

Concentraciones en tiempo real, dinámica atmosférica y contribución de fuentes: Informe de diagnóstico histórico y monitoreo continuo de niveles de concentración de Arsénico atmosférico en la ciudad de Calama

Santiago, 23 de Diciembre de 2022

Concentraciones en tiempo real, dinámica atmosférica y contribución de fuentes: Informe de diagnóstico histórico y monitoreo continuo de niveles de concentración de Arsénico atmosférico en la ciudad de Calama

Autores, en orden alfabético:

Claramunt Ancavil, Tomás Antonio (Qco. Amb.), UChile
García González, Andreina Evelin (Dra.), AMTC
Leiva Guzmán, Manuel Andrés (Dr.), UChile
Navarro Frez, Luis Alberto (Msc. e Ing.), UChile
Sánchez Puentes, Luis Felipe (Dr.(c)), UChile
Toro Araya, Richard Eduardo (Dr.), UChile
Valdés Durán, Ana Verónica (Dra.), UChile

Contacto:

Dr. Richard Toro Araya, rtoro81@uchile.cl
Dr. Manuel A. Leiva, manleiva@uchile.cl

Fecha del informe: 23 de Diciembre de 2022

Propiedad Intelectual: La propiedad del presente informe corresponde a la Universidad de Chile, Facultad de Ciencias y Corporación Nacional del Cobre (CODELCO), Chile. Esta obra está protegida por derechos de autor y/u otras leyes aplicables. Queda prohibido cualquier uso que se haga de la obra que no cuente con la autorización de los autores.

Financiamiento: La presente investigación fue financiada en el marco del proyecto titulado Estudio Arsénico 2022 CODELCO: Concentraciones en tiempo real, dinámica atmosférica y contribución de fuentes financiado por Corporación Nacional del Cobre (CODELCO) y por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo mediante el *Programa de Equipamiento Científico y Tecnológico Grant: ANID/FONDEQUIP Grant No EQM190045*

Declaración posibles conflictos de interés: Los autores, declaran que no han estado sujetos a ninguna situación que pueda dar lugar a un conflicto de intereses en lo que se refiere a la ejecución y redacción del presente informe y que en ningún caso se vió afectada la imparcialidad y/o posición/capacidad para cumplir debida y apropiadamente la investigación, escritura y/o recomendaciones contenidas en el mismo.

Declaración de exclusión de responsabilidades: AMTC y la Universidad de Chile ni sus empleados serán responsables por ningún daño, cualquiera sea su especie o naturaleza, incluyendo, pero sin que ello signifique limitación alguna, a los daños directos, indirectos, previsibles o no previsibles, consecuentes, incidentales o punitivos o en general cualquier tipo de daño o perjuicio que pudiera ser consecuencia o relación del uso o lectura de cualquier material, información, cualificaciones o recomendaciones que contenga el presente informe.

Índice de Contenidos

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | Resumen ejecutivo | 7 |
| 2. | Antecedentes | 10 |
| 2.1. | Arsénico en el Ambiente | 10 |
| 2.2. | Arsénico en Chile | 11 |
| 2.2.1. | Antecedentes origen natural | 11 |
| 2.2.2. | Antecedentes origen antrópico..... | 12 |
| 2.3. | Contaminación atmosférica en Calama..... | 13 |
| 2.3.1. | Estudios de calidad de aire realizados en la zona circundante a la ciudad de Calama | 13 |
| 2.3.2. | Mediciones continuas de Arsénico en la ciudad de Calama..... | 14 |
| 2.3.3. | Antecedentes geológicos del área de estudio | 14 |
| 3. | Objetivos | 15 |
| 4. | Metodología..... | 16 |
| 4.1. | Descripción del área de estudio..... | 16 |
| 4.2. | Mediciones históricas de As (2016-2021)..... | 18 |
| 4.2.1. | Análisis de tendencias históricas de As..... | 18 |
| 4.2.1 | Evaluación trianual de As en el período 2019-2021..... | 19 |
| 4.3. | Equipamiento y mediciones 2022 | 19 |
| 4.3.1. | Composición elemental de PM ₁₀ | 19 |
| 4.3.2. | Distribución de tamaños del material particulado | 20 |
| 4.3.3. | Gases atmosféricos y variables meteorológicas..... | 21 |
| 4.4. | Procesamiento y análisis de datos..... | 21 |
| 4.4.1. | Validación y preparación de datos..... | 21 |
| 4.4.2. | Análisis estadístico y gráfico de la información disponible | 22 |
| 4.5. | Análisis preliminar de fuentes..... | 23 |
| 4.6. | Revisión de literatura internacional sobre normativas de arsénico | 25 |
| 5. | Resultados y Discusión | 26 |
| 5.1. | Niveles de concentración históricos de As..... | 26 |
| 5.1.1. | Valores del Límite Superior y Valores anómalos Anuales..... | 30 |
| 5.1.2. | Variabilidad estacional de las concentraciones de As..... | 32 |
| 5.1.3. | Análisis de tendencias históricas de la concentración de As | 34 |
| 5.1.4. | Evaluación trianual de As periodo 2019-2021. | 34 |
| 5.2. | Monitoreo continuo de los niveles de concentración de As..... | 36 |
| 5.2.1. | Niveles de concentración de As en la atmósfera en el período Agosto-Septiembre (2016-2022) | 36 |
| 5.2.2. | Evaluación trianual del período Junio-Julio (2019-2021) y campaña Junio-Julio año 2022 | 38 |
| 5.2.3. | Meteorología período de estudio (Agosto-Septiembre, 2022)..... | 39 |
| 5.3. | Trazabilidad preliminar de fuentes..... | 41 |
| 5.3.1. | Efecto del régimen de vientos en las concentraciones de Arsénico..... | 41 |
| 5.3.2. | Factor de Enriquecimiento | 44 |
| 5.3.3. | Evaluación de otros contaminantes atmosféricos y su relación con los niveles de concentración de Arsénico en la zona. | 46 |
| 5.3.3.1. | Distribución de tamaño del material particulado en la zona..... | 47 |
| 5.3.3.2. | Análisis de correlación de otros contaminantes atmosféricos con Arsénico..... | 48 |

| | | |
|----------|--|----|
| 5.3.3.3. | Variabilidad diurna de Arsénico y contaminantes relacionados..... | 49 |
| 5.4. | Niveles de línea base de As en la ciudad de Calama | 51 |
| 6. | Conclusiones | 53 |
| 7. | Recomendaciones | 55 |
| 8. | Referencias | 56 |
| 9. | Anexos..... | 61 |
| 9.1. | Anexo 1. Revisión de literatura internacional sobre normativas de arsénico | 61 |
| 9.1.1. | Bases de tiempo de normativas y lineamientos de arsénico. | 73 |
| 9.1.2. | Comentarios respecto de una norma de arsénico en Chile | 74 |
| 9.1.3. | Cumplimiento normativo en la División Chuquicamata. | 76 |
| 9.1.4. | Comentarios para establecer una normativa de arsénico. | 77 |
| 9.2. | Anexo 2. Figuras del análisis de tendencia (TheilSen) | 80 |
| 9.3. | Anexo 3. Material suplementarios mediciones continuas en la estación PVK..... | 82 |
| 9.4. | Anexo 4. Geología Regional | 83 |

Índice de Tablas

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabla 1. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Centro en el período 2016-2022. | 26 |
| Tabla 2. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación CD 23 de Marzo en el período 2016-2022. | 26 |
| Tabla 3. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Escuela Pedro Vergara Keller (P.V.K.) en el período 2016-2022. | 27 |
| Tabla 4. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Hospital del Cobre en el período 2016-2022. | 27 |
| Tabla 5. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Chiu Chiu en el período 2016-2019..... | 27 |
| Tabla 6. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Nueva Chiu Chiu en el período 2019-2022. | 28 |
| Tabla 7. | Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación SML en el período 2016-2019...28 | |
| Tabla 8. | Estimación de tendencias históricas de As en los sitios de muestreo de la División Chuquicamata...34 | |
| Tabla 9. | Estadígrafos División Chuquicamata, por sitio de muestreo para las concentraciones de As registradas en el período trienal 2019-2021. | 35 |
| Tabla 10. | Estadígrafos descriptivos de la distribución de la data de As del período Agosto-Septiembre de los años 2016-2022. La tabla incluye datos históricos (discontinuos) obtenidos mediante muestreadores de alto volumen y mediciones continuas (ng m^{-3}), obtenidas en el marco del presente estudio con el equipo Xact 625i..... | 37 |
| Tabla 11. | Estadígrafos correspondientes a las variables meteorológicas: presión (P), temperatura (T°), Humedad Relativa (RH) y Velocidad de vientos (ws). | 39 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Área de estudio del presente informe. Se destacan la Región de Antofagasta, la ciudad de Calama y su entorno caracterizado por la presencia de actividades mineras a cielo abierto y la fundición Chuquicamata, todas ubicadas al norte de la zona urbana..... | 17 |
| Figura 2. Descripción de un diagrama de cajas y la información estadística que contiene (Modificado de Reimann et al., 2008)..... | 22 |
| Figura 3. Series de tiempo de la concentración de As para los siete sitios de muestreo en la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m^{-3} (azul) y estándar para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m^{-3} (anaranjado)..... | 29 |
| Figura 4. Diagramas de caja por año en cada sitio de muestreo de la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m^{-3} (azul) y dos estándares para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m^{-3} (anaranjado) y 300 ng m^{-3} (rosado)..... | 31 |
| Figura 5. Diagramas de caja por mes en cada sitio de muestreo de la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m^{-3} (azul) y dos estándares para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m^{-3} (anaranjado) y 300 ng m^{-3} (rosado)..... | 33 |
| Figura 6. Análisis comparativo entre los sitios de muestreo de la División Chuquicamata para el período 2019-2021. Se presentan un diagrama de cajas integrado y un análisis de tendencias para los últimos tres años concluidos en estudio (2019-2021) para analizar una potencial evaluación del cumplimiento de una NPCAAs en una base de cálculo anual (media) y diaria (Percentil 98) para tres años calendario..... | 35 |
| Figura 7. Diagramas de caja para el período Agosto-Septiembre de cada año de mediciones entre 2012-2022. La figura incluye datos históricos (discontinuos) obtenidos mediante muestreadores de alto volumen y mediciones continuas obtenidas en el marco del presente estudio con el equipo Xact 625i. En la parte inferior de cada diagrama se destaca en rojo, el número de días monitoreados en cada período. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de la EU para As de 6 ng m^{-3} (azul) y los niveles propuestos en el informe de "Propuesta de Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico" (MMA-DICTUC, 2022) de 15 ng m^{-3} (amarillo), 23.3 ng m^{-3} (rojo) y $46,6 \text{ ng m}^{-3}$ (rosado). Notar que la escala de eje de las ordenadas es logarítmica..... | 38 |
| Figura 8. Con la distribución de los datos correspondiente al período Agosto-Septiembre de los años 2019-2021 (izquierda, histórico) y período Agosto-Septiembre del año 2022 (derecha, Xact 625i). | 39 |
| Figura 9. Variaciones diarias de presión (P), temperatura (T°) y humedad relativa (HR). | 40 |
| Figura 10. Rosas de vientos estación PVK durante el período de medición separando los datos en períodos diurno (07:00 - 18:00h) y nocturno (19:00 - 06:00h). | 41 |
| Figura 11. Diagrama polar bivariado de los niveles de concentración de As en todo el período en estudio en la estación PVK (izquierda) empleando la opción min.bin=3 y un factor k=50. Mapa del sitio en estudio (derecha) donde se destaca la ubicación de la estación PVK, la Fundición Chuquicamata y las zonas de explotación de las minas Ministro Hales, Radomiro Tomic y la antigua zona de explotación de la Mina Chuquicamata | 42 |
| Figura 12. Diagramas polares bivariados de los niveles de concentración de As separando la información en el período diurno (07:00-18:00 horas) y nocturno (19:00-06:00 horas). Se empleó la opción min.bin=3 y un factor k=20. | 42 |
| Figura 13. Diagramas polares bivariados de los niveles de concentración de As empleando la Función de Probabilidad Condicional (CPF). | 43 |
| Figura 14. Serie de tiempo de los factores de enriquecimiento calculados en base a valores referenciales de As y Al y su relación con los niveles de concentración de As, Al, Cu y Zn..... | 45 |
| Figura 15. Diagramas de caja de los niveles de concentración de elementos presentes en MP_{10} durante el período de monitoreo (17 Agosto - 13 Septiembre) en la Estación PVK. | 46 |

Figura 16. Distribución de tamaño del material particulado en la estación PVK en el período de mediciones continuas. Se destacan el modo de acumulación, el modo grueso y el diámetro de transición entre ambos modos (1.00 μm en rojo).47

Figura 17. Coeficiente de correlación de Spearman entre Arsénico y otros contaminantes registrados en el período de medición en la estación PVK.48

Figura 18. Perfiles diurnos de los niveles de concentración de As,Cu, Zn, PM₁₀, PM_{2.5}, Si, Al en la estación PVK y SO₂ en las estaciones Complejo Deportivo (CD) y estación Centro (EC). 50

Figura 19. Perfil diurno de concentración de As y criterios para la estimación del nivel de concentración de línea base de As para la estación PVK en el período de medición.52

1. Resumen ejecutivo

El presente informe tiene como objetivo caracterizar los niveles de concentración de metales y metaloides asociados a MP_{10} , en especial de Arsénico (As), en la ciudad de Calama mediante el análisis histórico de las concentraciones de As entre los años 2016-2022 en siete sitios de monitoreo discontinuo ubicados en las inmediaciones de la fundición Chuquicamata y mediciones continuas de metales pesados asociados MP_{10} y distribución de tamaños de MP en la estación Pedro Vergara Keller (PVK), con el objeto de comprender la dinámica atmosférica de As y generar antecedentes que aporten al proceso de elaboración de la nueva Norma Primaria de Calidad de Aire para Arsénico (NPCAAs). Se realizó una campaña de monitoreo continuo entre el 17 de Agosto y el 13 de Septiembre del año 2022 con el equipo Xact 625i instalado en la estación PVK de la ciudad de Calama, obteniendo un total de 629 mediciones horarias. Además, se realizaron mediciones horarias de la distribución de tamaños del MP y variables meteorológicas para comprender la dinámica atmosférica del As y su relación con otros contaminantes en el área de estudio.

A través del análisis histórico de las concentraciones de As en las inmediaciones de la Fundición Chuquicamata se puede concluir lo siguiente: i) la media anual siempre es mayor a la mediana anual. ii) la diferencia entre la mediana y la media anual se explica a través del análisis de los valores del Límite Superior ($Q3-LS$), iii) la distribución de los valores del Límite Superior (LS) y los valores anómalos permiten identificar eventos que incrementan las concentraciones anuales. iv) la identificación de los eventos que incrementan las concentraciones anuales permitiría orientar las gestiones tendientes a disminuir el promedio anual de As. El análisis de tendencias históricas de los niveles de concentración media de As empleando el estimador de tendencias TheilSen mostró una disminución estadísticamente significativa de las concentraciones de As para la mayoría de los sitios de muestreo en estudio. Las reducciones de la concentración media de As estadísticamente significativas con un nivel de confianza de al menos el 95% se encuentran en el rango de -7.71 a -31.6 % año⁻¹ para el período 2016-2021.

Las mediciones continuas realizadas en el año 2022 son consistentes con las mediciones históricas realizadas con mediciones discontinuas en la estación PVK en el período 2016-2021. Adicionalmente, una intercomparación entre 8 mediciones de As discontinuas y los promedios diarios de As calculados a partir de las mediciones horarias del equipo Xact 625i mostró una pendiente de 0.99 y un coeficiente de determinación de 0.89, confirmando la consistencia entre ambas metodologías de medición de As contenido en MP_{10} . El registro de concentraciones horarias aumentó el nivel de dispersión de las mediciones realizadas respecto a los registros históricos con resolución temporal diaria, encontrando eventos agudos de concentración de As que alcanzaron los 493.1 ng m⁻³.

La media de los tres últimos años históricos analizados (2019-2021) se encuentran por debajo de los tres escenarios normativos de 15 ng m⁻³, 23.3 ng m⁻³ y 46.6 ng m⁻³ en la propuesta de una NPCAAs elaborado por DICTUC y solicitado por el Ministerio de Medio Ambiente (MMA-DICTUC, 2022). Las mediciones obtenidas en el año 2022 difieren del período trianual analizado, cuya la mediana quedó en el límite del valor 23.3 ng m⁻³ y la media superó este valor sin sobrepasar la concentración de 46.6 ng m⁻³. Es importante destacar que la comparación de los registros del año

2022 con los diferentes escenarios normativos sólo debe interpretarse en términos referenciales y no corresponde a una evaluación del cumplimiento de los estándares de calidad de aire para As propuestos, ya que los datos obtenidos corresponden al período de medición entre agosto y septiembre de 2022. Pese a lo anterior y en consideración a que las concentraciones de As en las estaciones ubicadas en la ciudad de Calama y en particular en la estación PVK, presentan una baja variabilidad estacional, es razonable suponer que la comparación y los resultados obtenidos en esta campaña de mediciones continuas es representativa de los niveles de concentración de As a lo largo del año.

Un análisis del Factor de Enriquecimiento (FE) de As en el área de estudio considerando valores referenciales internacionales de As y Aluminio (Al) de la corteza superficial mostró que el As contenido en MP_{10} presenta un factor de enriquecimiento de 174, que implica la presencia de fuentes antrópicas de As en el área de estudio. La variabilidad temporal de los FE horarios mostró que se mantienen por sobre 50 la mayor parte del período de medición, alcanzando máximos por sobre 1000 (para el FE) que coinciden con los máximos de concentración de As, confirmando que los eventos críticos de concentración de As tienen un origen antrópico en el área de estudio.

Los registros de la distribución de tamaños del material particulado mostraron que las partículas de diámetros entre 1.30 a 10.00 μm (modo grueso) y fracciones de diámetro superior (hasta 32.00 μm) representan el mayor aporte a la concentración en masa del material particulado en la ciudad de Calama. En promedio, el aporte del modo grueso puede llegar a ser 33.3 veces superior al de las partículas finas de diámetros entre 0.25 a 0.80 μm (modo de acumulación). Los coeficientes de correlación con As más altos (>0.6) se obtuvieron para las partículas del modo grueso, destacando la importancia de las actividades extractivas de las diferentes divisiones ubicadas al norte de la ciudad de Calama como fuentes de emisión de As.

El análisis del régimen de vientos y su relación con los niveles de concentración de As en escala horaria mostró que las máximas concentraciones horarias de As ($> 100 \text{ ng m}^{-3}$) se producen cuando el viento sopla desde el norte con una velocidad de 2-3 m s^{-1} . Debido a la magnitud de la velocidad del viento que acompaña estos máximos de concentración de As, se descarta que su origen sea atribuible a material particulado re-suspendido por acción del viento. Por otra parte, como las actividades mineras a cielo abierto de las diferentes divisiones (Ministro Hales, Chuquicamata y Radomiro Tomic), la fundición Chuquicamata y la planta de tostación de la División Ministro Hales que operan en las inmediaciones de la ciudad de Calama se ubican en dirección norte respecto a la estación de monitoreo, las concentraciones de As detectadas se atribuyen a las emisiones de las fuentes mencionadas. El análisis de correlación de As con otros contaminantes atmosféricos registrados en el período de medición y la evaluación del régimen de vientos sobre los niveles de concentración de As confirma que las principales fuentes de As en la zona son la Fundición Chuquicamata y la planta de tostación DMH (alta correlación con Cu y Zn) y la suspensión de material particulado producto de las actividades extractivas que se desarrollan en las zonas de explotación a rajo abierto (alta correlación con Si y Al).

