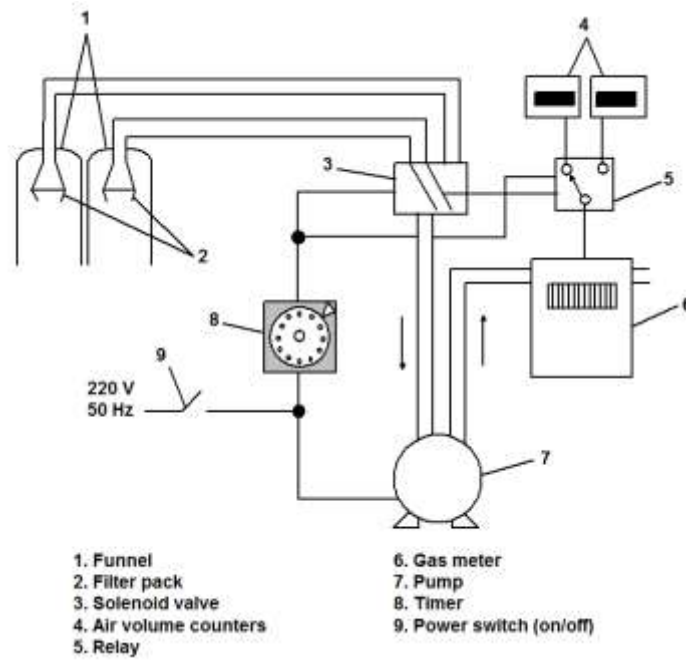


Figura 87: Principio de muestreo utilizado por la técnica de Filterpacks.



Figura 88: Fotografía del sistema Filter-Pack.

9.2 COLECCIÓN DE MP USANDO EQUIPOS HARVARD IMPACTOR.

Este tipo de muestreadores de material particulado fue descrito por primera vez por Marple y col. (1987). Este muestreador clasifica el material particulado por tamaño aerodinámico con una curva de eficiencia vs. tamaño muy aguda. Esto significa que una cantidad muy pequeña de partículas con tamaño distinto al requerido logran pasar hasta el filtro.

El equipo consta de dos partes principales: el impactador para separar partículas por tamaño y el filtro de recolección. La Figura 89 presenta las partes del Impactador de Harvard y el impactador completamente ensamblado. Una representación esquemática del funcionamiento del impactador se muestra en la figura E4. El aire atmosférico es succionado por una bomba, y pasa a través de un orificio ("nozzle") donde el flujo de aire, y las partículas son acelerados. A la salida del orificio, el flujo es dirigido a un impactador, donde el flujo se desvía, tal como se muestra en la figura siguiendo una trayectoria indicada por las líneas. Las partículas también se desvían siguiendo el flujo del aire, pero el ángulo de desviación depende de la masa de la partícula y de su velocidad. Las partículas más pesadas se desvían menos y chocan con la placa, adhiriéndose a ella, mientras las partículas más livianas siguen el flujo de aire y pueden pasar sin chocar para luego ser colectadas en el filtro.



Figura 89: Impactadores de Harvard.

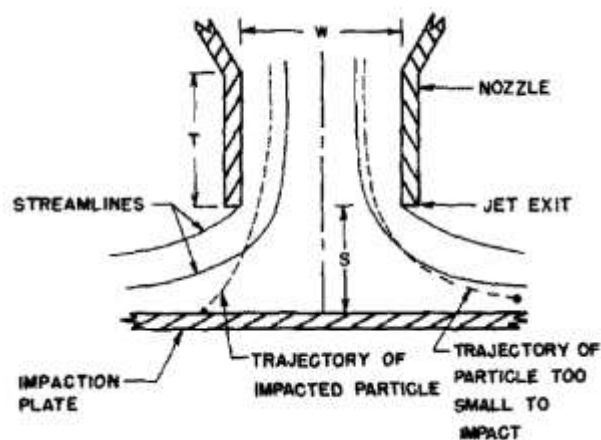


Figura 90: Diagrama de la operación del Impactador de Harvard (tomado de Marple y Willeke, 1976).

El impactador usado en este estudio fue diseñado para captar las partículas mayores a $2,5 \mu\text{m}$ en diámetro aerodinámico cuando es operado a un flujo de 4 litros por minuto. De este modo, el flujo después del impactador contiene partículas menores a $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) que son las colectadas en el filtro. Para maximizar la eficiencia, en este estudio el muestreador se operó con dos impactadores en línea. Luego de los impactadores, el flujo de aire es dirigido a la base del impactador que permite albergar un soporte para filtro de 37 mm. Este soporte puede contener tanto filtros de teflón como filtros de cuarzo. El muestreador termina en una salida que permite la rápida conexión y desconexión a una manguera que conecta los muestreadores con las válvulas y bombas.

9.3 MUESTREADORES DE GASES POR DIFUSIÓN

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_2 , BTEX, NH_3 , SO_2 . En la figura siguiente se ilustra una fotografía de ellos.



Figura 91: Muestreadores de gases por difusión.

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

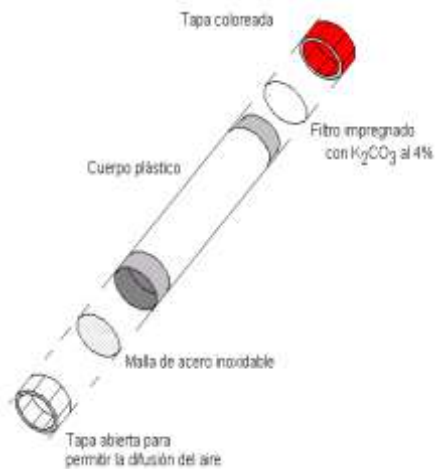


Figura 92: Esquema principal de muestreador pasivo.

10 ANEXO II: DESCRIPCIÓN DE ANÁLISIS QUÍMICOS

10.1 ANÁLISIS QUÍMICOS DE CARBONO ELEMENTAL Y CARBONO ORGÁNICO

El método que se usará para obtener las concentraciones de carbono orgánico y elemental (OC y EC), es una variación del método Termo/Óptico estándar de laboratorio.

El método estándar de medición está basado en la oxidación preferencial de carbono orgánico (OC) y elemental (CE) a temperaturas distintas. La metodología se basa en el hecho de que los compuestos orgánicos pueden ser volatilizados del filtro en una atmósfera inerte de helio, mientras que el carbono elemental es quemado por un oxidante para extraerlo del filtro. El analizador opera como sigue:

1. Liberando compuestos de carbono orgánico de una pequeña sección del filtro mediante calentamiento a distintas temperaturas.
2. Convirtiendo estos compuestos en dióxido de carbono (CO_2) haciéndolos pasar por un oxidante (dióxido de manganeso caliente, MnO_2).
3. Reduciendo el CO_2 a metano (CH_4) haciéndolos pasar por un metanizador (catalizador de níquel enriquecido en hidrógeno).
4. Cuantificando el CH_4 con un detector de llama ionizante.

La variación del método consiste en medir la reflexión y transmisión de un láser en el filtro mientras se realiza el proceso térmico. La función principal de la medición óptica es corregir la carbonización por pirólisis de los componentes de carbono orgánico que se convierten en carbono elemental. Sin esta corrección, la fracción de carbono orgánico de la muestra puede ser subestimada y la fracción de carbono elemental puede tener una componente de carbono orgánico pirolizado. La corrección de la pirólisis se hace de modo continuo mediante monitoreo de la transmisión y reflexión de una señal de un láser a través del filtro durante el ciclo de análisis. La transmisión y reflexión, dominada principalmente por la presencia de compuestos absorbentes como carbono elemental, aumenta a medida que ocurre la pirólisis y disminuye a medida que los compuestos que absorben luz son liberados en la última parte del análisis. Al monitorear la reflexión y transmisión la porción de carbono elemental que corresponde a carbono orgánico pirolizado puede ser asignado correctamente a carbono orgánico. De acuerdo a lo determinado por Johnson et al., 1981²², la corrección por la carbonización de carbono orgánico es fundamental para obtener una medida más objetiva de la fracción de carbono. Las correcciones de carbonización por Reflexión Termo Óptica (TOR) y

²² Johnson, R.L.; Shah, J.J.; Cary, R.A.; and Huntzicker, J.J. (1981). "An automated thermal-optical method for the analysis of carbonaceous aerosol". In *Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationships*, E.S. Macias and P.K. Hopke, Eds. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 223-233.