Debido a que todas las fuentes de As identificadas estuvieron en operaciones normales durante el período de mediciones continuas, un análisis de los perfiles diurnos de As y su relación

con el régimen de vientos característico de la zona fue propuesto para estimar los niveles de línea base de As en la ciudad de Calama. El criterio para la estimación del nivel de línea base de As consistió en encontrar la condición de mejor ventilación en la ciudad de Calama en ausencia del impacto de las emisiones de las fuentes de As identificadas en las inmediaciones. Esta condición se produce durante las tardes con vientos provenientes desde el suroeste (áreas sin actividades mineras) con velocidad suficiente para dispersar las emisiones de las fuentes ubicadas al norte de la ciudad. Este análisis permitió estimar un nivel de línea base de As en la zona en estudio de 13 ng m^{-3} , valor que es 4 ng m^{-3} superior al nivel de línea base nacional de 9 ng m^{-3} indicado en la propuesta de NPCAAs solicitado por el Ministerio del Medio Ambiente (MMA-DICTUC, 2022). Por lo tanto y a la luz de los resultados obtenidos en el presente estudio, la línea base de As propuesta puede resultar insuficiente para describir el nivel de concentración de línea base de la ciudad de Calama.

Finalmente, a través del análisis de la normativa internacional de calidad de aire para As se constató que existen estándares, lineamientos y valores de referencia para períodos de exposición de 30 minutos, 1 hora, 8 horas, 24 horas y Anual. Estos estándares, lineamientos y valores de referencia propuestos alrededor del mundo presentan una alta heterogeneidad, con límites horarios entre 3 y 9900 ng m^{-3} , límites diarios (24 horas) entre 0.2 y 2000 ng m^{-3} y límites anuales entre 0.2 y 1000 ng m^{-3} . Por otro lado, en zonas urbanas de Europa se han reportado valores de línea base en el rango de 0.5 - 3 ng m^{-3} , excluyendo de este rango a zonas aledañas a fundiciones de Cu y Pb, por lo que a través de la revisión de literatura internacional, no fue posible establecer un valor de línea base característico de áreas mineras y/o industriales alrededor del mundo. El establecimiento de regulaciones de calidad de aire para As ha seguido planes y pautas muy diversos alrededor del mundo siguiendo los principios preventivos y de gradualidad abriendo espacios para conciliar el desarrollo de actividades productivas con la protección de la salud de las personas expuestas a niveles de concentración de As en el aire. En este sentido, la realidad nacional presenta complejidades inherentes a la naturaleza variable de los niveles de línea base de As existentes en cada territorio. Por lo tanto, la estimación y socialización de los niveles de línea base en zonas pobladas aledañas a actividades mineras y fundiciones de Cobre basadas en diferentes metodologías como la presentada en este estudio, contribuirá a validar y legitimar la nueva NPCAAs por parte de todos los actores involucrados en el proceso.

2. Antecedentes

2.1. Arsénico en el Ambiente

Arsénico (As) está ampliamente distribuido en todos los compartimentos de la Tierra, proveniente de fuentes naturales y antropogénicas. Arsénico está presente en más de 200 formas minerales, principalmente arseniatos, sulfuros y sales azufradas. La química del arsénico es compleja, ya que implica una variedad de estados de oxidación, especies aniónicas y catiónicas, y se presenta como compuestos inorgánicos y orgánicos (Rae, 2020; Yuan et al., 2022).

La toxicidad del As está relacionada con las diferentes formas químicas y estados de oxidación en que pueda encontrarse, los cuales son -3, 0, 3 y 5, siendo 3 y 5 los más comunes en muestras ambientales (Raju, 2022). Puede encontrarse en el agua subterránea, agua potable, biota, suelo, alimentos y en el aire, en fase gaseosa en la forma de Arsinas (AsH_3) (Raju, 2022). En el aire, el arsénico existe predominantemente unido a las partículas, y suele estar presente como una mezcla de arsenito y arseniato, con una cantidad insignificante de especies de arsénico orgánico, excepto en las zonas que utilizan plaguicidas con arsénico o con actividad biótica. El arsénico metilado es un componente menor en el aire de las zonas suburbanas, urbanas e industriales, y que la mayor parte inorgánica del aire está compuesta por compuestos trivalentes y pentavalentes (Jacobson-Kram et al, 1984). Arsinas metiladas y en fase sólida asociado al material particulado atmosférico, representan una importante vía de dispersión y exposición al As (Sánchez-Rodas et al., 2015; Csavina et al. 2012).

La exposición humana al arsénico es un problema de salud mundial (Rahaman et al., 2021). Entre las afecciones más comunes provocadas por la exposición crónica se encuentran el cáncer de pulmón, de piel y de vejiga (Palma-Lara et al., 2020). Se ha demostrado que la presencia de As en aire incrementa la incidencia de cáncer de pulmón (Yoshikawa et al., 2008) y a nivel celular el As trivalente interactúa con proteínas y enzimas causando estrés oxidativo y alteraciones del ADN por metilación (Kitchin y Wallace, 2008). La exposición humana al arsénico a través del aire se produce generalmente en concentraciones muy bajas que van de 0,4 a 30 ng m^{-3} (Fatoki & Badmus, 2022). La Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos ha estimado que los seres humanos suelen inhalar entre 40 y 90 ng de arsénico al día. En zonas no contaminadas, se inhalan aproximadamente 50 ng o menos de arsénico al día (EPA, 2014).

En años recientes, organizaciones internacionales y gobiernos de algunos países han establecido estándares de calidad del aire para regular los niveles de concentración de As en el aire en orden a proteger la salud de las personas. La primera regulación en relación a los niveles de concentración de As en aire ambiente fue establecida por la Unión Europea en el año 2005 (Directive 2004/107/EC, 2005), indicando un valor objetivo de 6 ng m^{-3} en material particulado de diámetro aerodinámico menor a 10 μm (PM_{10}) como concentración anual. Nueva Zelanda (NZ, 2002) y Ontario, Canadá (QDdEO, 2010) han establecido estándares de calidad de aire anuales de 5.5 ng m^{-3} y 10 ng m^{-3} , sin distinción de áreas urbanas, rurales o industriales. Por otra parte, aunque en algunos casos se establecen límites de exposición ocupacional, la mayoría de los países no ha establecido una legislación relativa al As en aire ambiente.

El Arsénico presente en el aire proviene de fuentes naturales y antropogénicas (Fatoki & Badmus, 2022). Entre las fuentes naturales que emiten As a la atmósfera se pueden mencionar emisiones desde el suelo por el metabolismo microbiano, la actividad volcánica, la erosión eólica, los incendios forestales y los aerosoles marinos. Entre las fuentes antropogénicas se destacan las emisiones de la minería y la quema de combustibles fósiles. Se ha estimado que cerca de dos tercios de las emisiones de As a la atmósfera provienen de fuentes antropogénicas (Chilvers y Peterson, 1987).

La distribución del arsénico a nivel mundial muestra una gran heterogeneidad espacial, con altas concentraciones sobre Chile, el este de China y la India. La concentración media mundial de As en la atmósfera ha sido estimada en 2.8 ng m^{-3} (Chilvers y Peterson, 1987). Sin embargo, debido al incremento de la actividad industrial alrededor del mundo, esta cifra publicada en el año 1987 podría estar subestimada (Han et al., 2003). En zonas urbanas de China, se han reportado concentraciones medias de 51 ng m^{-3} (Duan y Tan, 2013), mientras que en zonas urbanas de Europa se han reportado valores anuales de línea base en el rango de $0.5 - 3 \text{ ng m}^{-3}$, excluyendo de este rango a zonas aledañas a fundiciones de Cu y Pb (Sánchez-Rodas et al., 2015; Zevenhoven et al., 2007). Mediciones de la calidad del aire en el territorio de Bor (Serbia), realizadas en lugares de muestreo de la zona urbana-industrial, suburbana y rural durante el período 2003-2008 registraron valores 100 veces superiores al valor límite de 6 ng m^{-3} (Antonijević et al., 2010). En Chile se observó un aumento medio de la concentración de arsénico de $0,34 \text{ ng m}^{-3}$ entre 2005 y 2015 (Zhang et al., 2020).

La minería del Cobre (Cu) es la fuente de emisión más importante de As debido al proceso de transformación de sulfuros metálicos (piritas) llevado a cabo en fundiciones y refinerías de Cu. Las piritas pueden contener hasta un 10% en masa de As, que puede ser emitido a la atmósfera durante el proceso de tostación del concentrado (Sánchez-Rodas et al., 2015; Howell et al., 2014). La producción de otros metales como Plomo (Pb), Cinc y Acero también pueden ser importantes fuentes de As. La quema de carbón es la segunda fuente principal de As. A nivel mundial, las fundiciones de Cu y la quema de carbón representan el 60% de las emisiones totales de As (Matschullat, 2000).

2.2. Arsénico en Chile

2.2.1. Antecedentes origen natural

Desde principios del siglo pasado, Chile ha sustentado su economía en la actividad minera, caracterizada por la presencia de pórfidos de cobre-molibdeno y oro epitermal ubicados principalmente en el centro y norte del país (Oyarzún et al., 2016). En Chile, As es un elemento enriquecido en pórfidos de cobre y en epitermales de alta sulfidación del Cenozoico (Oyarzún et al., 2003). En algunos casos, altas concentraciones naturales de As se encuentran asociadas a depósitos ricos en cobre explotados durante siglos (Tapia et al., 2019). Según Tapia et al. (2019), en el norte de Chile ($17^\circ - 30^\circ$ Latitud Sur) se encuentran grandes depósitos de cobre a lo largo del Sistema de Falla Domeyko asociados a intrusivos Cenozoicos. Estos contienen minerales ricos en As como la tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_3$) y enargita (Cu_3AsS_4) como, por ejemplo, el yacimiento El Indio (Oyarzún et al.,

2016), La Escondida (Padilla et al., 2001) y el Salvador (Watanabe and Hedenquist, 2001). Posteriormente, con el levantamiento de La Cordillera de Los Andes, se formaron depósitos evaporíticos de Li-As-B (Litio-Arsénico-Boro) en cuencas cerradas del Plateau Altiplano-Puna (Alonso et al. 1991; Tapia et al. 2018). Además, se formaron volcanes cuaternarios y epitermales de oro (Sillitoe et al. 1991).

Tapia et al. (2019) sostiene que, a diferencia del norte de Chile, el sur presenta una escasez de datos de suelos, sedimentos y rocas. Sin embargo, la información disponible indica la presencia natural de As en rocas y sedimentos de las regiones de Arica y Parinacota, así como en la región de Tarapacá. Esto no quiere decir, que las otras matrices ambientales (aguas, suelos, etc.) en el resto del país, presenten necesariamente contenidos naturales de As.

Estudios previos han reportado valores importantes de As en precipitados salinos del Desierto de Atacama (Tapia et al. 2018b), estructuras de sinterización del Campo Geotérmico Puchuldiza (Sánchez-Yáñez et al. 2017) y Géiseres El Tatio (Nicolau et al. 2014), evaporitas de la meseta Altiplano-Puna (Alonso et al. 1991), depósitos minerales como el depósito epitermal de alta sulfuración de El Indio que contiene cantidades importantes de enargita (Jannas et al. 1990), y sedimentos en la cuenca del río Elqui (Oyarzún et al. 2004; Oyarzún et al. 2006; Pizarro et al. 2010).

En resumen, Chile presenta un contenido geológico de As de origen diverso y las concentraciones más altas se encuentran en salmueras, aguas termales, rocas volcánicas y precipitados salinos. Respecto de fuentes naturales, aproximadamente un tercio del arsénico presente en la atmósfera terrestre es de origen natural (Bundschuh et al., 2021). La acción volcánica es la fuente natural más importante. La siguiente fuente más importante es el vapor que contiene arsénico y que se genera a partir de formas sólidas o líquidas de sales de arsénico a bajas temperaturas. El arsénico inorgánico de origen geológico se encuentra en las aguas subterráneas utilizadas como agua potable en varias partes del mundo, incluido Chile. Los compuestos orgánicos de arsénico, es decir, los que contienen carbono, se encuentran principalmente en los organismos que viven en el mar, aunque también se han encontrado algunos de estos compuestos en especies que viven en tierra.

2.2.2. Antecedentes origen antrópico

A pesar de los antecedentes sobre la presencia natural de As, preferentemente en el norte de Chile, también deben considerarse las diferentes fuentes antrópicas que contribuyen con emisiones de As al medio ambiente. En Chile central existen diversos antecedentes relacionados con distintas fuentes (naturales y antrópicas) de As en PM_{10} y $PM_{2.5}$. Estudios realizados en Santiago, Valparaíso, Viña del Mar y Rancagua, relacionan la presencia de As con fundiciones de cobre (Artaxo et al., 1999; Romo-Kröger et al., 1994; Kavouras et al., 2001; Hedberg et al., 2005; Moreno et al., 2010; y Valdés et al., 2013) con combustión de carbón (Valdés et al., 2013). Kavouras et al. (2001) en Rancagua relaciona el As con emisiones de vehículos, mientras que en Valparaíso y Viña del Mar con formación de sulfatos secundarios. Artaxo et al. (1999) y Moreno et al. (2010) relacionan también en Santiago el As con polvo resuspendido.

2.3. Contaminación atmosférica en Calama

Las ciudades de Chile han mostrado un deterioro en la calidad del aire, asociado principalmente a altas concentraciones de material particulado (MP) atmosférico. Los problemas de calidad del aire en los centros urbanos del extremo sur de Chile suelen estar asociados con el MP emitido por la quema de leña utilizada para calentar las casas (Molina et al., 2017), mientras que los centros urbanos del norte (más cerca del desierto de Atacama) se ven afectados por las emisiones de la gran minería del cobre que opera en las inmediaciones de algunas ciudades (Lagos et al., 2001). Un ejemplo de esta tendencia nacional es la ciudad de Calama (22,26° S, 68,93° O, 2260 m.s.n.m.), que según el Ministerio del Medio Ambiente de Chile está clasificada como “área saturada” de MP₁₀ (es decir, supera el estándar nacional anual de calidad del aire para PM₁₀: 50 µg m⁻³) desde 2009 (D.S. 57, 2009). En la actualidad y según los datos disponibles para las cuatro estaciones disponibles de la red de monitoreo del Sistema Nacional de Información de Calidad de Aire (SINCA), la ciudad de Calama cumple los estándares nacionales de calidad de aire anuales y diarios para todos los contaminantes criterio nacionales, inclusive PM_{2.5}, PM₁₀ y SO₂. Por lo tanto, el actual plan de descontaminación vigente para la Calama se ha establecido con una condición de saturación establecida en el año 2009, pero que hoy en día es inexistente. Los efectos de las MP en la salud humana son bien conocidos y pueden asociarse a un aumento de la morbilidad y mortalidad por enfermedades cardíacas y respiratorias, disminución de la capacidad pulmonar en asmáticos, niños pequeños y adultos mayores, además de un aumento de enfermedades pulmonares obstructivas crónicas (Dockery et al., 1993). Adicionalmente, la Organización Mundial de la Salud (OMS) clasificó al PM urbano como carcinógeno del grupo I en 2013 (Kampa y Castañas, 2008).

Las emisiones de las actividades mineras se encuentran entre las principales fuentes de MP en la ciudad de Calama (González et al., 2021). En dirección norte de la ciudad de Calama se encuentran: i) la mina Ministro Hales (5 km), ii) la División Ministro Hales (DMH, 10 km) donde opera una planta de tostación, iii) la División Chuquicamata (15 km), que comprende una mina de cobre y oro a rajo abierto y una Fundición y iv) la División Radomiro Tomic (DRT, 25 km) (ver Figura 1). Las emisiones de MP pueden ser el resultado de la operación de maquinaria pesada, detonaciones superficiales, y el transporte de minerales en diferentes grados de fragmentación por acción eólica desde acopios y botaderos. Adicionalmente, las emisiones locales de MP y otros gases como CO y NO_x también pueden ser el resultado de una gran flota vehicular mayoritariamente privada (>80%) que superó los 52.000 vehículos en 2017 (González et al., 2021; Instituto Nacional de Estadísticas, 2017a).

2.3.1. Estudios de calidad de aire realizados en la zona circundante a la ciudad de Calama

La calidad del aire en Calama ha sido un tema de preocupación para las autoridades, los habitantes de la ciudad y la industria minera que opera en los alrededores. A principios de la década del 2000, se observó que las concentraciones de MP₁₀ superaban los estándares de calidad del aire nacionales recomendados por el Ministerio de Medio Ambiente (MMA, 2014). Estudios posteriores solicitados en la década de 2000 por la Comisión Nacional del Medio Ambiente de Chile (CONAMA)

de la época, mostraron que esto también se observó en el período 2005-2007 (MMA, 2013). El área impactada se definió con base en un informe técnico que contiene un análisis de trayectorias y una modelación de la calidad del aire proporcionado por la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad Católica de Chile (DICTUC) en diciembre de 2008. Con base en estos resultados, Calama y sus alrededores fueron declarados zona saturada de MP_{10} (D.S. 57, 2009). Simultáneamente, se inició el diseño de un Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA), siguiendo la resolución oficial N° 4002 de la Presidencia de Chile en 2009 (RES-4002, 2009). Este proceso fue terminado en 2017 mediante resolución judicial del MMA de Chile (N° 497) (RES-497, 2017), y se inició un nuevo proceso con nuevos datos disponibles. El 12 de mayo del año 2022 se publicó el Decreto Supremo N°5 que establece el Plan de Descontaminación atmosférica de la Ciudad de Calama y su área circundante (D.S. 5, 2022), 13 años después de declarar a Calama como área saturada de MP_{10} .

2.3.2. Mediciones continuas de Arsénico en la ciudad de Calama

En el contexto actual de la propuesta de elaboración de una Norma Primaria de Calidad de Aire para Arsénico (NPCAAs) en Chile, resulta de gran interés y relevancia la cuantificación y caracterización de la concentración de metales pesados en el material particulado con alta resolución temporal en la ciudad de Calama. En la zona, se han realizado mediciones de Arsénico (As) y otros metales pesados unidos al MP_{10} desde el año 2016. Por lo tanto, las concentraciones de As en escala horaria resultan de gran interés y se pueden utilizar para explorar los patrones diurnos de las concentraciones y estudiar el posible origen del As mediante la comparación de los niveles horarios de As con otros contaminantes y su relación con los patrones de viento y emisiones característicos de la zona.

2.3.3. Antecedentes geológicos del área de estudio

De acuerdo al mapa geológico de Chile, escala 1:1.000.000, las secuencias más antiguas sobre la cual se emplaza la ciudad de Calama, Eoceno - Oligoceno (EO1c), se ubican al este de la ciudad y corresponden a secuencias sedimentarias continentales aluviales y fluviales, compuestas por conglomerados, areniscas y limolitas con intercalaciones menores de yeso, tobas y lavas. Posteriormente, en el centro de la ciudad se encuentran secuencias del Mioceno Superior-Plioceno (MP11), constituidas por secuencias sedimentarias lacustres, fluviales y aluviales, conformadas por limos, arenas, conglomerados, calizas y cenizas volcánicas principalmente. En los alrededores de Calama, se identifican depósitos aluviales, subordinadamente coluviales o lacustres compuestos por gravas, arenas y limos de edad Pleistoceno-Holoceno (Qa). Hacia el sur de la ciudad se registran depósitos fluviales del Pleistoceno-Holoceno (Qf) compuestos por gravas, arenas y limos del curso del río Loa o de sus terrazas subactuales y llanuras de inundación. En la sección de Anexos del informe se presenta un apartado de la Geología Regional con una descripción de las unidades geológicas del área de estudio.