Transmisión Termo Óptica (TOT) no son necesariamente las mismas, debido a la carbonización de vapores orgánicos adsorbidos en el filtro de cuarzo^{23,24}.

La diferenciación térmica de cuantificación, propuesta para este estudio, considera la estimación de carbonatos en los filtros. Las temperaturas establecidas se detallan como sigue:

350°C → Carbono Elemental (EC)

550°C → Carbono como Carbonatos (CC)

1000°C → Carbono Total (TC)

La determinación de carbonatos en áreas urbanas algunas veces es recomendable, especialmente cuando no existen antecedentes locales previos disponibles. Algunos tipos de industrias favorecen la acumulación importante de este tipo de compuestos en el MP.

Finalmente, el Carbono Orgánico (OC) es estimado por diferencia, utilizando las tres determinaciones anteriores:

$$OC = TC - (EC + CC)$$

Usualmente las pruebas de carbonato en los filtros son hechos sólo para ciertos proyectos que requieren análisis de carbonato. La precisión del análisis de carbón ha sido reportado en un rango de 2 a 4 % (ver Johanson, 1981). Para el análisis de muestras ambientales reales, lo más importante para la reproducibilidad de los resultados es la homogeneidad del depósito. Para depósitos homogéneos que contienen más de 5 µg/cm² (~10 veces LMD) de carbono total, la precisión es normalmente 10% o mejor. Para depósitos no homogéneos la precisión puede ser de 30 % o menor.

Una foto un Analizador de Carbono Termo/Óptico se muestra en la figura 5. El diagrama completo de los componentes, los flujos de gases se muestra en la figura 6. El horno de combustión, y los componentes para el análisis óptico (láser, detector, etc) se muestra en la figura siguiente.

²³ Chow, J.C.; Watson, J.G.; Chen, L.-W.A.; Arnott, W.P.; Moosmüller, H.; and Fung, K.K. (2004). "Equivalence of elemental carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with different temperature protocols". *Environ. Sci. Technol.*, **38**(16):4414-4422.

²⁴ Chen, L.-W.A.; Chow, J.C.; Watson, J.G.; Moosmüller, H.; and Arnott, W.P. (2004). Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *J. Aerosol Sci.*, **35**(6):765-780.

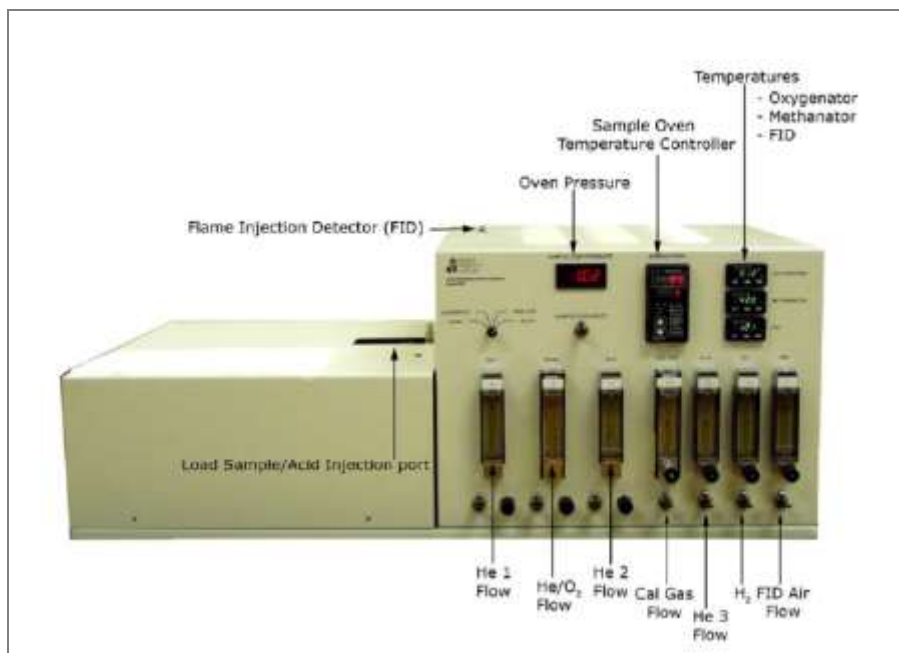


Figura 93: Foto del equipo Termo/Óptico analizador de carbono modelo 2001 que se utilizaría para obtener las concentraciones de carbono en las muestras material particulado.

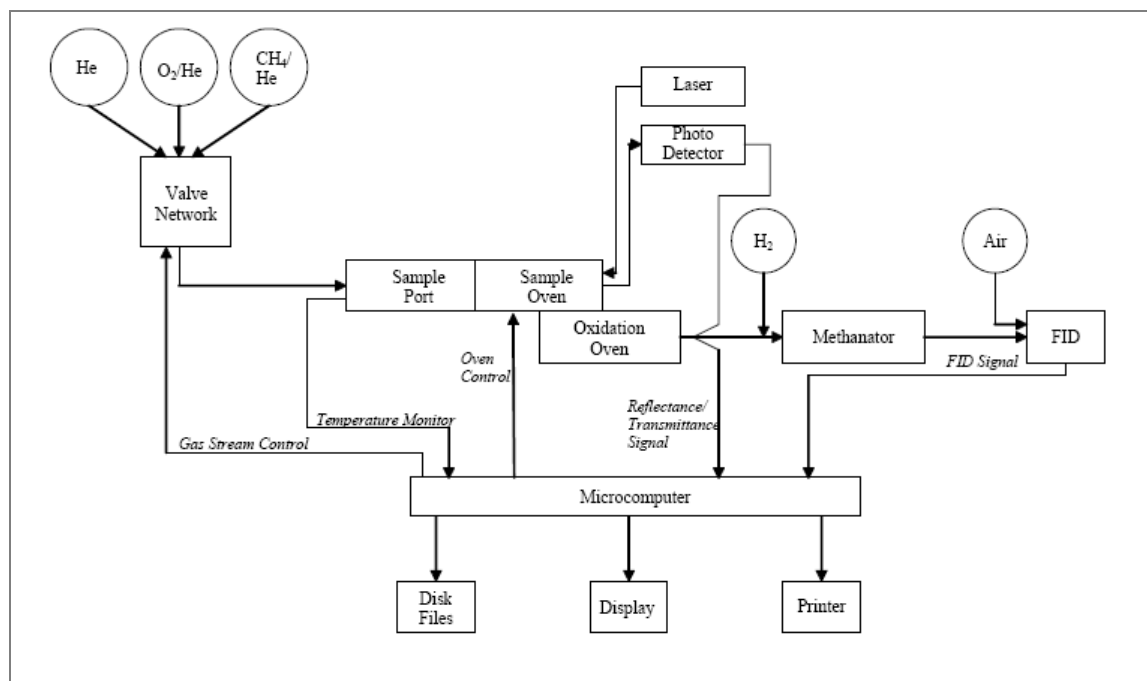


Figura 94: Diagrama de las componentes, conexiones y flujos de gases en el Analizador de Carbono.

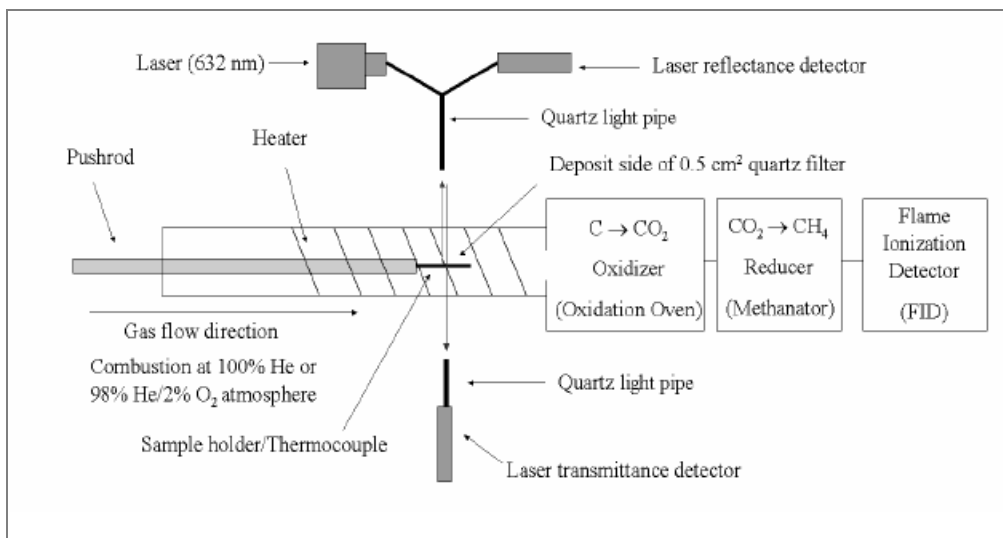


Figura 95: Horno de combustión, carga de la muestra, horno de oxidación, reductor cámara de ionización y sistema óptico.

10.2 ANÁLISIS DE ELEMENTOS MEDIANTE XRF

La técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) es muy utilizada porque permite obtener concentraciones de elementos desde berilio ($Z = 4$) hasta el americio ($Z = 95$) en concentraciones que van desde 0,1 ppm hasta 100%. El equipo utilizado es un equipo "KeveX 0700/8000 energy-dispersive x-ray fluorescence analyzer".

El espectrómetro consta de un tubo de rayos x de Rodio para generar la excitación primaria. Además tiene un carrusel con 6 elementos adicionales (blancos) para generar otras 6 tipos de rayos x para excitación. Estos elementos adicionales se excitan con el tubo principal de rodio.

Una lista de los elementos utilizados, las energías de rayos x y los elementos que pueden ser analizados por estas líneas se muestra a continuación:

Tabla 23: Elementos analizados según la energía de excitación.

Blanco	Elementos Excitados por el blanco
Gadolinium Gd (42.761 Kev)	Líneas K-alfa de Cd In Sn Sb Te I Cs Ba La Ce (Pr)
Antimonio Sb (26.274 Kev)	Líneas K-alfa de Ru Rh Pd Ag
Plata Ag (22.104 Kev)	Líneas K-alfa de Ga Ge As Se Br Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Líneas L-alfa de Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Th U
Germanio Ge (9.876 Kev)	Líneas K-alfa de Mn Fe Co Ni Cu Zn Líneas L-alfa de Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf
Hierro Fe (6.400 Kev)	Líneas K-alfa de Sc Ti V Cr Líneas L-alfa de I Xe Cs Ba La Ce Pr Nd
Titanio Ti (4.508 Kev)	Líneas K-alfa de Cl Ar K Ca Líneas L-alfa de Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te Líneas M-alfa de Bi Th U
Rodio directo Rh (2.696 Kev)	Líneas K-alfa de Mg Al Si P S Cl Líneas L-alfa de Ge As Se Br Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Líneas M-alfa de Er Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb

Se puede ver de la tabla que los elementos desde el Magnesio hasta el Uranio pueden ser analizados usando el blanco apropiado.

Cuando los elementos presentes en la muestra son irradiados por los rayos x primarios emiten a su vez, rayos x característicos del material. La máxima emisión de rayos x secundarios ocurre cuando la energía de excitación es levemente superior. Los rayos x secundarios son detectados por un detector de dispersión de energía (EDS-XRF). Es decir, el detector mide simultáneamente los rayos x provenientes de la muestra y los separa por energía. Este método permite una velocidad de medición mucho mayor que un detector de dispersión de longitud de onda, pudiendo ser desde unos segundos hasta casi 1000 seg. (dependiendo de la concentración de la muestra).

Con respecto al método de análisis, cabe señalar que este mismo enfoque ha sido utilizado en estudios previos realizados por la CONAMA RM.

Una foto del Espectrómetro de rayos x se muestra en la figura siguiente:



Figura 96: Espectrómetro de rayos x de dispersión de energía, Kevex 0700/0800.

El propósito de trabajo de la determinación de elementos es caracterizar contaminantes del aire e identificar sus fuentes de emisión.

La mayoría de las fuentes son conocidas (vehículos a motor, industrias, refinerías, etc.). Sin embargo es necesario identificar fuentes específicas (por ejemplo vehículos diesel versus vehículos bencineros) para entender la interrelación entre ellas, y poder implementar medidas de control eficientes.

Por último; cabe enfatizar que de manera complementaria a las actividades comprendidas en la Etapa 1 de la presente metodología, se aplicará un Control de Aseguramiento y Calidad de los Datos (equivalente a Análisis de la Data y QA/QC señalada en los TDR asociados al presente estudio).

10.3 ANÁLISIS IONES POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA.

La colección de la muestra realizada por equipos filterpack (anteriormente descritos), será tratada mediante cromatografía iónica descrita en esta sección.

La Cromatografía Iónica permite la separación de iones utilizando las propiedades de carga que presentan los analitos (interacciones Coulómbicas). La fase estacionaria tiene superficie estructurada con grupos polares de carga opuesta a la carga de las especies que se deseen analizar. La fase móvil está compuesta generalmente por un solvente orgánico transportador de iones. Usualmente estas especies posteriormente deben pasar por columnas supresoras, antes de pasar por el detector de conductividad. Esto ayuda a mejorar el nivel de detección y cuantificación ya que inhiben la conductividad del eluyente, convirtiendo los iones del disolvente en especies moleculares menos cargadas. De esta forma su conductividad no enmascara a la de los analitos. Una figura que esquematiza la técnica analítica se muestra a continuación.