3. Objetivos

El objetivo general que aborda el presente informe es caracterizar los niveles de concentración de metales y metaloides asociados a MP_{10} , en especial de Arsénico, en la ciudad de Calama mediante el análisis de información histórica proporcionada por CODELCO y mediciones continuas de metales pesados asociados al MP_{10} y distribución de tamaños de MP, con el objeto de realizar un diagnóstico de la calidad del aire respecto a los niveles de concentración de Arsénico en la ciudad de Calama que aporte antecedentes al proceso de elaboración de la nueva Norma Primaria de Calidad de Aire para Arsénico (NPCAAs).

Para esto, se consideran los siguientes objetivos específicos:

- Generar antecedentes que aporten con información actualizada al proceso de elaboración de la Norma Primaria de Calidad de Aire para As (NPCAAs) en Chile, incluyendo la revisión de la información histórica obtenida por CODELCO sobre los niveles de concentración de As en el período 2016-2022 para el Distrito Norte.
- Un análisis comparativo entre los niveles de concentración de As trianuales (2019-2021) y estándares de calidad de aire seleccionados de As extraídos de la revisión de literatura internacional sobre normativas de As y de la propuesta de NPCAAs encargada recientemente por el Ministerio de Medio Ambiente que permitan evaluar el grado de cumplimiento de los niveles ambientales de As en la ciudad de Calama.
- Realizar un análisis comparativo entre información histórica discreta (período junio-julio entre los años 2012-2021) y los registros de la campaña de monitoreo continuo realizada en Agosto y Septiembre de 2022.
- Caracterizar las concentraciones de Arsénico en material particulado MP_{10} incluyendo el ciclo diario y el análisis de eventos críticos mediante monitoreo continuo en el sitio con representatividad poblacional de Escuela Pedro Vergara Keller (PVK), ubicado en la ciudad de Calama.
- Caracterizar la distribución de tamaños del material particulado MP_{10} mediante monitoreo continuo para contribuir a analizar el origen geológico vs antrópico del material particulado en el sitio de estudio.
- Evaluar y caracterizar el efecto del régimen de vientos en las concentraciones de Arsénico en el área de estudio.
- Evaluar los niveles de concentración de otros metales pesados, material particulado segregado por tamaño y dióxido de azufre, y su relación con los niveles de concentración de Arsénico en la zona.
- Identificar las potenciales fuentes que contribuyen a las concentraciones de Arsénico en MP_{10} en la ciudad de Calama.

4. Metodología

4.1. Descripción del área de estudio

El área de estudio es la ciudad de Calama y su entorno, perteneciente a la comuna de Calama, Región de Antofagasta (Figura 1). La ciudad se ubica a una altitud media de 2.300 m.s.n.m., tiene una superficie de 15.597 km² y una población al año 2017 de 165.731 personas (INE 2017). La densidad poblacional es de 9 personas por km² y presenta un clima de desierto árido frío. En la cercanía de esta ciudad se pueden encontrar la mina Radomiro Tomic (22.20°s, 68.86°w), la mina Chuquicamata (22,31°s, 68.92°w), la fundición Chuquicamata (22,31°s, 68,89°w), la mina Ministro Hales (22.38°s, 68.91°w), el tranque de relaves Talabre (22,22°s, 68,46°w) y el aeropuerto El Loa (22.50°s, 68.91°w).

La actividad minera en esta comuna ha estado presente desde el periodo prehispánico y más recientemente con una minería más industrializada, siendo la mina de Chuquicamata la más antigua de esta categoría al iniciar sus operaciones 1915, y la mina Ministro Hales la más reciente al iniciar operaciones en el 2016, además de la extracción minera en esta zona se encuentra la fundición Chuquicamata.

La ciudad de Calama cuenta con un programa de vigilancia de la contaminación de la calidad del aire (SINCA 2022) que consta de cuatro estaciones de vigilancia: Estación Centro (EC), Estación Complejo Deportivo 23 de Marzo (CD), Hospital El Cobre (HC) y Estación Pedro Vergara Keller (PVK). Las estaciones más impactadas por los niveles de concentración de As en la zona son CD y PVK, por lo que esta última ubicada en el sector noroeste de la ciudad de Calama (ver Figura 2) fue seleccionada para la instalación de los instrumentos de medición continua de la campaña de monitoreo.

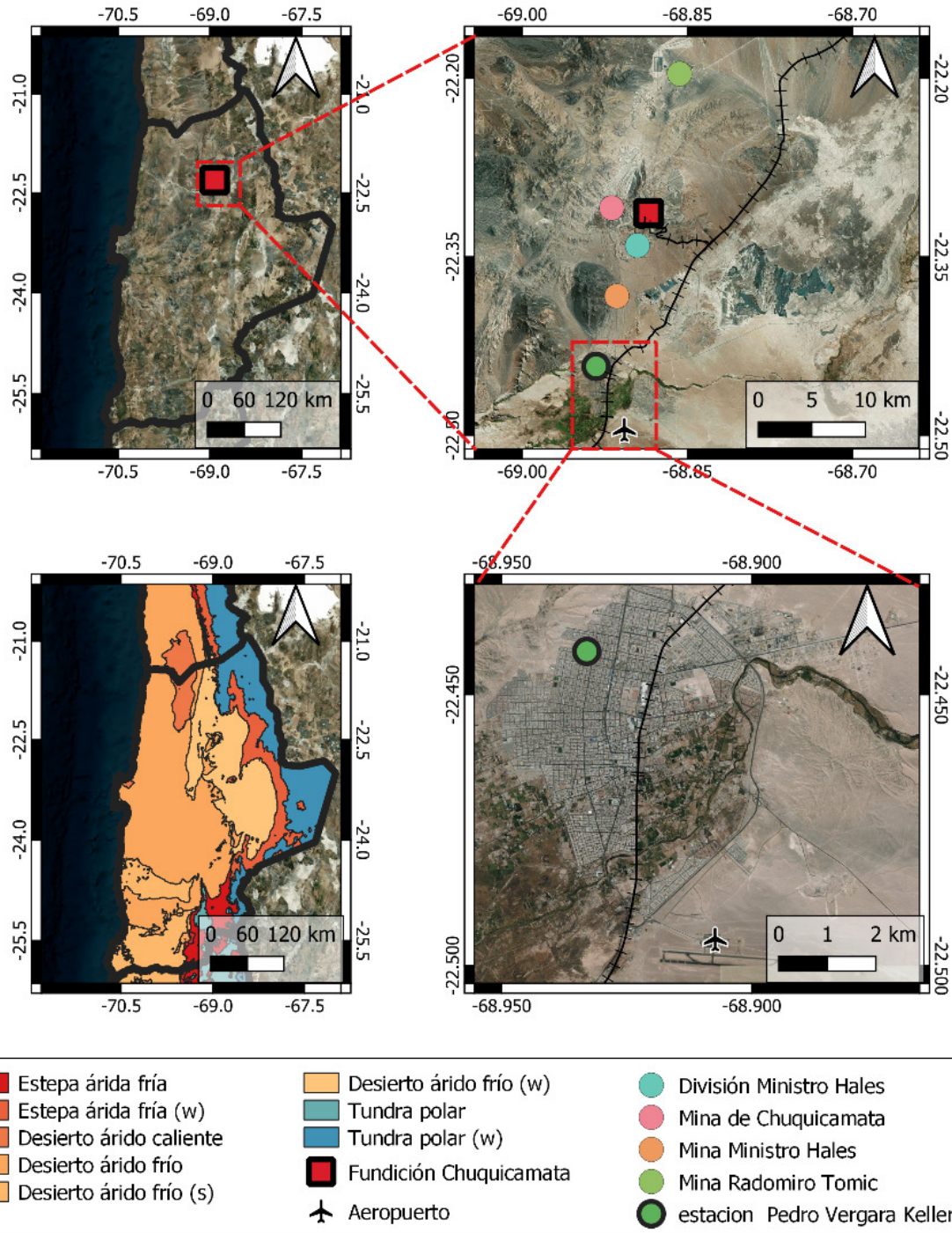


Figura 1. Área de estudio del presente informe. Se destacan la Región de Antofagasta, la ciudad de Calama y su entorno caracterizado por la presencia de actividades mineras a cielo abierto y la fundición Chuquicamata, todas ubicadas al norte de la zona urbana.

4.2. Mediciones históricas de As (2016-2021)

En este informe se analizan las bases de datos entregadas por CODELCO para el período enero 2016 - marzo 2022 para 7 sitios de monitoreo de la división Chuquicamata. El monitoreo discontinuo (o histórico) consta de muestreos cada 3 días mediante equipamiento de Alto Volumen, lo que implica un máximo de 10 muestras por mes. Estas muestras son analizadas para establecer su contenido de metales y metaloides por parte de contratistas externos que reportan los resultados mensualmente. Es importante destacar que todo el proceso desde la toma de la muestra, la cadena de custodia y el análisis químico se realiza por una Entidad Técnica de Fiscalización Ambiental (ETFA).

El procesamiento previo de las bases de datos consistió en los siguientes pasos:

1. Separar y compilar los datos de Arsénico por estación del resto de la información entregada por CODELCO.
2. Reemplazar datos faltantes (días sin mediciones) como datos en formato texto por "NA".
3. Convertir las unidades de la concentración de As de $\mu\text{g m}^{-3}\text{N}$ a $\text{ng m}^{-3}\text{N}$.
4. Ajustar un nuevo formato de las fechas de la forma "dd/mm/yyyy hh:mm" (siendo hh:mm la hora final de un día 23:00) para el trabajo posterior en los programas estadísticos y gráficos.
5. Finalmente, generar archivos en formato de valores separados por comas (extensión ".csv") con la información de As para cada uno de los sitios.

El análisis estadístico de la información proporcionada incluye el cálculo de parámetros estadísticos descriptivos para los niveles de concentración de As para cada año y cada sitio de muestreo en estudio, a saber: media, mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, número de datos disponible y número de datos perdidos. Con la finalidad de observar la completitud y variabilidad intra e interanual de la información disponible a lo largo de los años y sitios de muestreo, se presentan también series de tiempo de los niveles de concentración de As.

4.2.1. Análisis de tendencias históricas de As

Para estimar las tendencias históricas de los niveles de las concentraciones de As en cada uno de los sitios de muestreo, se estimaron las tendencias a largo plazo con base en el estimador de Theil-Sen.

La estimación de tendencias se realizó para las concentraciones medias de As (como una medida del promedio mensual entre todos los años incluidos en el análisis) y para el percentil 98 de las concentraciones diarias (como una medida de los valores máximos mensuales en todos los años incluidos en el análisis). La opción *desestacionalizar* se usó para desestacionalizar los datos y las tendencias se estimaron con un intervalo de confianza del 99% en la pendiente. Los números en color verde muestran la mediana de la pendiente estimada para la concentración de As (en unidades de %/año), el intervalo de confianza al 95% de la pendiente en el paréntesis cuadrado y la significancia estadística de la estimación determinada por el valor p obtenido de la tendencia (***: valor $p < 0.001$; **: valor $p < 0.01$, *: valor $p < 0.05$, +: valor $p < 0.1$; sin símbolo: valor $p > 0.1$ (no-trend)). Las tendencias con un valor p menor a 0,05 se consideran estadísticamente significativas,

dado que este valor implica que las tendencias son significativas con un nivel de confianza estadístico del 95%.

También se realizó una síntesis comparativa de las tendencias históricas en todos los sitios de muestreo. Para la realización del análisis de tendencias de las concentraciones de As en cada estación, se emplea el estimador Theil-Sen. Para estimar la magnitud de la tendencia de una serie temporal de datos se han calculado valores de la pendiente de la misma, expresadas como variación porcentual por unidad de tiempo. Pendientes positivas o negativas indican un aumento o reducción, respectivamente en la evolución de los valores de concentración del contaminante estudiado.

4.2.1 Evaluación trianual de As en el período 2019-2021.

Finalmente, para resumir la información proporcionada, se presentan diagramas de caja que reúnen la información trianual de cada sitio de muestreo (para los años 2019-2021) y en el que se calcula además la media y el máximo de cada día de medición entre todos los sitios de muestreo, presentando estos valores como diagramas de caja adicionales que resumen la condición de calidad del aire para As.

4.3. Equipamiento y mediciones 2022

4.3.1. Composición elemental de PM₁₀

Entre el 17-08-2022 a las 12:00 horas hasta el 13-09-2022 a las 08:00 horas se realizaron mediciones continuas empleando diferentes instrumentos en la estación PVK:

- i) Mediciones de composición elemental en PM₁₀ utilizando un monitor Xact 625i Ambient Metals Monitor (Cooper Environmental Services (CES), OR, USA) con una resolución temporal de 60 minutos;
- ii) Concentraciones de PM y su distribución de tamaños utilizando un espectrómetro de aerosoles GRIMM 11-C (Aerosol Technik GmbH & Co.KG, Ainring, Alemania) con una resolución temporal de 15 minutos, y

El instrumento Xact 625i espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Cooper Environmental Services (CES), OR, USA) de muestreo y análisis diseñado para mediciones en línea y semicontinuas de elementos en aerosoles, está basado en el Método IO-3.3 de la US EPA: Determinación de metales en partículas ambientales usando espectroscopía de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía no destructiva (EDXRF) (US EPA, 2019).

El instrumento colecta partículas en el aire a través de una entrada selectiva de tamaño de partículas MP₁₀ (Tisch Environmental, TE-PM10-D) las que luego son capturadas en un filtro de cinta móvil automatizado a un flujo de 16,7 l/min, que se mantiene dentro de un 1% de variación. Luego al completarse un ciclo predefinido de muestreo la cinta avanza, permitiendo que la muestra recolectada se posicione en el área de análisis. En el área de análisis la muestra es irradiada con rayos X, en tres diferentes rangos de energía. La fluorescencia emitida de rayos X por la muestra es medida con un detector de deriva de silicio (SDD); mientras se recolecta la siguiente muestra en un

punto limpio de la cinta filtrante. El instrumento permite la medición de todo el espectro de rayos X, de modo que más de 20 elementos de la tabla periódica pueden detectarse en forma simultánea. La secuencia de muestreo y análisis es automática, y fue programada para muestrear cada 60 minutos, permitiendo con ello mantener el rendimiento de detección ante diferentes niveles atmosféricos de material particulado y de los límites de detección publicados del elemento de interés, que en el caso del estudio fue el As. Después de cada intervalo de análisis, los datos de concentración brutos son procesados y calibrados (para el volumen real en unidades de ng m^{-3}). Se realizaron comprobaciones diarias de garantía de calidad avanzada (prueba de calibración de energía, prueba de aumento de escala) durante 30 minutos después de la medianoche para controlar los cambios en la calibración. Asimismo, en terreno al momento de la instalación se realizó el chequeo de fugas. Simultáneamente el instrumento recolecta mediciones de variables meteorológicas de temperatura, humedad relativa, presión y velocidad y dirección del viento.

Finalmente, para optimizar el rendimiento y la vida del Xact 625i, se realiza un programa de comprobaciones y mantenimiento de rutina según lo recomendado por el fabricante, los que incluyen: QA, Seguimiento de la Escala, Control de calidad en blanco, Comprobación de fugas, Comprobación de flujo, Calibración de flujo y Comprobación de calibración XRF.

4.3.2. Distribución de tamaños del material particulado

La distribución de tamaño de MP se midió mediante un espectrómetro láser de aerosoles GRIMM 11-C (Aerosol Technik GmbH & Co.KG, Ainring, Alemania), el que fue acondicionado en un shelter para exteriores con un tubo de calefacción integrado, para reducir la humedad de la muestra de aerosoles. El principio de medición es la dispersión de luz de partículas individuales con un láser semiconductor como fuente de luz (660 nm).

Las partículas al cruzar el rayo láser, crean pulsos de luz que son detectados por un diodo que permite su clasificación en diferentes canales de tamaño. La muestra de aire, con un flujo de 1.7 L m^{-1} , es conducida a la cámara de medición directamente desde la entrada de aerosoles. Se enfoca aerodinámicamente y se conduce a través del interior como una corriente de partículas. El rayo láser se enfoca en una banda plana y la luz dispersa emitida por cada partícula es captada por un conjunto de ópticas con un ángulo de dispersión de 90° y desviada a un diodo receptor por un espejo con un ángulo de apertura de 120° . Tras la amplificación, la señal del detector se clasifica en canales de tamaño en función de la intensidad y se asigna a un tamaño de partícula. La medición de la concentración y el tamaño de las partículas permite captar la distribución del tamaño de las partículas, que a su vez es la base para calcular la masa de las mismas (GRIMM, 2016). La conversión del número a la concentración de masa se realiza utilizando factores y protocolos específicos del instrumento desarrollados por el fabricante. Estos protocolos se basan en la comparación de los instrumentos GRIMM y el Método de Referencia Federal de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de varios entornos urbanos (Grimm y Eatough, 2009). La detección del tamaño de las partículas fue calibrada por el fabricante utilizando látex monodisperso certificado por el NIST (National Institute of Standards and Technology) y el cálculo de la masa de polvo se calibró con polvo de dolomita en comparación con un dispositivo de referencia, que a su vez se calibró

previamente con látex de poliestireno o PSL. Además, el instrumento al estar equipado con un pequeño filtro en la salida de aire puede contrarrestarse con mediciones gravimétricas que han demostrado su eficiencia en la medición.

4.3.3. Gases atmosféricos y variables meteorológicas

Finalmente, además de las mediciones de elementos y distribución de tamaño de material particulado, se obtuvieron las concentraciones ambientales horarias de SO₂ en las estaciones Complejo deportivo 23 de Marzo (CD) y Estación Centro (EC), puesto que en la estación PVK no se dispone de medición de gases. La estación PVK se encuentra a menos de 2 km de la estación CD y dado que el radio de representatividad de cada estación es un radio de 1 km se ha considerado que las concentraciones de SO₂ registradas en la estación CD son representativas para la estación PVK. En las estaciones CD y EC, SO₂ es medido mediante fluorescencia pulsada continua (Thermo Scientific™ Model 43i SO₂ Analyzer). Asimismo, la temperatura, humedad relativa y velocidad y dirección del viento se midieron empleando los sensores disponibles en el equipo principal Xact 625i en la estación PVK.

4.4. Procesamiento y análisis de datos

4.4.1. Validación y preparación de datos

El Xact 625i incorpora verificaciones automáticas de Aseguramiento de la Calidad (QA) para monitorear de manera sistemática la estabilidad y el rendimiento de los procesos críticos de XRF. El Xact625i realiza las siguientes verificaciones automáticas diarias de QA cada medianoche:

- Calibración de energía: Una vez al día (00:00-00:15)
- QA de rango alto: Una vez al día (00:15-00:30)

Dado que el Xact 625i realiza mediciones de manera continua, este proceso automático da como resultado dos muestras que son diferentes de las mediciones estándar. Por ejemplo, para un tiempo de muestreo típico de 60 minutos:

- Muestra recolectada desde las 23:00 hasta las 00:00 a analizar mediante XRF solo durante 30 minutos (de 00:30 a 01:00).
- Muestra recolectada desde las 00:30 hasta las 01:00 a analizar mediante XRF durante 60 minutos (de 01:00 a 02:00).