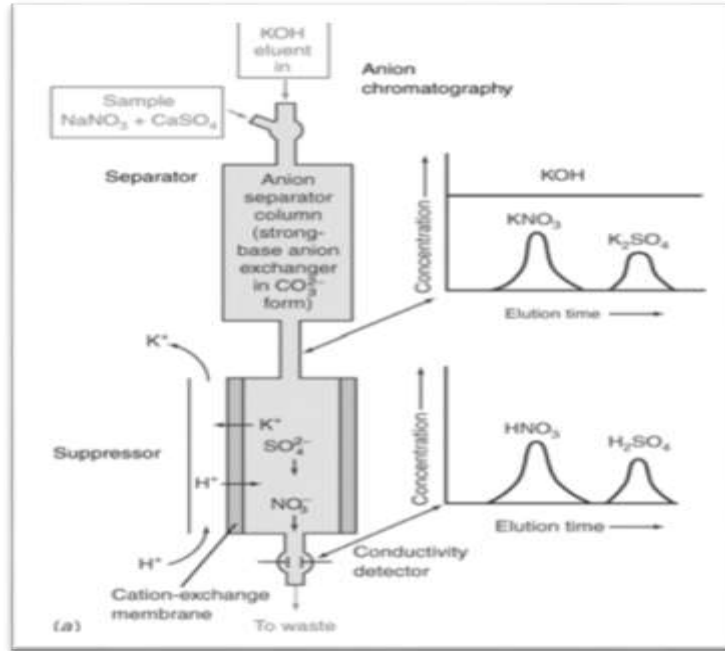
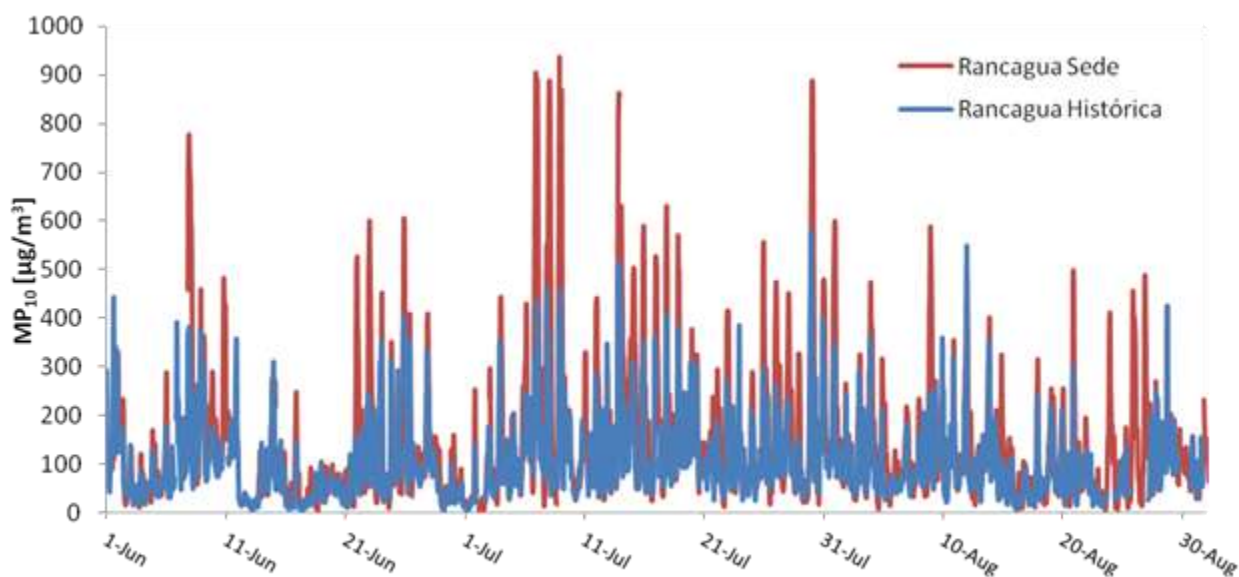


Figura 97: Esquema de funcionamiento de Cromatografía Iónica.

11 ANEXO III: COMPARACIÓN “RANCAGUA SEDE” V/S “RANCAGUA HISTÓRICO”.

Se procesaron datos de monitoreo continuo que comprenden el período junio-agosto 2012 de las estaciones Rancagua Sede y Rancagua Histórico. Los datos fueron proporcionados por el Seremi del Medio Ambiente.

Los resultados del procesamiento de datos indican que las estaciones Rancagua Sede y Rancagua Histórico presentan variabilidad similar tanto para MP_{10} como para $MP_{2,5}$, lo cual es esperable debido a la distancia de ambas estaciones (aproximadamente 3km). Sin embargo se observa que las concentraciones medidas en Rancagua Sede son mayores que Rancagua Histórico en los máximos horarios. Los valores horarios máximos de MP_{10} en Rancagua Sede son cercanos a $900[\mu\text{g}/\text{m}^3]$. En el caso del MP_{10} se observan máximos en los días 07/06/2012 (21:00), del 06/07/2012 al 08/07/2012 (los máximos ocurren en la noche, alrededor de las 00:00), y el 30/07/2012 (01:00), entre otros. En el caso del $MP_{2,5}$, se observó un máximo el 30/07/2012 (02:00). La Figura 98 expone la situación observada. En ambos gráficos (Figura 9), se observa que se supera la norma primaria para MP_{10} ($150 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$) y $MP_{2,5}$ ($50 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$) en casi la totalidad del período.



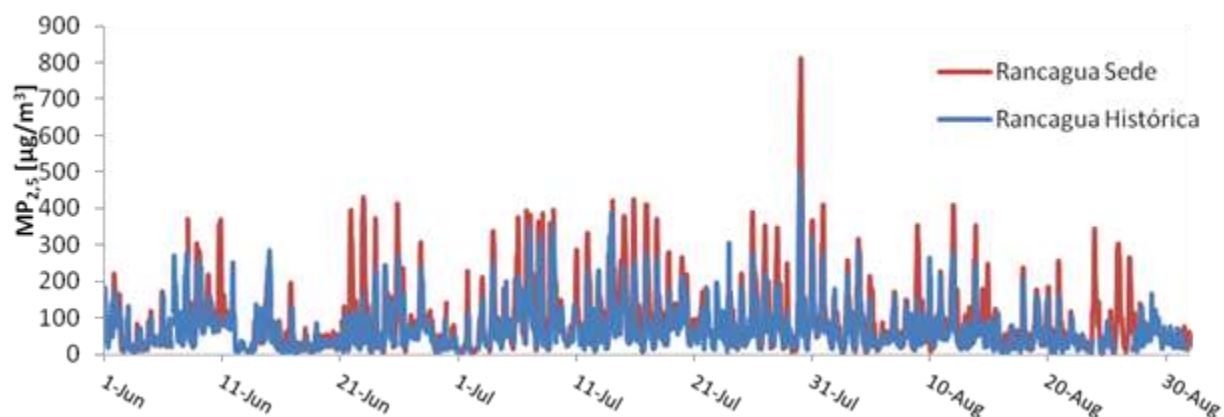


Figura 98: Concentraciones promedio horarias de MP_{10} y $MP_{2,5}$ en Rancagua Sede y Rancagua histórica. Se observa que ambas estaciones tienen tendencia similar, pero Rancagua Sede supera a Rancagua Histórica.

Comparando ambas estaciones, se observa que durante el período completo Junio-Agosto (Figura 99), las correlaciones son mayores a 0,7 para el MP_{10} y $MP_{2,5}$. Para los meses por separado, las correlaciones son mayores a 0,6 (Figura 100). Esto comprueba que ambas estaciones siguen la misma tendencia. En cuanto a las pendientes, para todos los casos, el valor está entre 1 y 1,5. Esto significa similitud entre mediciones en Rancagua Histórica y Rancagua Sede, salvo en los episodios mencionados anteriormente.

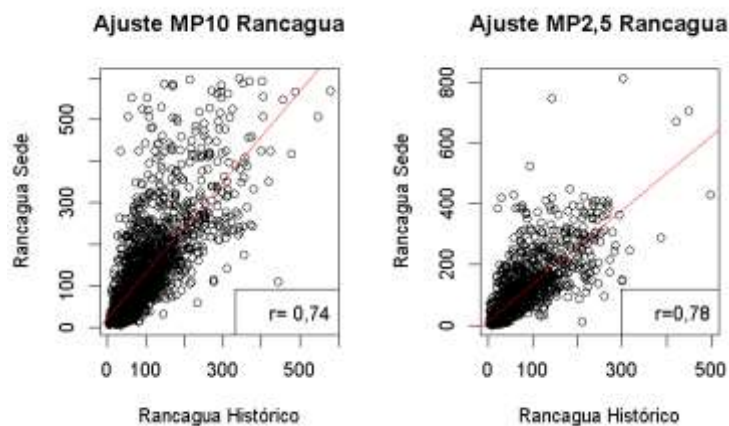


Figura 99: Ajustes lineales de MP_{10} y $MP_{2,5}$ y coeficiente de correlación r entre Rancagua Sede y Rancagua histórica (concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante el período Junio-Agosto 2012.

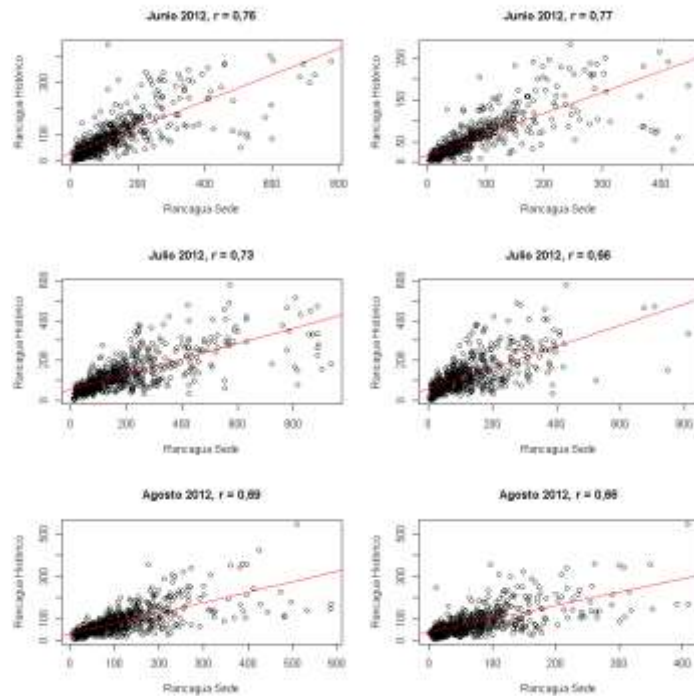
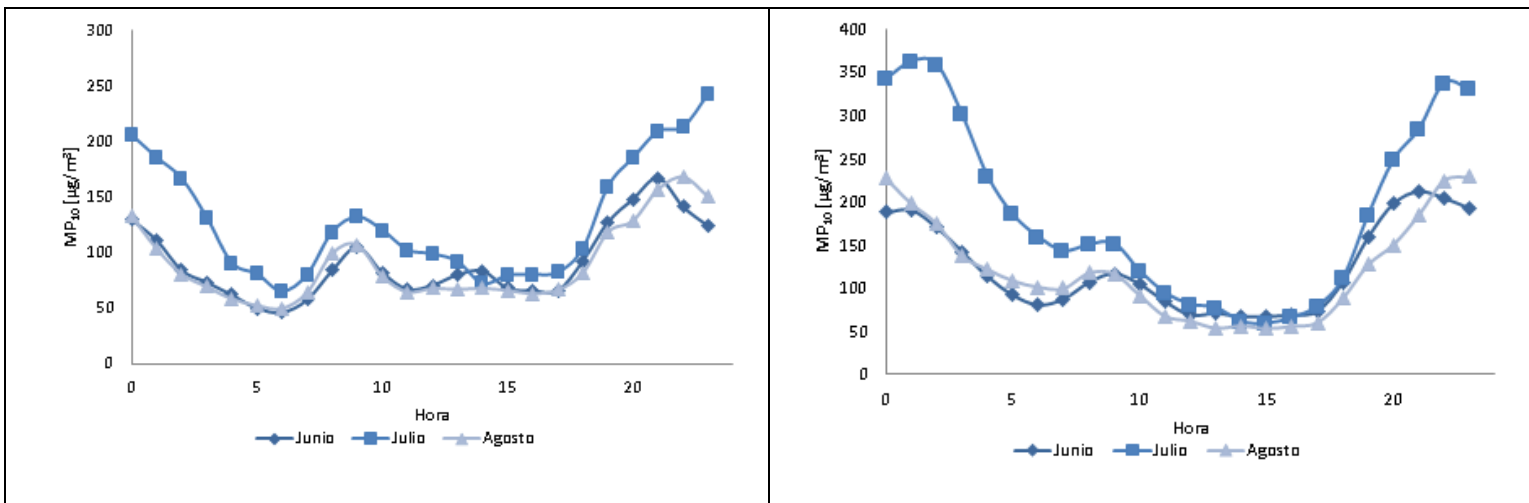


Figura 100: Ajustes lineales de MP_{10} (izquierda) y $MP_{2,5}$ (derecha) y coeficiente de correlación r entre Rancagua Sede y Rancagua histórico (concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante el período Junio-Agosto 2012.

Los perfiles diarios de MP_{10} y $MP_{2,5}$ de ambas estaciones son similares, con un aumento y valor máximo en la mañana (8:00) y aumento en la noche a partir de las 19 horas (Figura 101). En el caso de Rancagua Sede, las concentraciones promedio por hora son mayores que en Rancagua Histórico, y en Julio, se observó mayor perfil en Rancagua Sede.



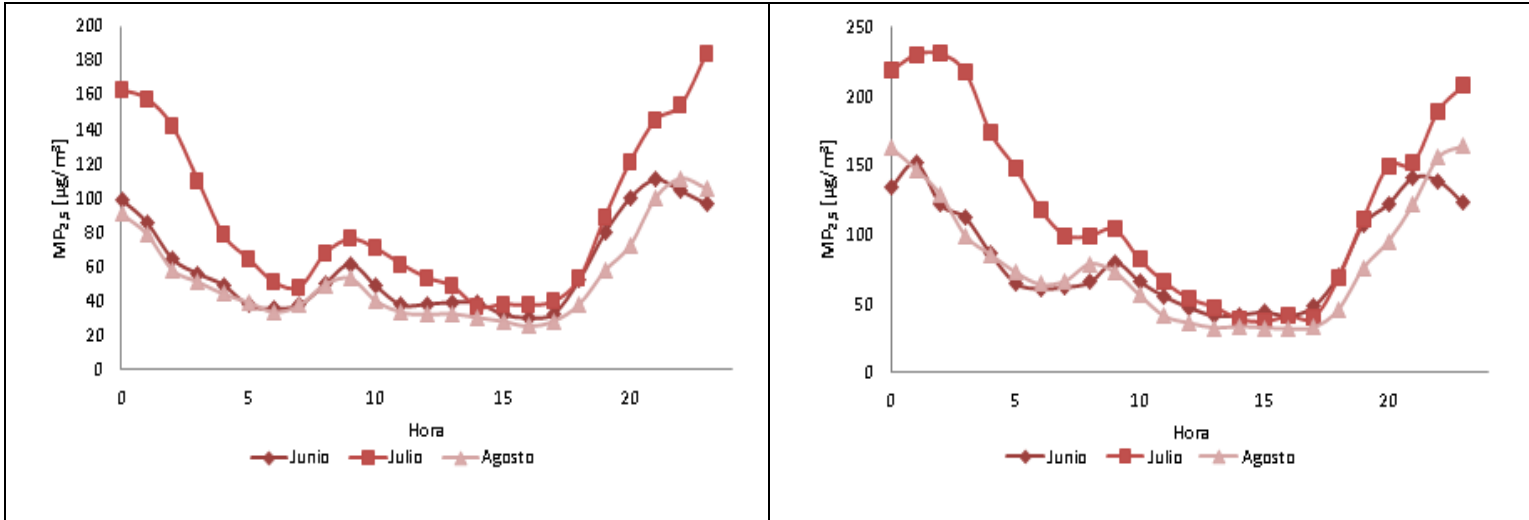


Figura 101: Perfiles diarios de MP_{10} y $MP_{2,5}$ durante los meses de Junio, Julio y Agosto en Rancagua Histórico (columnas a la izquierda) y Rancagua Sede (columnas a la derecha). Se observan máximos a las 9 am (tráfico vehicular) y durante la noche. El perfil diario de $MP_{2,5}$ en Julio en ambas estaciones fue mayor.