Los datos de concentración ambiental se pueden descargar como un archivo de valores separados por comas directamente desde el programa Xact Control del equipo para luego realizar los análisis estadísticos y gráficos de la información recolectada. La Figura A7 en la sección 9.3 de Anexos del presente informe muestra una intercomparación entre las mediciones de As realizadas a partir de 8 muestreos discretos de 24 horas y los correspondientes promedios de 24 horas de las mediciones continuas registradas mediante el equipo Xact 625i en los mismos períodos en la estación PVK. Los resultados de esta intercomparación muestran una pendiente de 0.99 y un

coeficiente de determinación de 0.89, confirmando la consistencia entre ambas metodologías de medición de As contenido en MP_{10} .

4.4.2. Análisis estadístico y gráfico de la información disponible

Las herramientas informáticas para el análisis estadístico se basan en el uso del lenguaje de programación de código abierto R (R Core Team, 2022) y mediante el software estadístico NCSS 2022 (NCSS, 2022). Para algunos análisis posteriores se emplearon las librerías (paquetes) de software Openair (Carslaw y Ropkin, 2012) y ggplot (Wickham, 2016), corriendo bajo el programa informático de código abierto RStudio: Integrated development environment for R (R Studio, 2022).

4.4.3. Representación gráfica de las concentraciones de As

Dado que la información de calidad del aire no presenta una distribución normal, el cálculo de parámetros estadísticos como el rango intercuartílico (RIC), pueden resultar útiles para describir bases de datos de contaminantes del aire. Es por esta razón que los niveles de concentración de As se presentan en diagramas de caja para cada año de mediciones y para los meses del año. Un diagrama de caja, también llamado diagrama de caja y bigotes, muestra el valor mínimo, primer cuartil (Q1), mediana (Q2), tercer cuartil (Q3) y el valor máximo. A partir de Q1 y Q3, se definen los límites superiores e inferiores. Estos corresponden a la longitud de la caja o RIC ampliada en 1,5 veces hacia el máximo y el mínimo, respectivamente. Esto es definido algebraicamente y los valores individuales que van más allá de estos límites se consideran anómalos o valores anómalos (atípicos). En un diagrama de caja simple, se presenta la caja desde el primer cuartil hasta el tercer cuartil. Una línea vertical atraviesa la caja en la mediana. Los bigotes van desde cada cuartil hasta el mínimo o el máximo. En este reporte se presentan diagramas de caja más sofisticados que incluyen la media de los datos como un punto dentro de cada caja y a la derecha e izquierda de cada caja se presenta la distribución de frecuencias de los niveles de concentración de As y los datos originales como puntos, respectivamente (Figura 2).

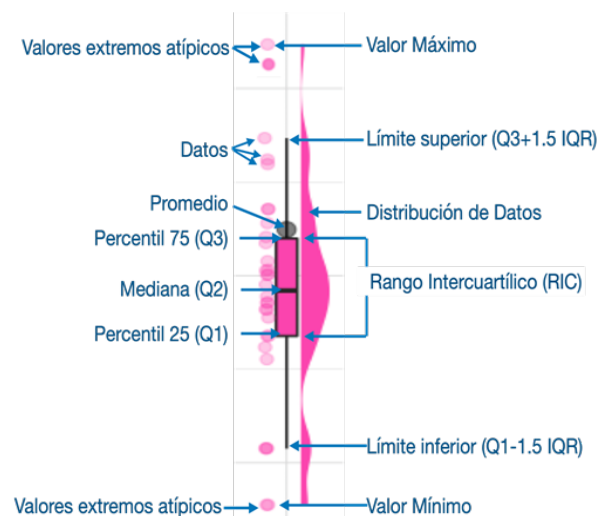


Figura 2. Descripción de un diagrama de cajas y la información estadística que contiene (Modificado de Reimann et al., 2008).

Dada la cantidad de datos que proporcionan las mediciones continuas, estos diagramas de caja se emplearán para presentar los niveles de concentración de As y la distribución de tamaño de partículas registrados en el período de mediciones. Esto permite analizar con mayor profundidad la variabilidad de las mediciones propiciado una adecuada descripción estadística de las bases de datos continuos registradas durante los muestreos.

4.4.4. Efecto del régimen de vientos sobre los niveles de concentración de As

Las concentraciones de contaminantes varían en función de la velocidad y dirección del viento. Diagramas en coordenadas polares bivariadas se han descrito como una forma efectiva de describir la dependencia de la concentración de contaminantes con la dirección y velocidad del viento (Yu et al, 2004; Carslaw et al. 2006). Estos diagramas polares son muy útiles para obtener rápidamente una impresión gráfica de las potenciales fuentes de influencia en un sitio de monitoreo. Diagramas polares con la función de probabilidad condicional han sido empleados para analizar el origen de masas de aire con diferentes niveles de concentración de As (Carslaw and Ropkins, 2012).

En la mayoría de las situaciones, los incrementos en la velocidad del viento resultan en reducciones de las concentraciones de contaminantes debido al efecto de dilución. Sin embargo, hay algunas razones que determinan incrementos de las concentraciones de contaminantes como consecuencia de aumentos en la velocidad del viento, a saber: las plumas de chimeneas altas pueden bajar al nivel del suelo, lo que resulta en altas concentraciones en condiciones de alta velocidad del viento, suspensión o resuspensión de partículas (PM₁₀) desde el suelo o pilas, suspensión de aerosoles marinos cerca de áreas costeras, entre otras.

4.5. Análisis preliminar de fuentes

4.5.1. Factor de Enriquecimiento

Con el fin de poder cuantificar cual es el enriquecimiento ambiental de Arsénico en el PM₁₀ y discriminar entre fuentes antrópicas y naturales del elemento, se utiliza como herramienta exploratoria el Factor de Enriquecimiento (FE) (Morata et al. 2009), según la siguiente ecuación:

$$FE = (As_m / Al_m) / (X_{ref} / Al_{ref})$$

Donde, As_m : Concentración del arsénico medido en la muestra; Al_m : Concentración del Aluminio (Al), medido en la muestra; As_{ref} : Concentración del arsénico tomada de un valor referencial; Al_{ref} : Concentración del Aluminio (Al), tomado de un valor referencial.

La ecuación considera al aluminio como elemento de referencia por el que se normaliza, debido a que este es un elemento conservativo, o representativo de la corteza terrestre (8.01%)

Los resultados podrán ser interpretados, según el valor de enriquecimiento que se obtenga;

Si, $FE > 1$, corresponde a un enriquecimiento de tipo antrópico;

- $FE < 1$, Corresponde a un empobrecimiento del elemento de interés;
- $FE = 1$, corresponde a un rango composicional esperado, es decir, dentro de la composición química del área de estudio.

Para efectos del presente estudio, los valores considerados son los siguientes:

As_m : Corresponde al valor promedio del Arsénico, medido entre el 17 de agosto y 13 de septiembre del 2022.

Al_m : Corresponde al valor promedio del Aluminio, entre el 17 de agosto y 13 de septiembre del 2022.

As_{ref} : Promedio de As en la corteza superficial tomado de Rudnick y Gao, 2003.

Al_{ref} : Promedio de A en la corteza superficial tomado de Rudnick y Gao, 2003.

4.5.2. Distribución de tamaño de material particulado y atribución de fuentes

La concentración de masa de material particulado se compone principalmente del modo de acumulación y el modo grueso. El modo de acumulación contiene una pequeña fracción de partículas de polvo de la corteza terrestre y mayoritariamente consiste en partículas formadas a través de emisiones directas (es decir, partículas primarias) o por mecanismos de transformación de partículas ultrafinas como la condensación y la coagulación (Seinfeld y Pandis, 2006). El modo grueso en cambio, contiene mayoritariamente partículas provenientes del polvo del suelo que llegan a la atmósfera por mecanismos de suspensión eólica o resuspensión mecánica. Aunque las partículas pertenecientes al modo grueso tienen una alta velocidad de sedimentación, pueden transportarse lejos de su fuente de origen si las condiciones ambientales son propicias (por ejemplo, alta velocidad del viento). Cuando se compara con toda la población de partículas, aquellas dentro del modo de acumulación (diámetro de 0.25 a 0.80 μm en la zona de estudio) tienen la velocidad de deposición más baja y por lo tanto, pueden permanecer en la atmósfera durante mucho tiempo (> 1 semana) y ser transportadas grandes distancias (Husseini et al., 2018).

4.5.3. Correlación de Spearman

El coeficiente de correlación de Spearman es una medida no paramétrica del grado de correlación entre dos variables (dependencia estadística entre dos variables). Evalúa qué tan bien se puede describir la relación entre dos variables usando una función monótona. La correlación de Spearman entre dos variables es igual a la correlación de Pearson entre dos variables, pero, mientras que la correlación de Pearson evalúa relaciones lineales, la correlación de Spearman evalúa las relaciones monótonas (ya sean lineales o no). Si no hay valores de datos repetidos, se produce una correlación de Spearman perfecta de +1 o -1 cuando cada una de las variables es una función monótona perfecta de la otra. La correlación de Spearman entre dos variables será alta cuando las observaciones tengan una relación directa entre las variables (o idéntica para una correlación de 1) (Lehman, 2005), y por lo tanto, es una buena aproximación para expresar el grado de asociación entre contaminantes que podrían provenir de una fuente de emisión común.

4.6. Revisión de literatura internacional sobre normativas de arsénico

Para la elaboración del presente informe se realizó una revisión bibliográfica de las Normas Primarias de Calidad del Aire para Arsénico contenidas en las legislaciones ambientales nacionales de los siguientes países e instituciones internacionales: Estados Unidos, Canadá, China, Nueva Zelanda, Países Bajos, Unión Europea y Organización Mundial de la Salud. En este análisis no sólo se consideraron estándares de calidad del aire, sino que también lineamientos y valores de referencia recomendados en distintas bases temporales, es decir, a escala anual, diaria y horaria.

Adicionalmente, se revisaron publicaciones sobre toxicidad y determinación de As en el aire y armonización de estándar de calidad de aire de distintos países.

En cada sitio de muestreo de cada División, se destacan con líneas discontinuas tres valores de referencia de calidad de aire ambiental para As, obtenidos de la revisión de literatura internacional sobre normativas de As. El estándar para un tiempo de exposición anual de 6 ng m^{-3} de la Unión Europea, China e India (línea de referencia de color azul) y dos valores de referencia para un tiempo de exposición diario (24 horas), de 36 ng m^{-3} establecido en New Hampshire (Estados Unidos) y 300 ng m^{-3} establecido en Ontario (Canadá), respectivamente. Estos valores de referencia están basados en efectos en la salud de la exposición por inhalación al As y han sido seleccionados para efectos comparativos de los niveles históricos de As registrados y en ningún caso deben ser interpretados como una propuesta de NPCAAs en Chile. Los valores de referencia diarios para As consideran un rango amplio de concentraciones de As en el ambiente, que varía entre límites bajos (0.5 ng m^{-3} en Massachusetts, EEUU) y altos (2000 ng m^{-3} en Oklahoma, EEUU). Éstos y otros valores de referencia de As en aire ambiente serán analizados en detalle en la sección 3.5 del presente informe.

Finalmente, se realiza un análisis teniendo en consideración la propuesta normativa del Ministerio del Medio Ambiente de Chile (MMA-DICTUC, 2022). Que considera tres escenarios normativos de 15 , $23,3$ y 46.6 ng m^{-3} .

5. Resultados y Discusión

5.1. Niveles de concentración históricos de As

Las Tablas 1-7 presentan los resultados del cálculo de parámetros estadísticos descriptivos de los niveles de concentración de As en cada uno de los siete sitios de muestreo de Distrito Norte, entre los años 2016-2022.

Tabla 1. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Centro en el período 2016-2022.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng m ⁻³) | Mediana (ng m ⁻³) | SD (ng m ⁻³) | Min (ng m ⁻³) | Max (ng m ⁻³) |
|----------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Centro | 2016 | 120 | 246 | 15.5 | 11.6 | 14.0 | 2.00 | 72.5 |
| | 2017 | 118 | 247 | 11.0 | 6.87 | 21.8 | 0.73 | 228.9 |
| | 2018 | 121 | 244 | 8.04 | 5.57 | 6.62 | 0.93 | 46.2 |
| | 2019 | 116 | 249 | 5.67 | 4.23 | 4.30 | 1.15 | 31 |
| | 2020 | 117 | 249 | 7.22 | 6.49 | 4.05 | 0.84 | 25.9 |
| | 2021 | 121 | 244 | 6.76 | 5.07 | 5.13 | 1.06 | 40.4 |
| | 2022 | 39 | 326 | 11.7 | 9.49 | 9.58 | 2.97 | 60.9 |
| | Total | 752 | 1805 | 9.19 | 6.34 | 11.7 | 0.73 | 229 |

Tabla 2. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación CD 23 de Marzo en el período 2016-2022.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng/m ³) | Mediana (ng/m ³) | SD (ng/m ³) | Min (ng/m ³) | Max (ng/m ³) |
|----------------|---------------|---------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CD 23 de Marzo | 2016 | 117 | 249 | 121 | 26.3 | 502 | 2.00 | 4291 |
| | 2017 | 110 | 255 | 26.5 | 19.7 | 42.2 | 3.30 | 447 |
| | 2018 | 119 | 246 | 16.3 | 11.1 | 14.3 | 2.54 | 85.4 |
| | 2019 | 117 | 248 | 16.1 | 14.8 | 8.63 | 2.60 | 46.4 |
| | 2020 | 121 | 245 | 28.8 | 22.5 | 59.6 | 2.60 | 664 |
| | 2021 | 116 | 249 | 20.5 | 17.5 | 13.2 | 2.60 | 103 |
| | 2022 | 37 | 328 | 29.4 | 25.8 | 14.3 | 6.78 | 79.9 |
| | Total | 737 | 1820 | 37.7 | 18.5 | 205 | 2.00 | 4291 |

Tabla 3. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Escuela Pedro Vergara Keller (P.V.K.) en el período 2016-2022.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng m ⁻³) | Mediana (ng m ⁻³) | SD (ng m ⁻³) | Min (ng m ⁻³) | Max (ng m ⁻³) |
|----------------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Escuela P.V.K. | 2016 | 110 | 256 | 115 | 24.3 | 560 | 2.00 | 5211 |
| | 2017 | 111 | 254 | 45.8 | 17.0 | 257 | 2.60 | 2721 |
| | 2018 | 117 | 248 | 18.6 | 13.5 | 17.7 | 3.20 | 123 |
| | 2019 | 104 | 261 | 13.9 | 10.8 | 11.3 | 2.60 | 69.9 |
| | 2020 | 117 | 249 | 21.0 | 16.3 | 19.9 | 0.70 | 179 |
| | 2021 | 119 | 246 | 16.1 | 11.4 | 17.7 | 2.56 | 101 |
| | 2022 | 30 | 335 | 24.4 | 17.9 | 22.8 | 5.37 | 109 |
| | Total | 708 | 1849 | 37.4 | 14.3 | 245 | 0.70 | 5211 |

Tabla 4. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Hospital del Cobre en el período 2016-2022.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng m ⁻³) | Mediana (ng m ⁻³) | SD (ng m ⁻³) | Min (ng m ⁻³) | Max (ng m ⁻³) |
|--------------------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Hospital del Cobre | 2016 | 122 | 244 | 18.1 | 10.0 | 22.3 | 2.00 | 116 |
| | 2017 | 119 | 246 | 11.7 | 6.59 | 21.3 | 1.04 | 201 |
| | 2018 | 122 | 243 | 6.26 | 4.17 | 6.56 | 1.81 | 59.6 |
| | 2019 | 117 | 248 | 5.03 | 3.95 | 3.95 | 0.99 | 22.2 |
| | 2020 | 119 | 247 | 6.41 | 5.30 | 3.94 | 0.54 | 23.1 |
| | 2021 | 120 | 245 | 5.69 | 4.56 | 3.97 | 1.15 | 31.7 |
| | 2022 | 40 | 325 | 9.24 | 7.52 | 6.18 | 4.14 | 36.3 |
| | Total | 759 | 1798 | 8.92 | 5.36 | 13.7 | 0.54 | 201 |

Tabla 5. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Chiu Chiu en el período 2016-2019.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng m ⁻³) | Mediana (ng m ⁻³) | SD (ng m ⁻³) | Min (ng m ⁻³) | Max (ng m ⁻³) |
|----------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Chi Chiu | 2016 | 120 | 246 | 19.5 | 14.7 | 17.7 | 1.21 | 101 |
| | 2017 | 119 | 246 | 7.22 | 5.28 | 6.28 | 0.69 | 44.0 |
| | 2018 | 121 | 244 | 6.13 | 3.91 | 13.2 | 0.64 | 146 |
| | 2019 | 14 | 351 | 3.57 | 2.07 | 3.65 | 1.07 | 13.8 |
| | Total | 374 | 1087 | 10.7 | 5.94 | 14.4 | 0.64 | 146 |

Tabla 6. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación Nueva Chiu Chiu en el período 2019-2022.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng m ⁻³) | Mediana (ng m ⁻³) | SD (ng m ⁻³) | Min (ng m ⁻³) | Max (ng m ⁻³) |
|-----------------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Nueva Chiu Chiu | 2019 | 51 | 314 | 7.53 | 5.05 | 13.48 | 0.73 | 95.9 |
| | 2020 | 116 | 250 | 5.18 | 4.34 | 3.35 | 0.52 | 22.9 |
| | 2021 | 118 | 247 | 5.32 | 4.13 | 4.43 | 0.79 | 31.2 |
| | 2022 | 40 | 325 | 14.75 | 9.87 | 23.42 | 3.73 | 152 |
| | Total | 325 | 1136 | 6.76 | 4.74 | 10.72 | 0.52 | 152 |

Tabla 7. Estadística descriptiva de las concentraciones de As en la Estación SML en el período 2016-2019.

| Estación | Año (AAAA) | Datos (N°) | Datos Perdidos (N°) | Promedio (ng m ⁻³) | Mediana (ng m ⁻³) | SD (ng m ⁻³) | Min (ng m ⁻³) | Max (ng m ⁻³) |
|----------|---------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| SML | 2016 | 118 | 248 | 27.8 | 22.2 | 22.5 | 2.00 | 132 |
| | 2017 | 119 | 246 | 20.6 | 17.0 | 21.0 | 4.73 | 179 |
| | 2018 | 119 | 246 | 16.7 | 15.3 | 8.70 | 1.07 | 49.3 |
| | 2019 | 115 | 250 | 14.4 | 12.3 | 7.33 | 2.53 | 46.5 |
| | Total | 471 | 990 | 19.9 | 16.3 | 17.2 | 1.07 | 179 |

La División Chuquicamata Distrito Norte cuenta con siete estaciones de monitoreo: Centro, CD 23 de Marzo, Escuela P.V.K., Hospital del Cobre, Chiu Chiu, Nueva Chiu Chiu y SML. Las estaciones Chiu Chiu y SML, presentan registros desde el año 2016 al 2019, mientras que la estación Nueva Chiu Chiu posee registros desde el año 2019 a 2022. El resto de las estaciones cuenta con valores registrados en el período completo, desde el año 2016 a 2022.

Al comparar los registros obtenidos en las distintas estaciones desde el año 2016 al 2022, se puede observar que los valores máximos de concentración de arsénico en orden descendente se presentan de la siguiente forma: Escuela P.V.K. (5211 ng m⁻³), CD 23 de Marzo (4291 ng m⁻³), Centro (229 ng m⁻³), Hospital del Cobre (201 ng m⁻³), SML (179 ng m⁻³), Nueva Chiu Chiu (152 ng m⁻³) y Chiu Chiu (146 ng m⁻³). En el año 2016 se registraron valores extremos de concentración de arsénico en las siguientes estaciones: Escuela P.V. K. (5211 ng m⁻³) y en la estación CD 23 de Marzo (4291 ng m⁻³).