Los mayores niveles de concentración medidas en Rancagua Sede pueden responder a la influencia de alguna fuente cercana, la que probablemente puede ser el tráfico vehicular. Del análisis de contribución de fuentes en Rancagua se encontró una distribución significativamente diferente al de Rengo y San Fernando. En el análisis de 3 factores, se obtiene una contribución de resuspensión de polvo alta, por lo que es esperable debido a que la flota vehicular es mayor en Rancagua. Para este caso las direcciones de vientos se dividieron en 16 clases dependiendo de la dirección. La velocidad se agrupó en 7 clases dependiendo de su magnitud (Figuras A1, A2 y A3 del anexo de este informe).

Los vientos predominantes durante los tres meses en estudio en Rancagua Sede durante la noche (00:00 a 10:00) (Figuras A1, A2 y A3;) vienen del sur-oeste. En el caso de Rancagua Histórico, en Junio, los vientos predominantes tienen una componente predominante desde el nor-oeste alcanzando velocidades hasta 5,7 [m/s] (00:00 a 10:00). En agosto, en Rancagua Histórico los vientos vienen desde el oeste y en Rancagua Sede desde el suroeste. Se debe destacar que Rancagua Histórica posee árboles cerca de la torre meteorológica que obstaculizan las mediciones. En la tarde, (12:00 a 16:00), los vientos predominantes en Rancagua Sede e Histórico vienen del noreste. En agosto, las velocidades del viento fueron menores en Rancagua Sede durante la noche.

Para lograr visualizar posibles fuentes que estén siendo detectadas a través de la estación Rancagua Sede, se realizaron gráficos polares indicando el nivel de concentración de material particulado según la dirección del viento (Figura 102). Según se logra apreciar, en Rancagua Histórico, la concentración de MP_{10} y $MP_{2,5}$ se muestra homogénea para vientos con dirección 45° (desde el noreste) hasta 315° (desde el noroeste). En Rancagua Sede se aprecian concentraciones altas aisladas que vienen del suroeste. Se estima así, que una fuente

local que es detectada por Rancagua Sede es el tráfico. Ahora bien cabe mencionar que cercana a la estación también se destaca un área principalmente de bodegas y galpones de conocida como “Parque Industrial Rancagua” (al noroeste de la estación Figura 103).

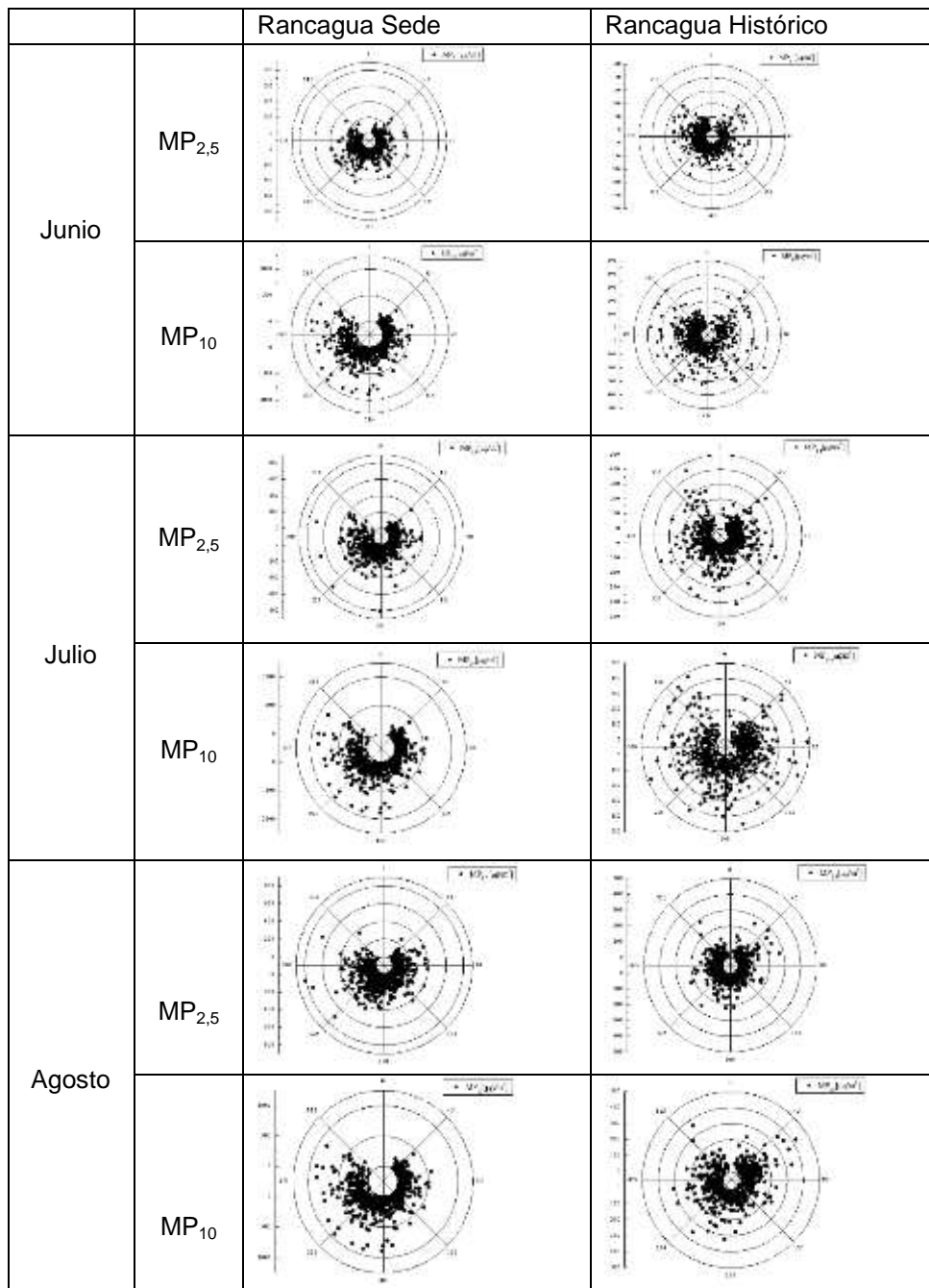


Figura 102: Diagramas de Breuer indicando nivel de concentración de material particulado según la dirección del viento, durante todo el día.



Figura 103: Ubicación del Parque Industrial.

12 ANEXO IV: DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE APORTE DE FUENTES

12.1.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

Los análisis de aporte o contribución por fuentes permiten reconstruir las principales fuentes emisoras a partir de los resultados de composición fisicoquímica del MP. En el presente estudio, se ha centrado el análisis de fuentes en la fracción fina del MP, esto es MP_{2,5}.

Para discernir las fuentes que tienen mayor incidencia en la calidad del aire en la zona en estudio, se analiza la variabilidad que presentan los distintos componentes que componen el MP_{2,5} (elementos, carbono orgánico, carbono elemental, nitrato, sulfato y amonio). Todos los elementos analizados primero fueron filtrados en base a su incertidumbre. En caso que la incertidumbre sea mayor a la concentración el resultado se descarta del análisis.

El procesamiento estadístico considera tanto el análisis de variación de la concentración gravimétrica de MP y las variaciones de cada componente en cada muestra de MP. Se construye una planilla o matriz de datos que contienen n observaciones (valores de concentración a lo largo del tiempo), y p series de datos (una por cada componente de MP, es decir p resultados de análisis químicos). El objetivo del análisis es agrupar cada serie de compuestos conforme a su variabilidad temporal, y dependiendo de cómo se agrupan los resultados químicos se relaciona con una fuente emisora en particular o con una agrupación de fuentes que responden a la misma variabilidad.

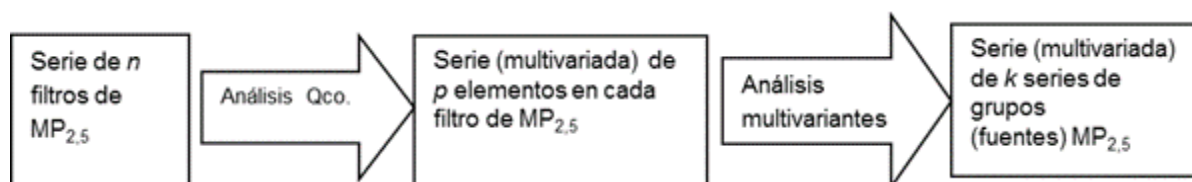


Figura 104: Esquema de procesos y flujos de información de calidad del aire analizada.

La Figura 104 ilustra en rectángulos la información procesada en cada fase de los análisis efectuados y en flechas los procesos para obtener dicha información. El primer cuadro representa las concentraciones observadas en cada muestra recolectada en terreno durante las campañas de muestreo.

Se dispone entonces de una serie p -variada²⁵ que comprende concentraciones de MP_{2,5} y análisis químicos; y a partir de esta serie se puede deducir los grupos afines que la conforman. Estos grupos corresponden a fuentes o grupos de fuentes relacionadas. En este capítulo se los caracteriza a partir de sus perfiles elementales (incidencia de los elementos considerados sobre cada uno) y se discute su evolución a lo largo del período en estudio.

²⁵ Equivalentemente, se preferirá hablar de *una* serie p -variada en lugar de p series de datos, para resaltar la relación entre ellas.

Se utilizan tres modelos estadísticos. El que revela más información, con mayor fiabilidad es el *análisis factorial* (AF), que aproxima según las observaciones, una cantidad específica, k ($k < p$) de fuentes o grupos de fuentes afines o relacionadas entre sí. Para efectuar un análisis factorial, se considera previamente lo que revelan otros dos análisis previos, consistentes en *análisis de conglomerados* (AC) y *componentes principales* (CP).

12.1.1.1 **Análisis de conglomerados (AC)**

Una primera aproximación a grupos afines de elementos y cómo conforman estos grupos, es mediante una estructura jerárquica que reúne sucesivamente los elementos o grupos de elementos más cercanos entre sí, hasta incluir todos los elementos considerados. Esta estructura tipo árbol, parte de un tronco con todos los (grupos de) elementos y sus respectivas ramas agrupan elementos y grupos según su *cercanía*²⁶. Esta estructura se denomina *conglomerado*. El gráfico que resume los resultados de un AC se denomina *dendograma*. En su eje horizontal figuran –en este caso– los elementos y el eje vertical corresponde a las *distancias*.

Existe una gran variedad de métodos para formar conglomerados. El método de k -medias forma una cantidad específica k , de ramas (grupos) a partir de una serie p -variada. Otros métodos, denominados *descendentes*, separan desde un grupo con todos los elementos, hasta los elementos individuales. Finalmente, los métodos *ascendentes*, agrupan desde las series individuales de elementos hasta un grupo que las reúne a todas ellas.

En el caso de los métodos ascendentes, se debe definir adecuadamente tanto una *distancia* entre elementos a lo largo de la serie p -variada, como el método por el que conformarán los grupos. En el caso de aporte de fuentes, es preciso compensar las diferencias de escala entre la concentración de elementos que pueden diferir en varios órdenes de magnitud, pero pueden estar relacionados y provenir en su mayoría de una misma fuente.

Para ello la distancia de Pearson resulta la más adecuada, ya que además de compensar estas diferencias de escala, reporta un grado de semejanza (o diferencia) entre elementos. La distancia de Pearson varía entre 0 (coincidencia total: aumentan o disminuyen juntos y en la misma proporción) y 2 (diferencia total: las alzas de uno se reflejan en bajas proporcionales del otro, y vice-versa). Los conglomerados resultantes de estos análisis generalmente presentan distancias comprendidas entre 0 y 1 (no hay relación entre las respectivas fluctuaciones).

Asimismo, la conformación de grupos se puede efectuar por distintos métodos, incluyendo los de ampliar grupos agregando al vecino más cercano, o al vecino más lejano, por ejemplo el método de los centroides, el método de Ward, solo por nombrar algunos. Para estos

²⁶ Este concepto de *distancia*, como se explica más adelante, se refiere a cercanía en las fluctuaciones de los elementos y no a posibles localizaciones geográficas de fuentes, esto es, una cercanía en términos químicos.

análisis se ha preferido el método de Ward, ya que evita distorsiones producidas por los otros métodos de agrupamiento.

Una limitación del análisis de conglomerados (AC) para analizar aporte de fuentes se debe a la asignación exclusiva de un elemento a cada fuente (trazador). Esto soslaya el hecho de que la mayoría de los elementos provienen de más de una fuente, aunque en distinta proporción. Así, un AC asignará cada elemento exclusivamente a su fuente principal, sin vincularlo a otras fuentes donde tiene presencia en forma menos intensa.

Los métodos brevemente descritos a continuación proporcionan además, estimaciones verosímiles de la evolución de cada fuente, a la par con la serie del período en estudio. Un AC orientará dichos análisis, con una impresión preliminar respecto a las fuentes que surgirán.

12.1.1.2 Componentes principales (CP)

Dada una serie p -variada (2° rectángulo, figura 1), los componentes principales consisten en p combinaciones lineales (sumas ponderadas) de las p series originales. Estos componentes aproximan las fuentes que mejor explican la muestra analizada. Los valores que ponderan a cada elemento (cargas), varían entre 0 si el componente no tiene incidencia sobre el elemento y 1, si el elemento está completamente explicado por el componente²⁷.

Cada componente a su vez reúne parte de la variabilidad total. De este modo, es posible considerar los k componentes de mayor varianza, resumiendo la mayor parte del comportamiento global de la serie multivariada a partir de la menor cantidad posible de componentes. En este contexto, se explican la mayor parte de las variaciones en concentraciones de los elementos químicos, con el menor número posible de fuentes.

Los componentes se ordenan de mayor a menor varianza. La decisión de cuántos considerar dependerá de diferentes criterios. Lo habitual es considerar el punto de inflexión en el gráfico de varianzas (*screeplot*). Sobre y bajo este punto se forman dos grupos, respectivamente con varianzas altas y bajas. Alternativamente, se puede establecer *a priori* un punto de corte, para seleccionar aquellos componentes (fuentes en este contexto) que expliquen un porcentaje específico de la variabilidad total de los elementos.

El análisis de CP se ve fuertemente influenciado por la forma en que se efectúe el análisis de la variabilidad total. Si el análisis se hace de acuerdo a las covarianzas, priman aquellos componentes (fuentes) que reúnen la mayor parte de la masa de los elementos, en desmedro de aquellos presentes en pequeñas trazas. Los resultados pueden ser muy diferentes si el análisis se basa en correlaciones, compensando las diferencias de escala.

Este método es apreciablemente sensible al tamaño de muestra. Se debe tener en cuenta que produce resultados en general diferentes con varianzas en medidas originales (covarianzas) o adimensionales (correlaciones). Proporciona un criterio inicial para la cantidad de factores a estimar con el AF que se describe a continuación.

²⁷ Ciertos tratamientos numéricos, como *rotaciones* de los componentes, pueden producir cargas algo inferiores a 0 y superiores a 1. Para más detalles, se sugiere consultar la literatura especializada.

12.1.1.3 Análisis Factorial (AF)

El análisis factorial ajusta combinaciones lineales para un número específico de factores, k . Este número puede guiarse por los resultados de un análisis de CP. Como en el caso de los CP, la ponderación de cada elemento por factor, corresponde a la carga, proporcional al porcentaje de incidencia del elemento sobre el factor. A diferencia de los CP, los resultados de este método son invariantes respecto a la escala de las variables y entrega los mismos resultados (por ejemplo) si se utilizan covarianzas o correlaciones.