La Figura 3 muestra las series de tiempo de la concentración de As para los siete sitios de muestreo en la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan a modo de referencia el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m⁻³ (azul) empleado en la Unión Europea (EU) y estándar para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m⁻³ (anaranjado).

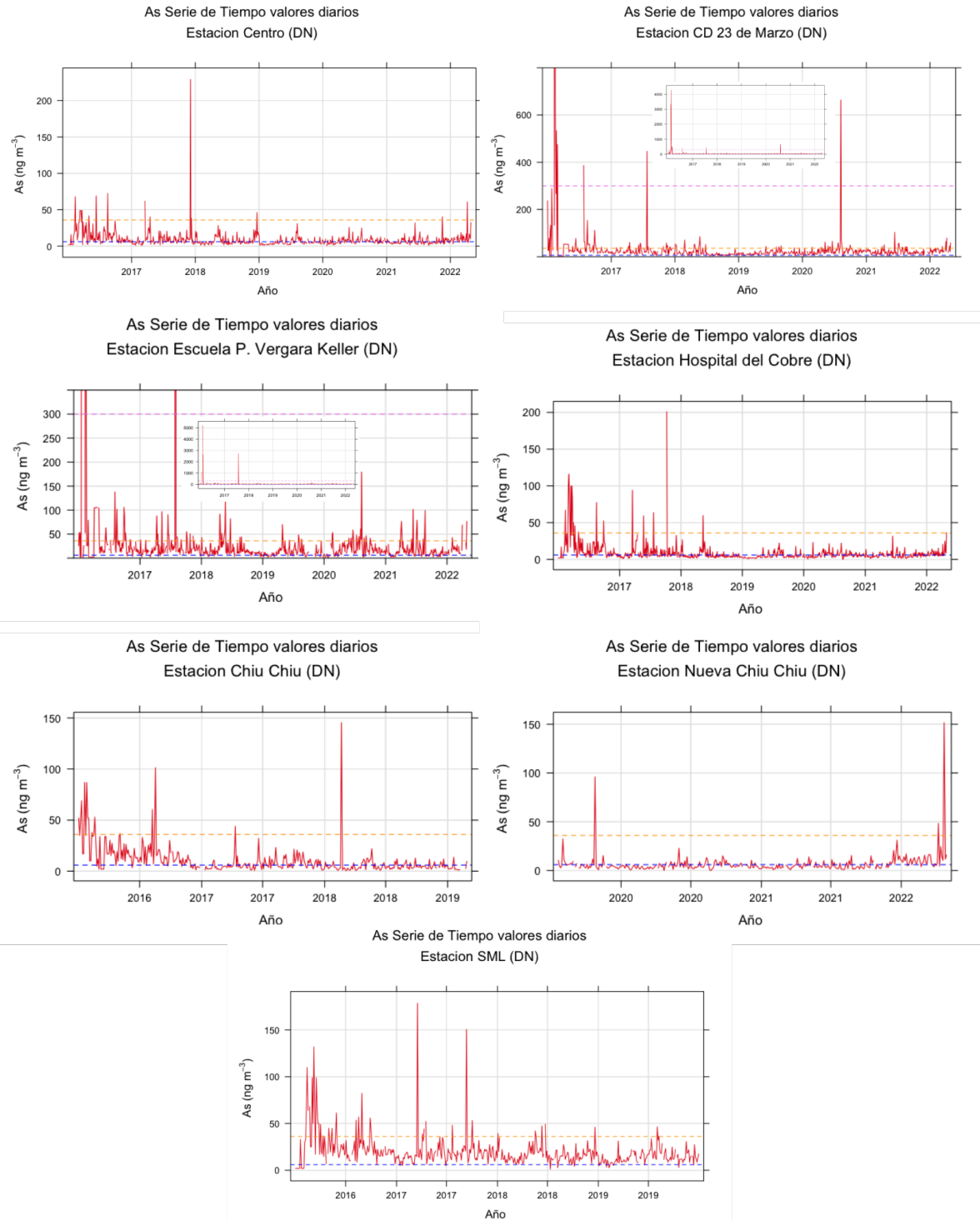


Figura 3. Series de tiempo de la concentración de As para los siete sitios de muestreo en la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m⁻³ (azul) y estándar para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m⁻³ (anaranjado).

La Figura 4 muestra los diagramas de caja por año en cada sitio de muestreo de la División Chuquicamata. De las siete estaciones de esta División, dos de ellas presentan concentraciones más altas de As (CD 23 de Marzo y Escuela Pedro Vergara Keller) mostrando un promedio anual que supera el escenario normativo 46.6 ng m^{-3} , pero solamente en el año 2016. La estación CD 23 de marzo, supera el escenario normativo de 23.3 ng m^{-3} en los años 2016, 2017, 2020 y 2022, por lo tanto, presenta cumplimiento de esta propuesta de norma en los años 2018, 2019 y 2021. La estación PVK presenta cumplimiento del escenario normativo de 23.3 ng m^{-3} entre los años 2018 y 2021, superando esta propuesta normativa solamente en los años 2016, 2017 y 2022. El escenario normativo de 15 ng m^{-3} es superado en todos los años en estas dos estaciones, a excepción del año 2019 en la estación PVK que registró un promedio anual de 13.9 ng m^{-3} . El resto de las estaciones de esta división cumple el escenario normativo de 15 ng m^{-3} en todos los años analizados, salvo algunas excepciones en el año 2016 (Centro, Hospital El Cobre, Chiu Chiu) y SML en los años 2016, 2017 y 2018.

5.1.1. Valores del Límite Superior y Valores anómalos Anuales

Con respecto a los valores ubicados en este rango (Q3-LS), de las 7 estaciones, tres de ellas (CD 23 de Marzo, Escuela P. Vergara Keller y SML (DN)) sobrepasan el valor de referencia diario de 36 ng m^{-3} .

En Estación Centro estos datos, superan el valor de referencia diario de 36 ng m^{-3} el año 2016 y 2017, al igual que Estación Hospital, aunque para esta última estación, el valor del 2017 coincide con el límite diario. La Estación Chiu Chiu presenta solo el año 2016 valores de este rango que superan el valor de referencia diario más bajo, mientras que Nueva Chiu Chiu en ningún año sobrepasa los valores de referencia diarios

En relación a los valores anómalos, en Estación Centro, de los 7 años analizados (2016-2022), seis años (2017-2022) presentan estos valores, de los cuales el 2017-2018 y 2021-2022 superan el valor de referencia diario de 36 ng m^{-3} . Sin embargo, ningún año de este período supera el valor de referencia diario de 300 ng m^{-3} . La Estación CD 23 Marzo, al igual que la estación anterior, con excepción del año 2019, presenta seis años (2016-2018 y 2020-2022) con valores anómalos que superan el valor de referencia diario más baja (36 ng m^{-3}) y tres años (2016, 2017 y 2020) con valores anómalos que sobrepasan el valor de referencia diario más alta (300 ng m^{-3}). Las estaciones Escuela P. Vergara Keller y SML (DN), presentan valores extremos a través de todo el periodo de muestreo (2016-2022), los cuales exceden el valor de referencia diario de 36 ng m^{-3} . Sin embargo, los valores extremos de Estación Escuela P.V.K., monitoreados los dos primeros años (2016-2017), sobrepasan el valor de referencia diario de 300 ng m^{-3} . Con respecto a las estaciones Hospital del Cobre, Chiu Chiu, Nueva Chiu Chiu y SML, ningún año de monitoreo sobrepasa el valor de referencia diario más alta (300 ng m^{-3}). Hospital del Cobre, excede el valor de referencia diario de 36 ng m^{-3} los años 2017-2018, mientras que los años 2021 y 2022 los valores anómalos coinciden con este límite.

Estación Chiu Chiu también excede el valor de referencia diario más bajo el 2017 y el 2018 y nueva Chiu Chiu el año 2019, 2021 y 2022.

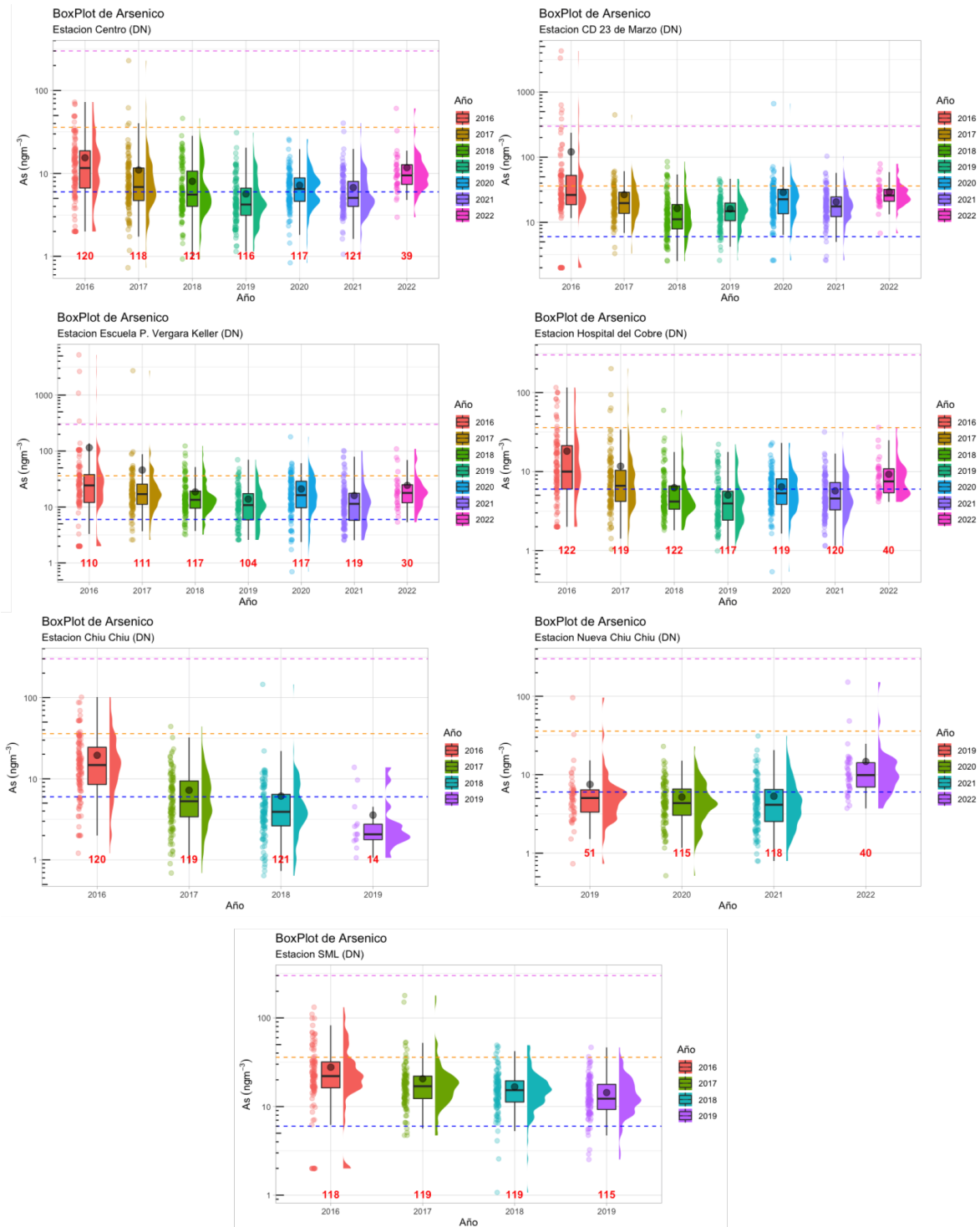


Figura 4. Diagramas de caja por año en cada sitio de muestreo de la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m^{-3} (azul) y dos estándares para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m^{-3} (anaranjado) y 300 ng m^{-3} (rosado).

5.1.2. Variabilidad estacional de las concentraciones de As

La Figura 5 muestra los diagramas de caja por mes en cada sitio de muestreo de la División Chuquicamata, Distrito Norte, para todos los años en estudio. Estos diagramas permiten mostrar la distribución de concentraciones de As en cada mes en estudio para todo el período histórico y analizar gráficamente estadígrafos útiles para establecer los niveles de concentración de As y la intensidad y frecuencia de los eventos anómalos en los meses del año para cada sitio de muestreo. Las estaciones Centro y Hospital del Cobre (DN), presentan una distribución similar a través del año. Considerando las medianas, se observa una tendencia creciente entre el mes de enero y mayo, seguida de un decrecimiento de mayo a junio, un nuevo incremento de junio a agosto y un nuevo decrecimiento entre agosto y septiembre. Desde septiembre en adelante, las medianas parecen constantes con un aumento en diciembre y en noviembre-diciembre para la Estación Centro y Hospital del Cobre, respectivamente. Esta misma tendencia se observa en Estación SML, con la diferencia de que el primer decrecimiento se observa de mayo a julio, continuando con una tendencia creciente en agosto y posterior estabilización hacia diciembre.

Las estaciones CD 23 Marzo y Escuela P. Vergara Keller, presentan una distribución diferente a las descritas anteriormente. En la primera estación, en el mes de marzo, se observa un primer quiebre decreciente (febrero-marzo), seguido por un aumento de marzo a abril y una nueva disminución entre abril y mayo. Posteriormente, de mayo a agosto se observa un leve aumento, para decaer nuevamente entre agosto y septiembre. A partir de aquí, ambas estaciones se estabilizan durante los últimos meses, a pesar de que en la estación Escuela P.V.K. se observa un leve decrecimiento en diciembre.

En la Estación Chiu Chiu, la primera disminución de la mediana se registra entre enero y febrero. A partir de aquí hay un incremento de las concentraciones hacia el mes de mayo. Desde mayo en adelante se registran periodos de decrecimiento (mayo-julio; agosto-septiembre y octubre-diciembre) y de incremento (julio-agosto; septiembre-octubre). En Estación Nueva Chiu Chiu, las medianas durante el primer trimestre (enero-marzo) son constantes, observándose un aumento entre marzo-abril. Entre abril y julio se observa un decrecimiento, de julio a agosto un aumento y un nuevo decrecimiento entre agosto y septiembre. Las medianas parecen estabilizarse en el último trimestre.

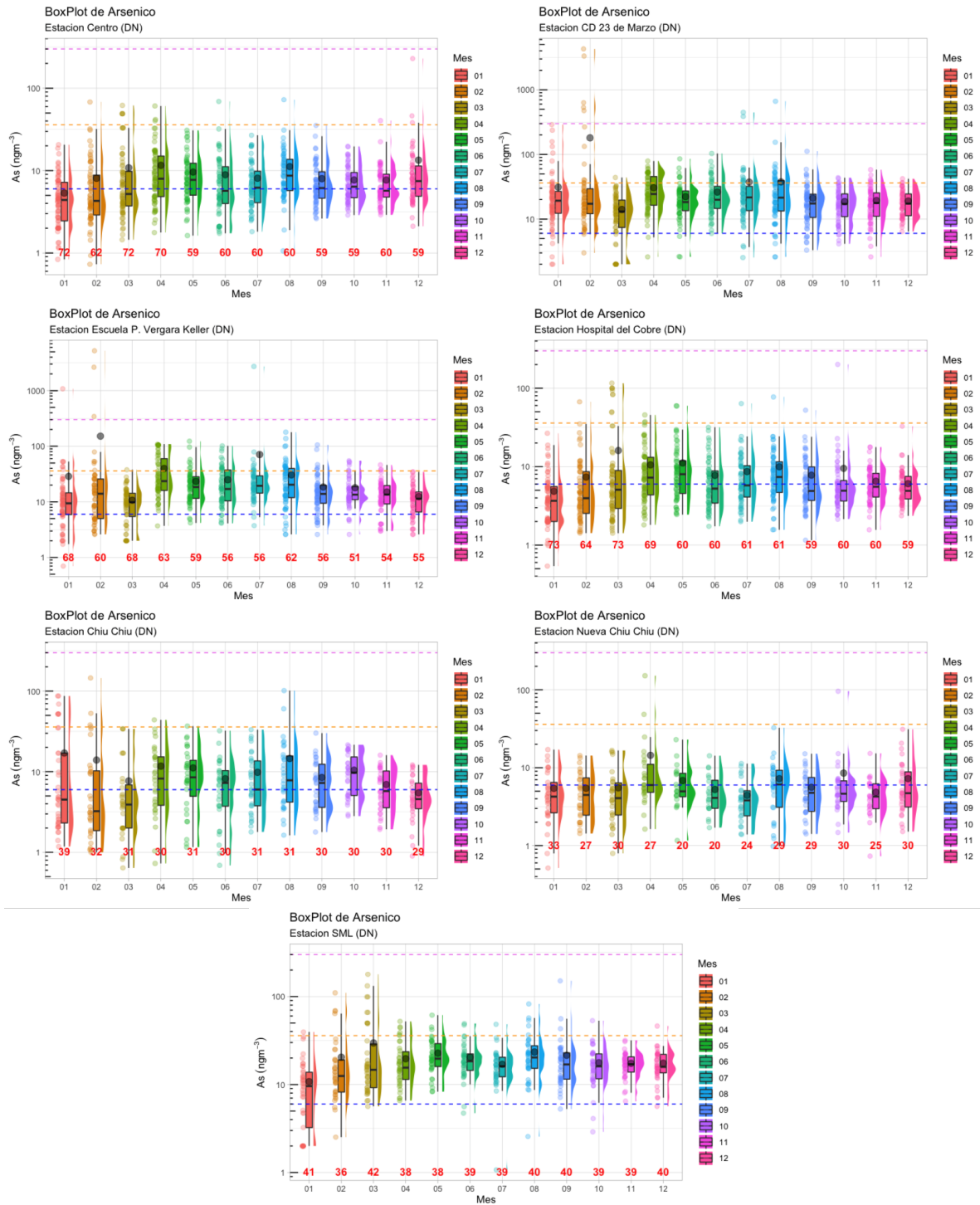


Figura 5. Diagramas de caja por mes en cada sitio de muestreo de la División Chuquicamata. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de calidad de aire anual de 6 ng m^{-3} (azul) y dos estándares para un tiempo de exposición diario (24 horas) de 36 ng m^{-3} (anaranjado) y 300 ng m^{-3} (rosado).

5.1.3. Análisis de tendencias históricas de la concentración de As

Los resultados gráficos del análisis de tendencia se presentan en el Anexo 1 y los resultados tabulados en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8. Estimación de tendencias históricas de As en los sitios de muestreo de la División Chuquicamata.

| Estación | Promedio | | | Percentil 98 | | |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------|----------|----------------------------------|------------------------------|----------|
| | Pendiente (% año ⁻¹) | 95 CI (% año ⁻¹) | <i>p</i> | Pendiente (% año ⁻¹) | 95 CI (% año ⁻¹) | <i>p</i> |
| Centro | -5.32 | -12.2 - 2.21 | >0.1 | -6.59 | -12.5 - 1.28 | <0.1 |
| CD 23 de Marzo | -3.30 | -7.27 - 2.92 | >0.1 | -2.83 | -7.36 - 2.93 | >0.1 |
| Escuela P.V.K. | -5.48 | -8.57 - 0.11 | <0.1 | -4.85 | -11.0 - 2.55 | >0.1 |
| Hospital del Cobre | -7.71 | -13.6 - -1.72 | < 0.05 | -8.91 | -14.5 - -3.14 | < 0.05 |
| Chiu Chiu | -31.6 | -36.7 - -22.1 | <0.001 | -31.4 | -36.7 - -19.4 | <0.001 |
| Nueva Chiu Chiu | 3.49 | -14.8 - 106 | >0.1 | 16.7 | -9.11 - 159 | >0.1 |
| SML | -12.3 | -17.1 - -7.46 | <0.001 | -8.66 | -15.6 - -2.96 | <0.001 |

Los resultados muestran una disminución estadísticamente significativa de las concentraciones de As en la última década (período 2010-2021) para las estaciones Escuela P. Vergara Keller, Hospital del Cobre, Chiu Chiu y SML. Para las estaciones Centro y CD 23 de Marzo se puede apreciar una disminución, aunque esta no es estadísticamente significativa (valor $p > 0.1$). En el caso del sitio Nueva Chiu Chiu se puede observar una tendencia al alza, sin embargo, esta no es estadísticamente significativa. (valor $p > 0.1$).

Las variaciones de la concentración media se encuentran en el rango de 3.49 a -31.6 % año⁻¹, mientras que los cambios del percentil 98 de las concentraciones diarias se encuentran en el rango de 16.7 a -31.4 % año⁻¹. La disminución más significativa de los niveles de concentraciones media y percentil 98 de las concentraciones diarias de As se produce en la estación Chiu Chiu con un -31.6% año⁻¹.

5.1.4. Evaluación trianual de As periodo 2019-2021.

La Tabla 9 presenta el promedio, mediana y desviación estándar (SD) de la concentración de As registrada en los seis sitios de monitoreo con datos disponibles en el período 2019-2021 de la División Chuquicamata.

Tabla 9. Estadígrafos División Chuquicamata, por sitio de muestreo para las concentraciones de As registradas en el período trianual 2019-2021.

| Estación (2019-2021) | Datos (N°) | Promedio (ng/m ³) | Mediana (ng/m ³) | SD (ng/m ³) |
|----------------------|------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| CD23 Marzo | 354 | 21.9 | 17.4 | 36.3 |
| Escuela P.V.K. | 340 | 17.1 | 11.9 | 17.1 |
| SML | 115 | 14.4 | 12.3 | 7.33 |
| Hospital | 356 | 5.71 | 4.58 | 3.98 |
| Nva Chiu Chiu | 284 | 5.66 | 4.35 | 6.74 |
| Chiu Chiu | 14 | 3.57 | 2.07 | 3.65 |
| Average | 366 | 11.7 | 9.76 | 8.97 |
| Máximos | 366 | 44.7 | 41.9 | 36.2 |

Los valores trianuales muestran que el escenario normativo de 15 ng m⁻³ se cumple en las estaciones SML, Hospital, Nueva Chiu Chiu y Chiu Chiu, mientras que el escenario normativo de 23.3 ng m⁻³ se cumple en todas las estaciones de la División Chuquicamata en el período trianual 2019-2021 analizado.

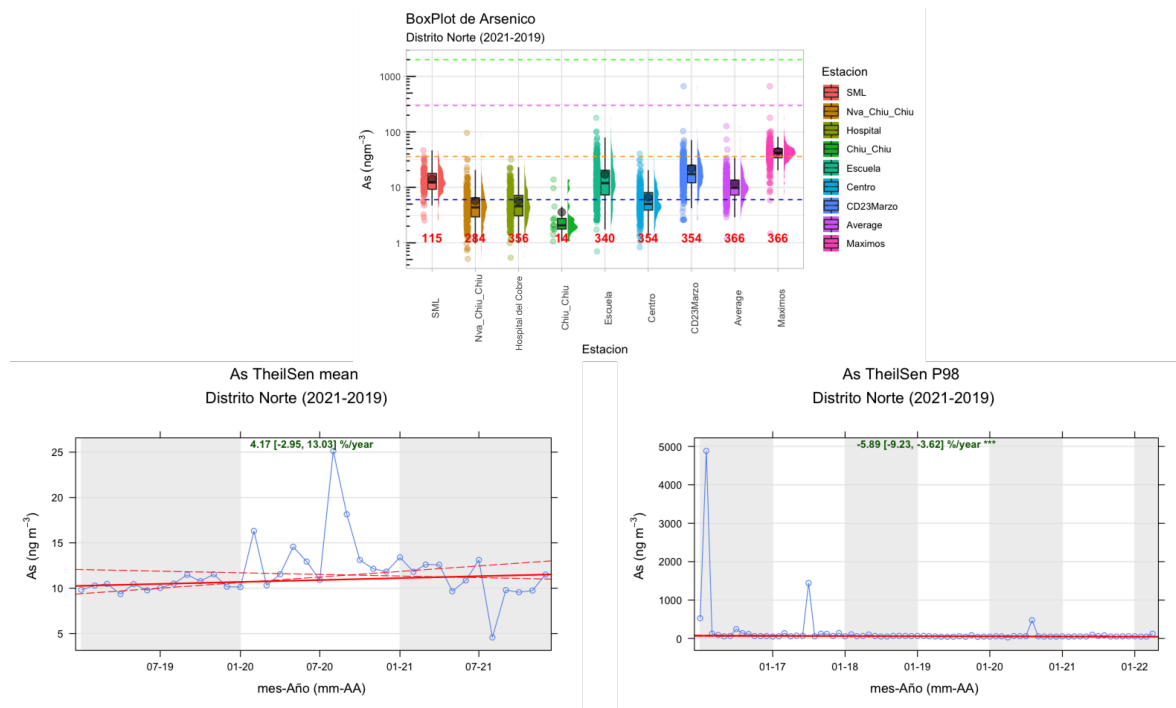


Figura 6. Análisis comparativo entre los sitios de muestreo de la División Chuquicamata para el período 2019-2021. Se presentan un diagrama de cajas integrado y un análisis de tendencias para los últimos tres años concluidos en estudio (2019-2021) para analizar una potencial evaluación del cumplimiento de una NPCAAs en una base de cálculo anual (media) y diaria (Percentil 98) para tres años calendario.

El análisis comparativo muestra que los sitios CD 23 de Marzo y Escuela P. Vergara Keller presentan los niveles más altos de concentración de As, cuyas concentraciones medias trianuales superan el primer escenario propuesto por el MMA de 15 ng m^{-3} .

Al evaluar las tendencias de las concentraciones de As en los últimos 3 años en base al estimador de tendencias TheilSen, se puede observar que existe un aumento para las concentraciones medias, el cual no es estadísticamente significativo (valor $p > 0.1$) y se evidencia una disminución estadísticamente significativa (valor $p < 0.01$) para el percentil 98 de las concentraciones diarias de $-5.89 \text{ \% año}^{-1}$, indicando que si bien las concentraciones medias en la zona no han presentado cambios significativos en los últimos 3 años, las concentraciones diarias máximas de As del período estudiado (representadas por el percentil 98 de las concentraciones diarias) si han mostrado una reducción estadísticamente significativa.

5.2. Monitoreo continuo de los niveles de concentración de As

5.2.1. Niveles de concentración de As en la atmósfera en el período Agosto-Septiembre (2016-2022)

De acuerdo a la Tabla 10, el promedio de datos medidos en los meses de agosto y septiembre del período 2016 al 2022, fue de 20 medidas aproximadamente, mientras que los datos medidos de manera continua el año 2022, correspondiente a 629 datos, lo que representa un incremento significativo en las mediciones.

De acuerdo a la data histórica, se observa que los valores mínimos de 2.6 ng m^{-3} se presentaron el año 2019 y 2020, valores mínimos más bajos (0.1 ng m^{-3}) y máximos más altos (493.1 ng m^{-3}) que los medidos en años anteriores (histórico).

Tabla 10. Estadígrafos descriptivos de la distribución de la data de As del período Agosto-Septiembre de los años 2016-2022. La tabla incluye datos históricos (discontinuos) obtenidos mediante muestreadores de alto volumen y mediciones continuas (ng m^{-3}), obtenidas en el marco del presente estudio con el equipo Xact 625i.

| Año | Datos | Promedio | Mediana | Percentil 25 | Percentil 75 | IQR | Min | Max |
|----------------------------|-------|----------|---------|--------------|--------------|------|------|-------|
| 2016 [‡] | 21 | 43.2 | 31.6 | 18.9 | 50.2 | 31.3 | 11.7 | 137.9 |
| 2017 [‡] | 15 | 20.5 | 16.7 | 12.8 | 26.1 | 13.3 | 7.2 | 44.8 |
| 2018 [‡] | 20 | 18.8 | 15.4 | 12.2 | 19.4 | 7.2 | 9.6 | 44.4 |
| 2019 [‡] | 21 | 17.1 | 11.9 | 7.2 | 26.4 | 19.2 | 2.6 | 48.5 |
| 2020 [‡] | 21 | 31.7 | 21.6 | 12.3 | 40.4 | 28.1 | 2.6 | 179.3 |
| 2021 [‡] | 20 | 15.8 | 7.6 | 4.9 | 11.9 | 7.1 | 3.2 | 99.3 |
| 2022 [‡] | 20 | 29.3 | 24.0 | 17.7 | 37.7 | 20.0 | 10.4 | 82.4 |
| 2022 [*] | 629 | 35.3 | 23.0 | 13.4 | 39.2 | 25.7 | 0.1 | 493.1 |
| Triannual ^{**} | 62 | 21.6 | 12.3 | 6.3 | 31.8 | 25.5 | 2.6 | 179.3 |

[‡]Mediciones de 24 -horas cada 3 días con HIGHVOL; ^{*}Mediciones Horarias Xact;

^{**} Estadígrafos periodo 2019 a 2021.

De acuerdo a la Tabla 10 y Figura 7, la media de todos los años medidos (2016-2022) superan la mediana. En relación a los escenarios normativos propuestos por el MMA, los promedios anuales de los años 2016, 2020 y 2022 superan el segundo escenario normativo de 23.3 ng m^{-3} . Ningún promedio ni mediana superó el valor propuesto como tercer escenario normativo de 46.6 ng m^{-3} .

El año 2022 presenta una mediana de 23.0 ng m^{-3} y una media de 35.3 ng m^{-3} . Ambas medidas son mayores que la mayoría de los registros de años anteriores, con excepción del año 2016, que presenta una mediana mayor a la del 2022 de 31.6 ng m^{-3} y una media de 43.2 ng m^{-3} . La mediana del año 2022 se encuentra en el límite del valor propuesto como segundo escenario normativo de 23.3 ng m^{-3} , mientras que la media no alcanza a superar el valor máximo propuesto de 46.6 ng m^{-3} . Todas las mediciones ubicadas entre el Q3 y el Límite Superior del año 2022, así como los valores anómalos, sobrepasan el valor máximo propuesto de 46.6 ng m^{-3} . Es importante destacar que las comparaciones anteriores son referenciales y en ningún caso deben interpretarse como una evaluación de cumplimiento/no cumplimiento de los valores propuestos en los diferentes escenarios normativos, puesto que estos últimos tienen una base temporal anual y los parámetros estadísticos analizados están basados en un mes de mediciones horarias. No obstante lo anterior, la comparación es útil al considerar que los registros históricos de As en la estación PVK presentan

una baja estacionalidad, por lo que se puede asumir que los registros entre agosto y septiembre del año 2022 son representativos del comportamiento a lo largo del año.

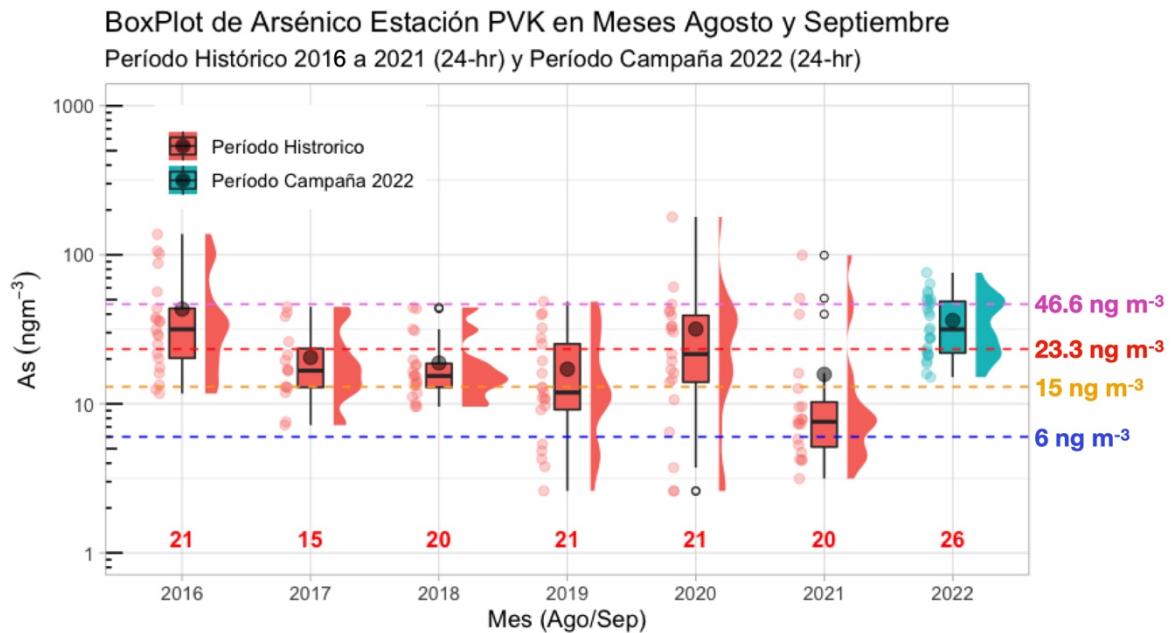


Figura 7. Diagramas de caja para el período Agosto-Septiembre de cada año de mediciones entre 2012-2022. La figura incluye datos históricos (discontinuos) obtenidos mediante muestreadores de alto volumen y mediciones continuas obtenidas en el marco del presente estudio con el equipo Xact 625i. En la parte inferior de cada diagrama se destaca en rojo, el número de días monitoreados en cada período. En líneas horizontales discontinuas se destacan el estándar de la EU para As de 6 ng m^{-3} (azul) y los niveles propuestos en el informe de “Propuesta de Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico” (MMA-DICTUC, 2022) de 15 ng m^{-3} (amarillo), 23.3 ng m^{-3} (rojo) y $46,6 \text{ ng m}^{-3}$ (rosado). Notar que la escala de eje de las ordenadas es logarítmica.

5.2.2. Evaluación trianual del período Agosto-Septiembre (2019-2021) y campaña Agosto-Septiembre año 2022

Las mediciones históricas del período trianual (2019-2021) suman un total de 62 mediciones, mientras que el total de mediciones del año 2022 (agosto-septiembre) suman 629 (Tabla 10).

La mediana (23.0 ng m^{-3}) y la media (35.3 ng m^{-3}) del año 2022 es mayor que las registradas en el período trianual (mediana: 12.3 ng m^{-3} ; media: 21.6 ng m^{-3}) (Figura 8).

De acuerdo a la Figura 8, la media de los tres últimos años (2019-2021) se encuentra por debajo de los escenarios normativos de 15 ng m^{-3} y 23.3 ng m^{-3} . La mediana y la media de los valores registrados en el año 2022 calculados en base diaria se encuentran entre los escenarios normativos de 23.3 ng m^{-3} y 46.6 ng m^{-3} . El año 2022 difiere del período trianual, cuya mediana queda en el límite del valor 23.3 ng m^{-3} y la media supera este valor, aunque sin sobrepasar la concentración de 46.6 ng m^{-3} . Los valores más altos comprendidos entre el Q3 y el LS, alcanzan valores mayores el año 2022, además de presentar valores anómalos (179.3 ng m^{-3}).

Lo anterior, es consistente con el aumento de la resolución temporal de las mediciones (horarias), que registran valores mínimos y máximos menores y mayores, respectivamente, que los registrados a partir de mediciones diarias.

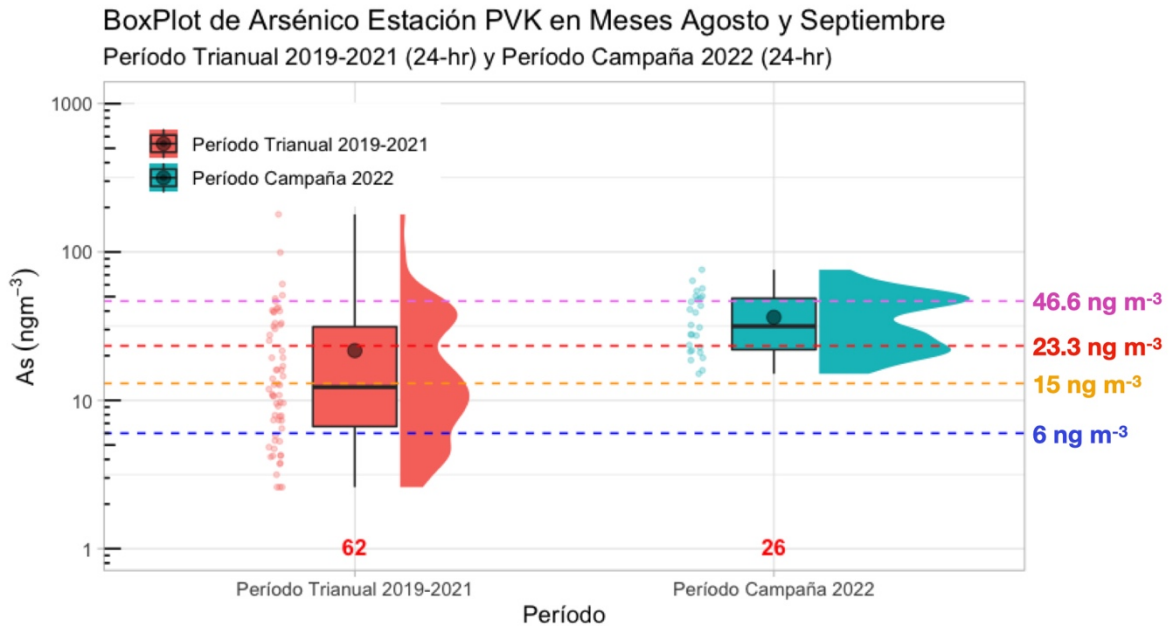


Figura 8. Con la distribución de los datos correspondiente al período Agosto-Septiembre de los años 2019-2021 (izquierda, histórico) y período Agosto-Septiembre del año 2022 (derecha, Xact 625i).

5.2.3. Meteorología período de estudio (Agosto-Septiembre, 2022)

La Tabla 11 muestra los estadígrafos correspondientes a las variables meteorológicas presión (P), temperatura (T°), Humedad Relativa (RH) y Velocidad de vientos (ws) registradas durante el período de mediciones. La Figura 9 muestra los perfiles diurnos de las mismas variables meteorológicas en el período de mediciones.