Una diferencia crucial estriba en la característica de modelo probabilístico del AF, versus la condición de modelos descriptivos del AC y CP. Si bien los modelos descriptivos reflejan tendencias poblacionales en mejor forma conforme crece el tamaño de muestra, no tienen una medida específica respecto al grado efectivo de aproximación de sus resultados a la situación real, que se busca representar por un muestreo y por lo tanto no permiten confirmar si el muestreo se ha hecho en forma adecuada.

Los factores resultantes del AF corresponden también a aproximaciones de un comportamiento poblacional, pero a diferencia del AC y CP se basan en un modelo que permite estimar su grado de aproximación a la situación real, más allá del muestreo.

Al ser este análisis el que proporciona más detalles, será el más ampliamente discutido y los resultados de AC y CP apoyarán y orientarán la interpretación de sus resultados.

13 ANEXO V: CERTIFICADOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIOS

Centro Mario Molina Chile
Pedro Oyola
Avenida Del Valle 662 Of. 501
Ciudad Empresarial – Huechuraba
Santiago, Chile

Commission: AG2012-4897

Extent of commission: Determination of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$, SO_2 and SO_4^{2-} .

The analyses are performed with FIA and ion chromatography according to SS-EN ISO 10 304-1, SS EN ISO 11732 (modified) and IVL's method P1:3.

Uncertainty corresponding to 95% confidence interval:

	<0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.1-1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	>1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+(\text{N})$	0.02	15%	13%
$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-(\text{N})$	0.02	15%	13%
$\text{SO}_2(\text{S})$ gas	0.02	15%	13%
$\text{SO}_4^{2-}(\text{S})$ particles	0.04	15%	13%

Note that the results are correct only if the sampling has been performed according to IVL's instructions and the information from the sampling is correct.

Results:

Analytical results are expressed with two significant numbers.

Laboratories are accredited by the Swedish Board for Accreditation and Conformity Assessment (SWEDAC) under the terms of Swedish legislation. The accredited laboratory activities meet the requirements in SS-EN ISO/IEC 17025 (2005).

This report may not be reproduced other than in full, except with prior written approval of the issuing laboratory.

The analyses are performed by

Quality manager

Sara Bodholm
IVL Svenska Miljöinstitutet AB
Göteborg 2012-11-28

Camilla Hällinder Ehrencrona
IVL Svenska Miljöinstitutet AB
Göteborg 2012-11-28



Technical Report from the Environmental Chemistry Laboratory

Director: Petros Koutrakis, Ph.D.

Manager: Choong-Min Kang, Ph.D

Title: Method for Determination of Elements using X-Ray Spectroscopy

Date: 26 October, 2012

Measurement principle

The PANalytical Epsilon 5 XRF analyzer (Netherlands) is used for filter sample analysis and based on energy dispersive x-ray fluorescence of elemental components in a thin film sample. The emissions of x-ray photons from the sample are integrated over time and yield quantitative measurements of elements ranging from sodium (Na) through lead (Pb). A spectrum of X-ray counts versus photon energy is acquired and displayed during analysis, with individual peak energies corresponding to each element and peak areas corresponding to elemental concentrations. The source of x-rays in the PANalytical Epsilon 5 analyzer is a side window x-ray tube with a dual (Sc/W) anode. X-rays are focused on one of 10 secondary targets which in turn emit polarized x-rays used to excite a sample. X-rays from a secondary target or the tube are absorbed by the sample, exciting electrons to high level orbitals. As the electrons return to their ground state, photons are emitted which are characteristic of the quantum level jumps made by the electron; the energy of the emitted photons are, therefore, characteristic of the elements contained in the sample. The fluoresced photons are detected in a solid state Germanium (Ge) X-ray detector. Each photon that enters the detector generates an electrical charge whose magnitude is proportional to the photon's energy. The electrical signals from the detector are sorted into energy channels, counted, and displayed. A sample spectrum consists of characteristic peaks superimposed on a background caused by the scatter of x-rays from the tube into the detector. The advantages of XRF analysis include high sensitivity for a number of elements, the ability to analyze small quantities of sample, and the non-destructive nature of the analysis.

Calibration

Three types of standards are used: elemental thin film standards from μ Matter, multiple element thin film standards from μ Matter, and NIST certified thin film standards. All standards are stored in PetriSlides and kept in a vacuum desiccator when not in use to retard oxidation and loss of volatile elements. Certificates of elemental concentrations are provided by the manufacturer. The software package calculates a linear regression line for each element using Nuclepore blanks and at least one standard for each element. The XRF analyzer is recalibrated approximately every 12 months using the μ Matter thin film standards. Standards including elements from Na to Pb are analyzed in standard 37 mm filter holders under the filter analysis application. Calibration factors in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ per counts per second per milliamp are calculated for each element using linear regression analysis by the Epsilon 5 software package. Recalibration is also performed whenever the QA standard indicated a drift of $\geq 5\%$ in calibration. Full

calibrations are performed when the QA standard that is analyzed daily falls outside acceptable limits or when any significant repair or parts replacement is performed on the instrument.

Quality Assurance/Quality Control (QA/QC)

As a part of QA/QC process, the standards used for calibration are also used as unknown concentration samples. The results as unknown samples are compared with certificate values provided by the manufacturer. A drift of $\geq 10\%$ is acceptable in replicate QA standard analysis. In addition, replicates of analyzed samples are performed. Replicate data is examined during the data validation and spectra review step. In general, the replicate $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ data should be within $\pm 10\%$ or within 3 times the reported analytical uncertainties. Exceptions to these criteria may be made for some trace elements, which may vaporize under the high vacuum and decrease between the first and second analyses. During loading and unloading of the filters from the analyzer the operator also should record and flag on the analysis logsheet for quality control.

Signature:



Date: 10/26/2012

Title: Co-Manager of the Environmental Chemistry Laboratory

Landmark West
Room 405
401 Park Drive
Boston, MA 02215

HARVARD SCHOOL OF PUBLIC HEALTH
Exposure, Epidemiology & Risk Program



Technical Report from the Environmental Chemistry Laboratory

Director: Petros Koutrakis, Ph.D
Manager: Mike Wolfson, Ph.D
Title: Gravimetric Analysis of Teflon Filters for $PM_{2.5}$ and PM_{10}
Date: 26 October, 2012

Method

HSPH procedures for weighing $PM_{2.5}$ and PM_{10} filter samples follow the guidelines/specifications set by the USEPA Federal Reference Method (FRM).

The MT5 balance is located in an environmentally controlled room to reduce the effects of static charge and variation in the amount of moisture adsorbed on the filters and the collected particles. The balance also requires stability for both temperature and humidity. Temperature must be maintained between 68 and 74F. Relative Humidity must be maintained between 35% and 45%. A recording hygrothermograph provides a weekly chart of balance room temperature and RH.

Prior to initial weighings the box containing filters is opened slightly to allow out-gassing for several weeks. This opening also allows for equilibration in the temperature and humidity controlled balance room. Prior to sampling, filters must be equilibrated for at least 24 hr prior to weighing. Post-sampling, filters must be equilibrated for at least 48 hr prior to weighing. New filters must be uninspected for holes. USEPA Federal Reference Method (FRM) guidelines require that filters be refrigerated directly after exposure.

Calibration and Quality Assurance/Quality Control (QA/QC)

Autocalibration of the MT5 balance is performed every day prior to weighing filters. Following autocalibration, test weights of 100 and 200 μ g are weighed to verify that the calibration is accurate. Annual performance checks are made by the service representative of the balance manufacturer.

Duplicate weighings are performed for both pre- and post-sampling for filters. If the first and second weights for a sample filter do not agree within a tolerance of ± 5 μ g, it must be re-weighed until this tolerance is achieved.

NIST-traceable temperature calibrations of the hygrothermograph are conducted on a regular basis, along with RH calibrations performed using an NIST traceable reference wet bulb/dry bulb psychrometer.

Signature: *Mike Wolfson* Date: 26 October, 2012

Title: Manager of the Environmental Chemistry Laboratory