Tabla 11. Estadígrafos correspondientes a las variables meteorológicas: presión (P), temperatura (T°), Humedad Relativa (RH) y Velocidad de vientos (ws).

| Variable | Datos | Promedio | Mediana | Percentil 25 | Percentil 75 | IQR | Min | Max |
|--------------------------|-------|----------|---------|--------------|--------------|-------|--------|--------|
| T ($^\circ\text{C}$) | 644 | 12.26 | 12.20 | 5.66 | 19.32 | 13.66 | -0.99 | 23.84 |
| ws (m s^{-1}) | 645 | 3.61 | 3.45 | 2.46 | 4.70 | 2.24 | 0.15 | 10.60 |
| RH (%) | 629 | 4.36 | 4.16 | 2.90 | 5.48 | 2.58 | 0.99 | 11.04 |
| P (mmHg) | 629 | 585.44 | 585.42 | 584.84 | 586.00 | 1.17 | 583.56 | 587.51 |

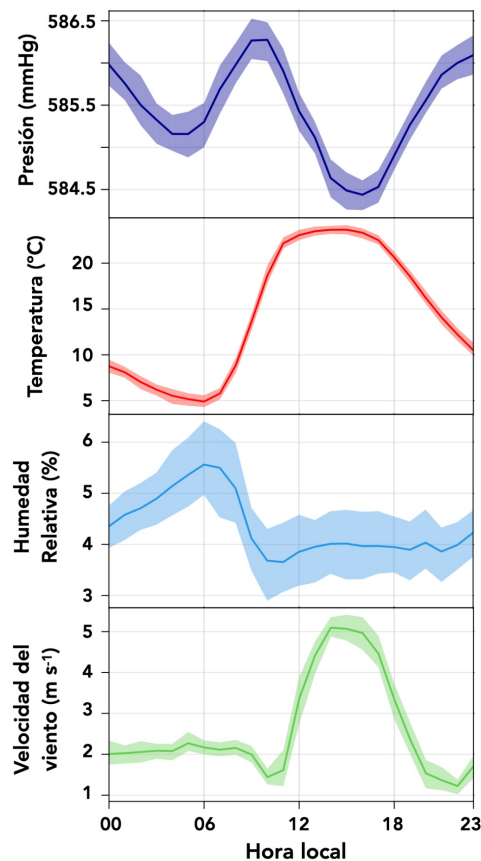


Figura 9. Variaciones diarias de presión (P), temperatura (T°) y humedad relativa (HR).

La temperatura promedio durante el período de medición es 12.26 °C y la humedad relativa de 4.36%. El mínimo de temperatura diario se produce a las 06:00h de la madrugada y el máximo entre las 13:00 y las 17:00 horas. La velocidad del viento registró un promedio de 3.61 m s⁻¹, se mantiene en alrededor de 2 m s⁻¹ entre la medianoche y las 09:00 horas y alcanza un máximo de 5 m s⁻¹ entre las 14:00 y las 17:00 horas. Las rosas de vientos del período de medición separando los datos entre los horarios diurno (07:00-18:00h) y nocturno (19:00-06:00h) se presentan en la Figura 10. Durante el día, se observan direcciones predominantes del viento desde el SSO, OSO y O con una velocidad de entre 2 y 6 m s⁻¹. Durante la noche, en cambio, se observan direcciones predominantes del viento desde el NEE y ENE con una velocidad de entre 1 y 4 m s⁻¹. Una revisión de los cambios de la dirección del viento en función de la hora del día permite constatar que durante horas de la mañana (10:00 - 11:00h) se produce el cambio de la dirección del viento desde direcciones NE (nocturnas) a SO (diurnas) acompañadas de un mínimo en la velocidad del viento por debajo de 1 m s⁻¹.

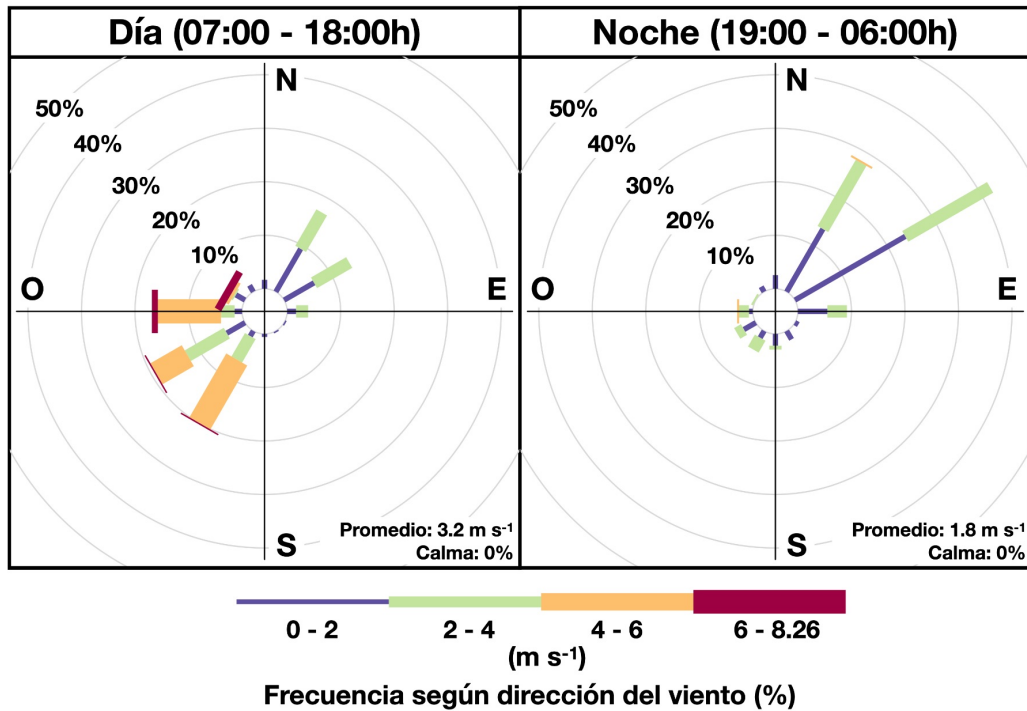


Figura 10. Rosas de vientos estación PVK durante el período de medición separando los datos en períodos diurno (07:00 - 18:00h) y nocturno (19:00 - 06:00h).

5.3. Trazabilidad preliminar de fuentes

5.3.1. Efecto del régimen de vientos en las concentraciones de Arsénico

La Figura 11 muestra un diagrama polar bivariado de las concentraciones de As en todo el período de medición y un mapa con la ubicación de la estación PVK y las principales actividades mineras a cielo abierto y la fundición Chuquicamata que operan en las inmediaciones de la ciudad de Calama. El diagrama polar debe interpretarse ubicando la estación PVK en el centro del diagrama, de manera de identificar la dirección y velocidad del viento registrada en la estación que se asocia con máximos de concentración de As (color rojo en la Figura 11). En este caso, las máximas concentraciones horarias de As ($> 45 \text{ ng m}^{-3}$) se producen cuando el viento sopla desde el norte con una velocidad de $2\text{-}3 \text{ m s}^{-1}$. Como las actividades mineras a cielo abierto de las diferentes divisiones (DMH, Chuquicamata y DRT), la fundición Chuquicamata y la planta de tostación DMH que operan en las cercanías de la ciudad de Calama se ubican en dirección norte respecto a la estación de monitoreo, las concentraciones de As detectadas se atribuyen a las emisiones de las actividades extractivas (detonaciones y movimiento de materiales) y a las emisiones de la Fundición. Concentraciones promedio de As entre 35 y 45 ng m^{-3} se producen cuando el viento sopla desde el Este y desde el Suroeste con una velocidad $4\text{-}6 \text{ m s}^{-1}$ que pueden ser atribuidos al transporte de partículas con contenido de Arsénico por la acción del viento desde el tranque de relave de la División Chuquicamata (ubicado al Este de la estación PVK) o desde el desierto de Atacama

(componente Suroeste) cuyas capas superficiales del suelo en el entorno de la ciudad de Calama se encuentran enriquecidas de As.

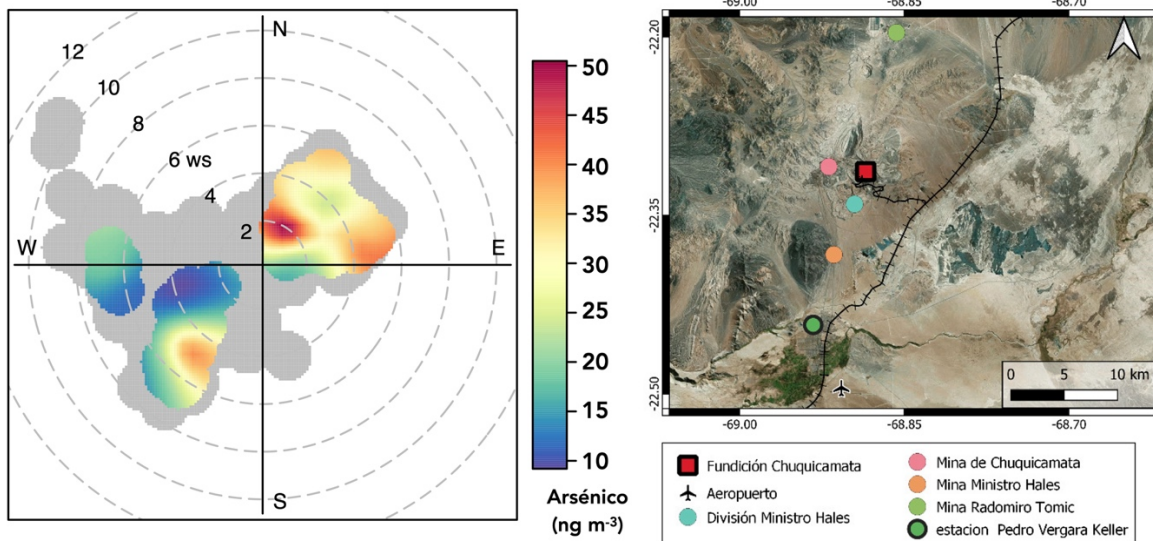


Figura 11. Diagrama polar bivariado de los niveles de concentración de As en todo el período en estudio en la estación PVK (izquierda) empleando la opción $\text{min.bin}=3$ y un factor $k=50$. Mapa del sitio en estudio (derecha) donde se destaca la ubicación de la estación PVK, la Fundición Chuquicamata y las zonas de explotación de las minas Ministro Hales, Radomiro Tomic y la antigua zona de explotación de la Mina Chuquicamata.

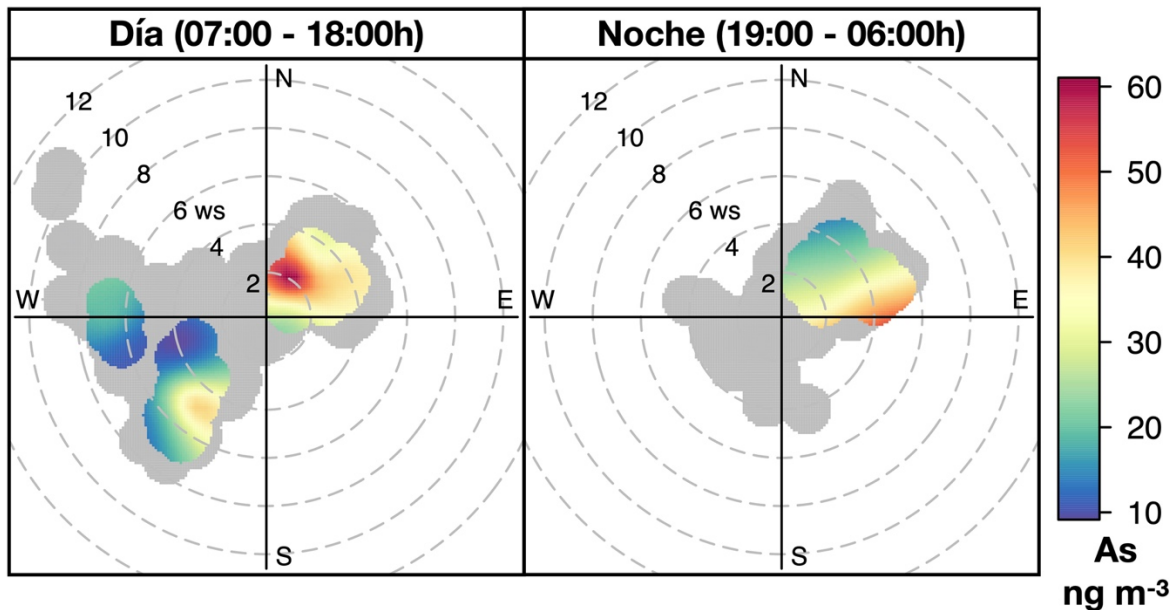


Figura 12. Diagramas polares bivariados de los niveles de concentración de As separando la información en el período diurno (07:00-18:00 horas) y nocturno (19:00-06:00 horas). Se empleó la opción $\text{min.bin}=3$ y un factor $k=20$.

Separando la información según los períodos diurno y nocturno (Figura 12), se observa que las concentraciones máximas de As ($> 50 \text{ ng m}^{-3}$) se producen durante el día con velocidad del viento entre 2 y 3 m s^{-1} soplando desde el norte durante el cambio en la dirección del viento, de noreste a

suroeste. Durante la noche, concentraciones de As de 50 ng m^{-3} se producen con viento Este de velocidad mayor a 4 m s^{-1} atribuibles al transporte de partículas con contenido de Arsénico por la acción del viento desde el tranque de relave de la División Chuquicamata.

Con la finalidad de analizar el origen de masas de aire con diferentes niveles de concentración de As, la Figura 13 muestra diagramas polares bivariados empleando la Función de Probabilidad Condicional (CPF por su acrónimo en inglés) que se define como $CPF = m_{\theta,j} / n_{\theta,j}$, donde $m_{\theta,j}$ es el número de registros en el sector de dirección del viento θ y velocidad del viento j con concentraciones de As en un intervalo definido (por ejemplo percentil 25-50), y $n_{\theta,j}$ es el número total de registros en el mismo intervalo de dirección y velocidad del viento. La CPF muestra cuáles direcciones y velocidades del viento están dominadas por determinados rangos de concentración de As en el aire, lo que puede ser muy útil para identificar y caracterizar la contribución de otras fuentes que pueden estar presentes en el área de estudio y que sólo contribuyen con niveles bajos o intermedios de concentración de As.

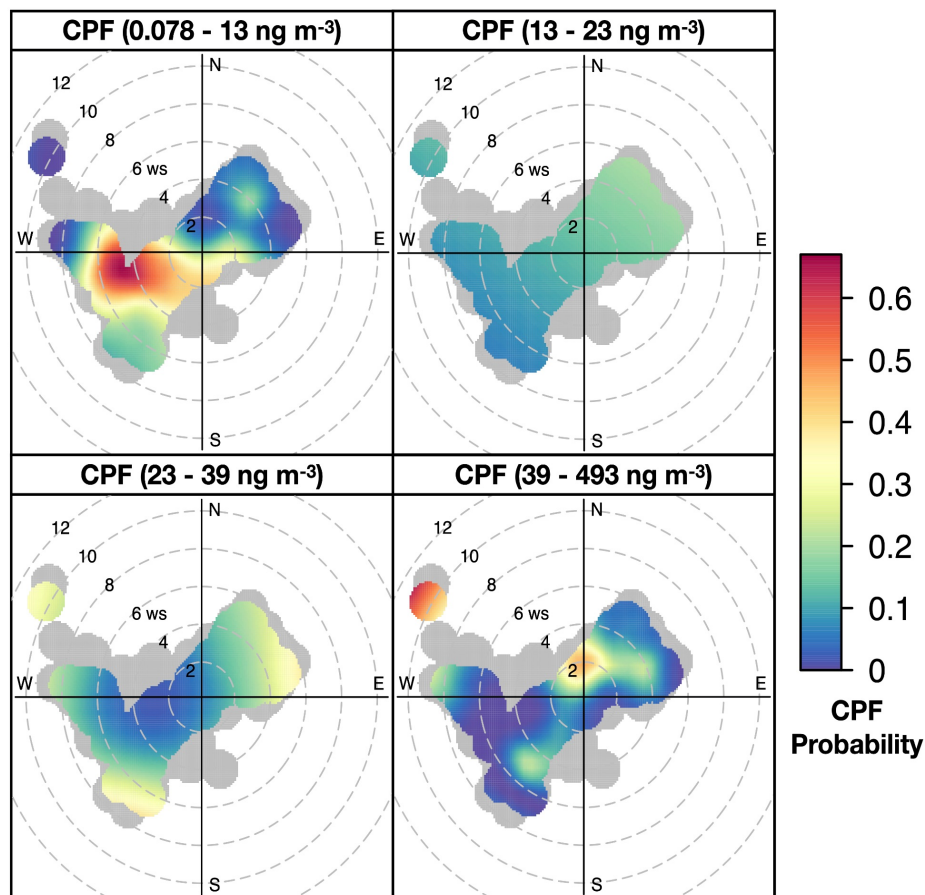


Figura 13. Diagramas polares bivariados de los niveles de concentración de As empleando la Función de Probabilidad Condicional (CPF).

En el primer cuartil (CPF $0.078-13 \text{ ng m}^{-3}$) se puede observar que los niveles mínimos de concentración de As se producen con viento O y OSO de velocidad menor a 6 m s^{-1} . Este resultado indica las condiciones de viento que produce mínimos de concentración de As y por lo tanto es

representativo de las condiciones de buena ventilación con vientos provenientes de áreas sin actividades antropogénicas y velocidad suficiente para transportar las emisiones locales y ventilar el aire de la ciudad sin producir resuspensión eólica de polvo de origen geológico.

En el segundo cuartil, se observa una mayor probabilidad de registrar concentraciones de As en este rango (13-23 ng m⁻³) cuando el viento sopla con velocidad entre 2 y 6 m s⁻¹ desde el noreste, condiciones que se producen durante la noche y la madrugada, por lo que este rango de concentraciones es representativo de la condición nocturna en la ciudad de Calama. Dado que la magnitud de las probabilidades obtenidas en este cuartil escasamente superan 0.2, es difícil atribuir estos niveles de As en el aire a la presencia de alguna fuente emisora de As en particular en el área de estudio ubicada al noreste de la estación PVK.

En el tercer cuartil (CPF 23-39 ng m⁻³) de niveles de concentración de As se aprecia una mayor probabilidad cuando el viento sopla con velocidad > 4 m s⁻¹ desde el noreste y > 6 m s⁻¹ desde el suroeste. En este caso, la mayor probabilidad de encontrar estos niveles de concentración de As (23-39 ng m⁻³) podría atribuirse a las actividades mineras cuando el viento sopla desde el noreste con velocidad entre 4 y 6 m s⁻¹ y a polvo de origen geológico resuspendido por acción eólica cuando sopla desde el suroeste con velocidad mayor a 6 m s⁻¹ durante horas de la tarde.

En el cuarto y último cuartil se obtiene una respuesta similar a la obtenida en las Figuras 8 y 9 que no utiliza la CPF sino los niveles de concentración de As. En este caso, la mayor probabilidad de encontrar los mayores niveles de concentración de As se obtienen con viento de 2 m s⁻¹ soplando desde el norte, ubicación de las principales fuentes de As de origen antropogénico presentes en las inmediaciones de la ciudad de Calama.

5.3.2. Factor de Enriquecimiento

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del Factor de Enriquecimiento a partir de valores referenciales de Rudnick and Gao, 2003.

Los valores obtenidos del Factor de Enriquecimiento, de acuerdo a valores referenciales promedios de la corteza superior tomados de Rudnick and Gao, 2003.

$$FE = (As_m / Al_m) / (X_{ref} / Al_{ref}) \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde,

As_m: Concentración promedio del arsénico medido en la muestra: 35.34 ng m⁻³

Al_m: Concentración promedio del Aluminio (Al), medido en la muestra: 3458 ng m⁻³

As_{ref}: Concentración del arsénico tomada de un valor referencial: 4.8 ppm (Rudnick and Gao, 2003)

Al_{ref}: Concentración del Aluminio (Al), tomado de un valor referencial: 81525 ppm (Rudnick and Gao, 2003)

Por lo tanto, si los valores son reemplazados en la ecuación 1:

$$FE = (35.34 \text{ ng m}^{-3} / 3458 \text{ ng m}^{-3}) / (4.8 \text{ ppm} / 81525 \text{ ppm})$$

$$FE = 0.010 / 0.0000589$$

$$FE = 173.5$$

El factor de enriquecimiento calculado, indica que las concentraciones medidas en el MP_{10} de la zona de estudio se encuentra enriquecida en al menos 174 veces más, respecto a los valores referenciales de la corteza superior de Rudnick and Gao, 2003, confirmando un origen antropogénico.

Según Abdullah y colaboradores (2018), $FE > 40$ indican un enriquecimiento "extremadamente alto" en relación con los valores referenciales de la corteza terrestre, condición en la que se encuentra As en el material particulado PM_{10} medido en el área de estudio (Abdullah et al., 2018).

Con la finalidad de analizar la variabilidad temporal de los FE en el período de medición, la Figura 14 muestra la serie de tiempo de los FE en la estación PVK en conjunto con los niveles de concentración de As, Al, Cu y Zn.

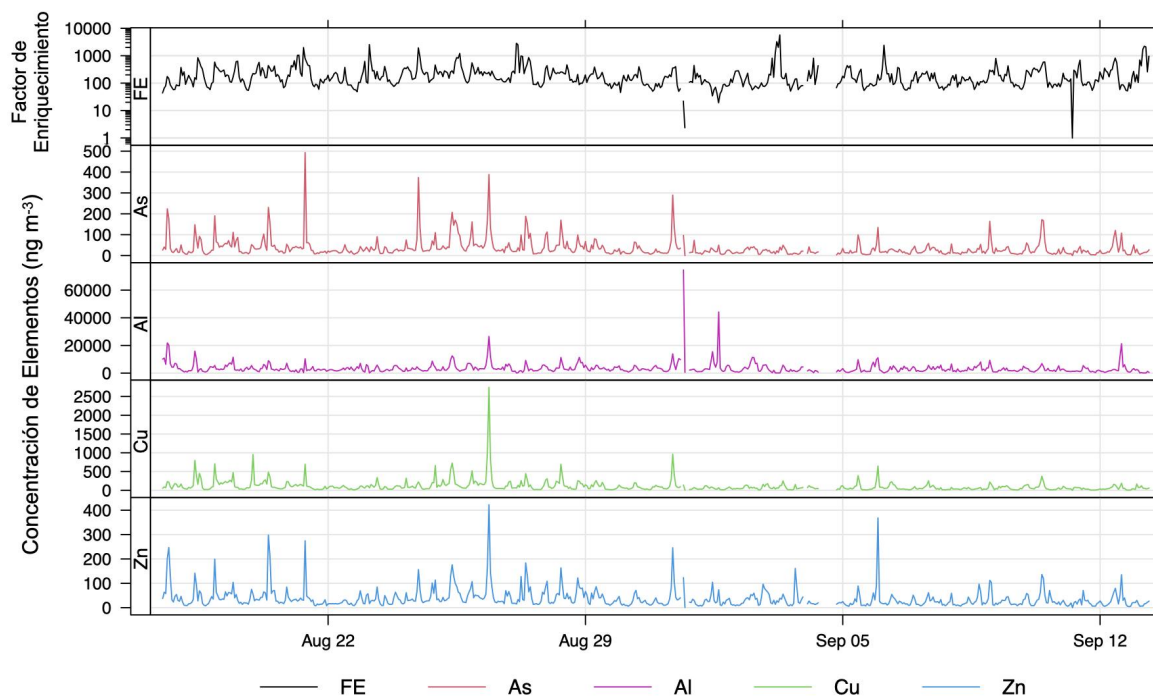


Figura 14. Serie de tiempo de los factores de enriquecimiento calculados en base a valores referenciales de As y Al y su relación con los niveles de concentración de As, Al, Cu y Zn.

En la parte superior de la Figura 14 se puede observar que los FE se mantienen por sobre 50 la mayor parte del período de medición, alcanzando máximos por sobre 1000 que coinciden en algunos casos con eventos agudos de concentración de As y otros contaminantes relacionados. La variabilidad temporal de los FE confirma que los eventos críticos de concentración de As tienen un origen antrópico en el área de estudio, especialmente cuando los máximos de concentración de As coinciden con los máximos valores del FE.

5.3.3. Evaluación de otros contaminantes atmosféricos y su relación con los niveles de concentración de Arsénico en la zona.

Con la finalidad de realizar una atribución de fuentes preliminar en la zona, se establecieron correlaciones entre las mediciones continuas de As y las correspondientes de otros elementos presentes en el MP_{10} . La Figura 15 muestra un resumen de los resultados obtenidos para estas mediciones mediante diagramas de caja.

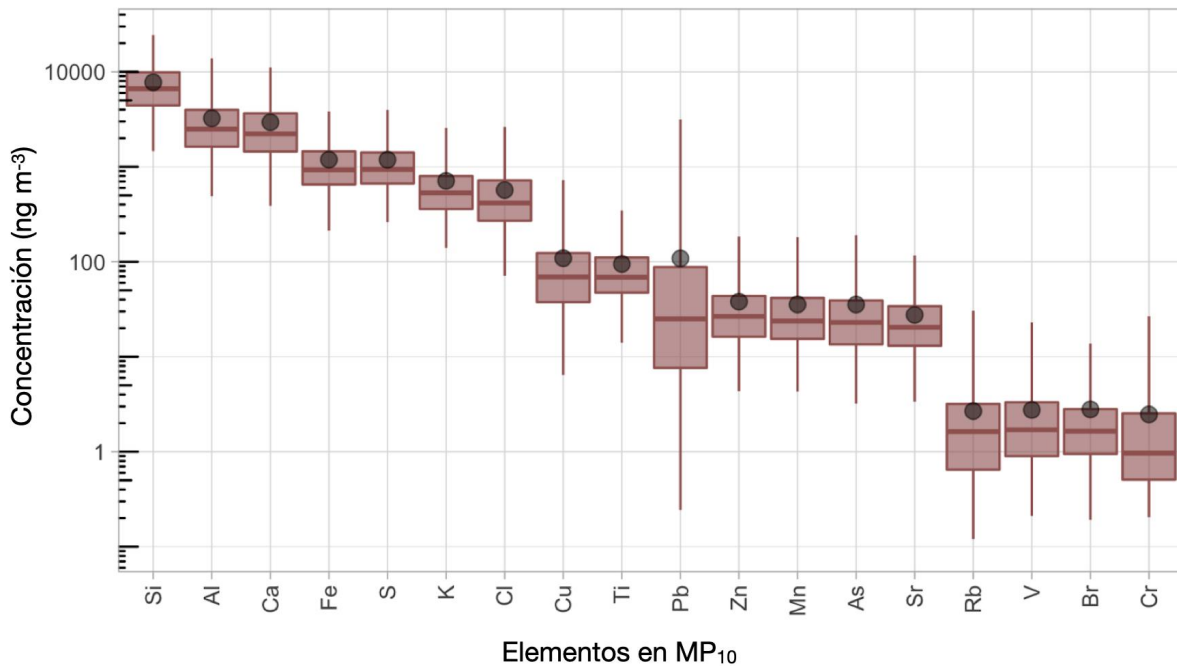


Figura 15. Diagramas de caja de los niveles de concentración de elementos presentes en MP_{10} durante el período de monitoreo (17 Agosto - 13 Septiembre) en la Estación PVK.

Según la Figura 15, es posible apreciar que los elementos se pueden separar en tres grupos dependiendo de su concentración, los cuales son: alta concentración, concentración intermedia y baja concentración. Los elementos que se encuentran en una alta concentración son Silicio (Si), Aluminio (Al), Calcio (Ca), Hierro (Fe), Azufre (S), Potasio (K) y Cloro (Cl), los cuales se pueden asociar a elementos característicos de la composición de la corteza terrestre. Los elementos que se encuentran en una concentración intermedia son Cobre (Cu), Titanio (Ti), Plomo (Pb), Cinc (Zn), Manganeseo (Mn), As y Estroncio (Sr), algunos de los cuales se pueden asociar a las actividades mineras que se desarrollan en la zona. Finalmente, los elementos que se encuentran en una baja concentración son Rubidio (Rb), Vanadio (V), Bromo (Br) y Cromo (Cr), cuyas concentraciones no tienen una fuente de emisión característica en la zona. Un análisis de correlación entre As y los diferentes elementos que se presenta más adelante en el presente informe permitirá establecer el posible origen común de los elementos contenidos en el MP_{10} .

5.3.3.1. Distribución de tamaño del material particulado en la zona

La figura 16 muestra la distribución de tamaños del material particulado obtenida en todo el período de estudio en la estación PVK.

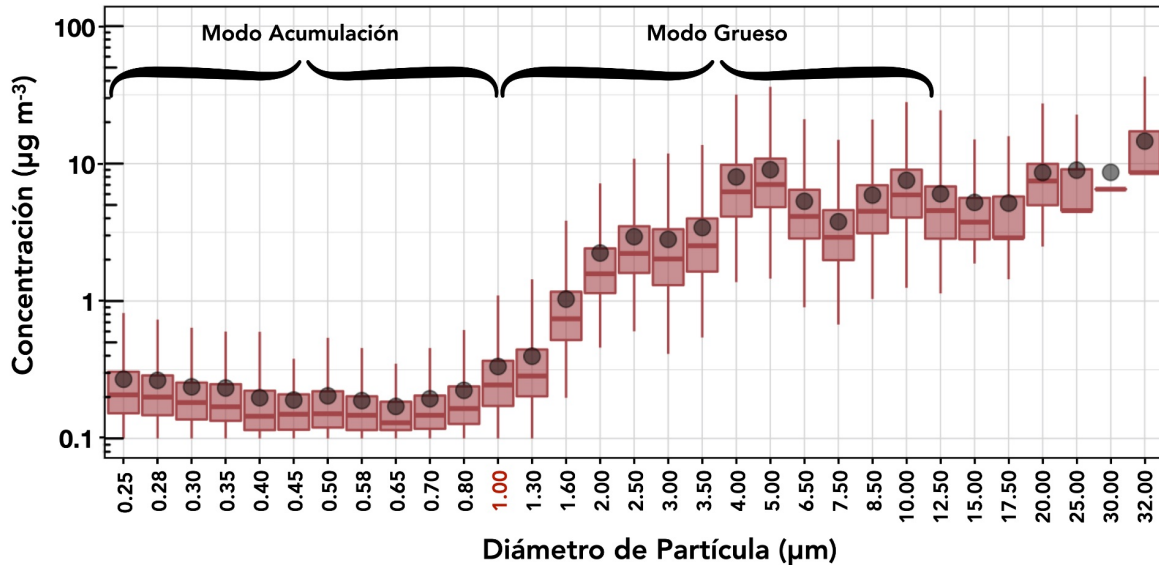


Figura 16. Distribución de tamaño del material particulado en la estación PVK en el período de mediciones continuas. Se destacan el modo de acumulación, el modo grueso y el diámetro de transición entre ambos modos (1.00 µm en rojo).

La distribución de tamaños del material particulado registrado muestra el modo de acumulación entre 0.25 y 0.80 µm de diámetro, un diámetro de transición centrado en 1 µm y el modo grueso entre 1.30 y 10.00 µm. Estos resultados son similares a los reportados en zonas urbanas alrededor del mundo que, por lo general, ubican el modo acumulación en diámetros menores a 1 µm y el modo grueso entre 2.50 y 10.00 µm, por lo que en este caso el límite inferior del modo grueso se encuentra ligeramente desplazado hacia un diámetro menor (1.30 µm). Cabe destacar que las partículas del modo grueso y aquellas con diámetros mayores a 10.00 µm predominan en el aporte a la concentración en masa del material particulado durante el periodo de medición. Al comparar las fracciones de tamaño de partículas con la mayor concentración dentro de cada modo, el aporte a la concentración en masa de las partículas del modo grueso (alrededor de 10 µg m⁻³ para partículas de diámetro 5.00 µm) es 33.3 veces mayor que el aporte del modo de acumulación (alrededor de 0.3 µg m⁻³ para partículas de diámetro 0.25 µm).

5.3.3.2. Análisis de correlación de otros contaminantes atmosféricos con Arsénico

La Figura 17 muestra los coeficientes de correlación de Spearman entre As y las diferentes fracciones de tamaño de partículas, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, Si, Al, Ca, Fe, S, K, Cl, Cu, Ti, Pb, Zn, Mn, Sr, Rb, V, Br y Cr, en el período de medición en la estación PVK. Se ha empleado el coeficiente de Spearman en consideración a que la población de datos de todos los contaminantes estudiados no presentan una distribución normal.

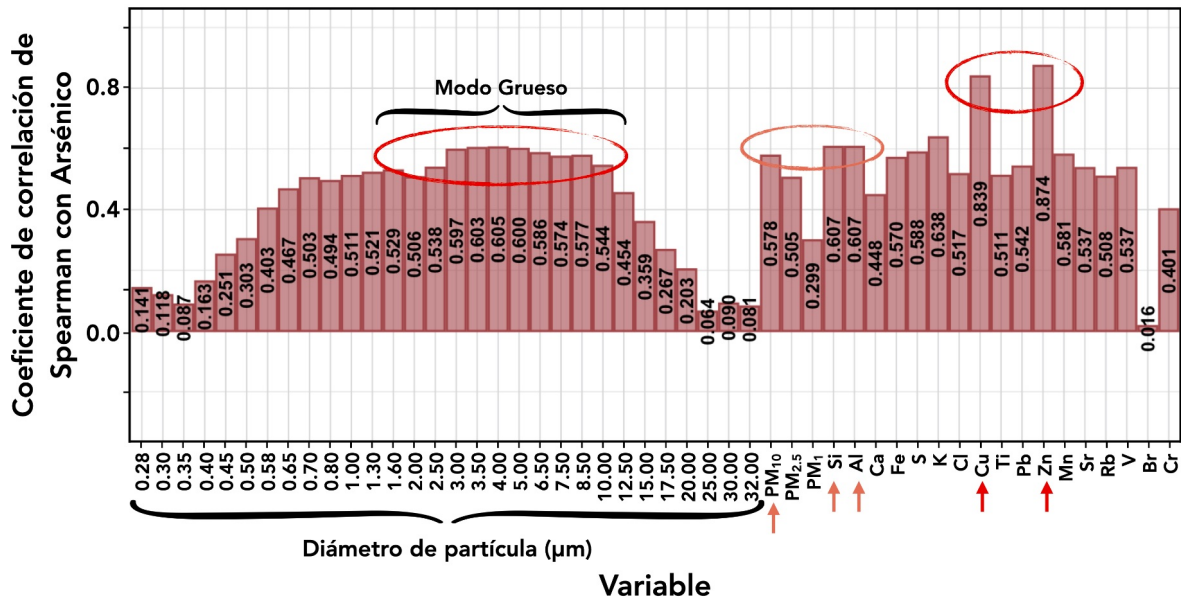


Figura 17. Coeficiente de correlación de Spearman entre Arsénico y otros contaminantes registrados en el período de medición en la estación PVK.

Un alto coeficiente de correlación entre dos contaminantes sugiere que provienen de una fuente de emisión común. Los elementos que presentan coeficientes de correlación con As más altos en orden decreciente son: Zn > Cu > K > Si > Al, con coeficientes entre 0.874 a 0.607. Destaca el caso del Br con el menor coeficiente de correlación (0.016) dentro de todas las variables. Con respecto al diámetro de partículas, los coeficientes de correlación más altos (mayores a 0.6) se presentan dentro del rango del modo grueso, donde el valor más alto se observa en torno a las partículas con diámetro de 4.00 μm (0.605), correspondiente a una de las fracciones de tamaño con mayor concentración en masa dentro de este modo (ver Figura 16). Cabe destacar la tendencia a la disminución del coeficiente de correlación con As para fracciones de tamaño fuera del rango del modo grueso. Desde 10.00 hasta 32.00 μm de diámetro el coeficiente de correlación disminuye de 0.544 a 0.081 y desde 1.30 hasta 0.25 μm de diámetro el coeficiente disminuye de 0.521 a 0.141. La misma tendencia se observa al comparar MP₁₀, MP_{2.5} y MP₁, cuyos coeficientes (0.578, 0.505 y 0.299, respectivamente) disminuyen para clasificaciones de menor tamaño.

Estos resultados muestran que las principales fuentes de As en la zona son la Fundición Chuquicamata y la planta de tostación DMH (alta correlación con Cu y Zn) y la suspensión de material

particulado producto de las actividades extractivas que se desarrollan en las zonas de explotación a rajo abierto (alta correlación con Si y Al). La resuspensión de polvo de la corteza por acción del viento podría ser una fuente de As cuando la velocidad del viento supera los 6 m s^{-1} , condiciones que se produjeron solamente en un evento puntual durante el período de medición. La mayor correlación entre As y las fracciones del modo grueso del material particulado confirma la importancia de las actividades extractivas como fuente de As que impacta la calidad del aire en la ciudad de Calama. Por otra parte, es esperable que la fundición también contribuya con contenido de As en las fracciones más finas del material particulado. Sin embargo, en el caso de Calama, tanto las concentraciones de las fracciones del modo acumulación como las correlaciones de estas fracciones con As fueron bajas, indicando que las emisiones de las actividades extractivas podrían tener un impacto mayor al esperado en la calidad de aire por As que se registra en la ciudad, lo que podría probarse midiendo la distribución de tamaños de las partículas en las cercanías de la fundición y de ser posible, su contenido de As. Todos los resultados analizados en esta sección son consistentes con el análisis del régimen de vientos en las concentraciones de As revisado en la sección 4.3.1 que ubica las principales fuentes de As al norte de la ciudad de Calama.

5.3.3.3. Variabilidad diurna de Arsénico y contaminantes relacionados

Con la finalidad de establecer la variabilidad temporal a escala diaria de los niveles de concentración de As y los contaminantes que presentan altos coeficientes de correlación con el mismo, la Figura 18 muestra el perfil diurno de concentraciones de As, Cu, Zn, MP_{10} , $\text{MP}_{2.5}$, Si, Al y SO_2 medido en las estaciones CD y EC cercanas a la estación PVK. La línea continua en cada Figura del panel representa la concentración media de cada contaminante en las diferentes horas del día y el área ensombrecida representa el intervalo de confianza al 95% de la concentración media en cada hora.

El máximo diurno de concentración de As se produce a las 09:00 horas y su magnitud promedio de más de 100 ng m^{-3} puede ser 3 o 4 veces mayor en promedio que los niveles que se registran en horas de la madrugada. Un segundo máximo de menor magnitud ($< 50 \text{ ng m}^{-3}$) se registra a las 22:00 horas. Los perfiles diurnos de Cu y Zn siguen la misma tendencia que el perfil de As. En horas de la tarde se produce un aumento de los niveles de concentración promedio de As y Zn que no se observa en el perfil de Cu, que podría ser explicado por resuspensión eólica de polvo dado que se produce en los horarios de máxima velocidad del viento (ver Figura 9).

Los perfiles diurnos de concentraciones de MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$ muestran la relevancia del modo grueso respecto a las partículas finas (modo acumulación) y en el caso de MP_{10} , se registran tres máximos de concentración. El primer máximo a las 9:00 horas que coincide con el máximo diario de As, Cu y Zn, un segundo máximo a las 13:00 horas y un tercer máximo nocturno alrededor de las 21:00 horas de magnitud similar al máximo matutino. Las diferencias entre la magnitud relativa y los horarios de los máximos de la tarde y noche del MP_{10} en relación a los perfiles diurnos de As, Cu y Zn muestran que existen otras fuentes de MP_{10} en Calama, además de los ya mencionados de As.

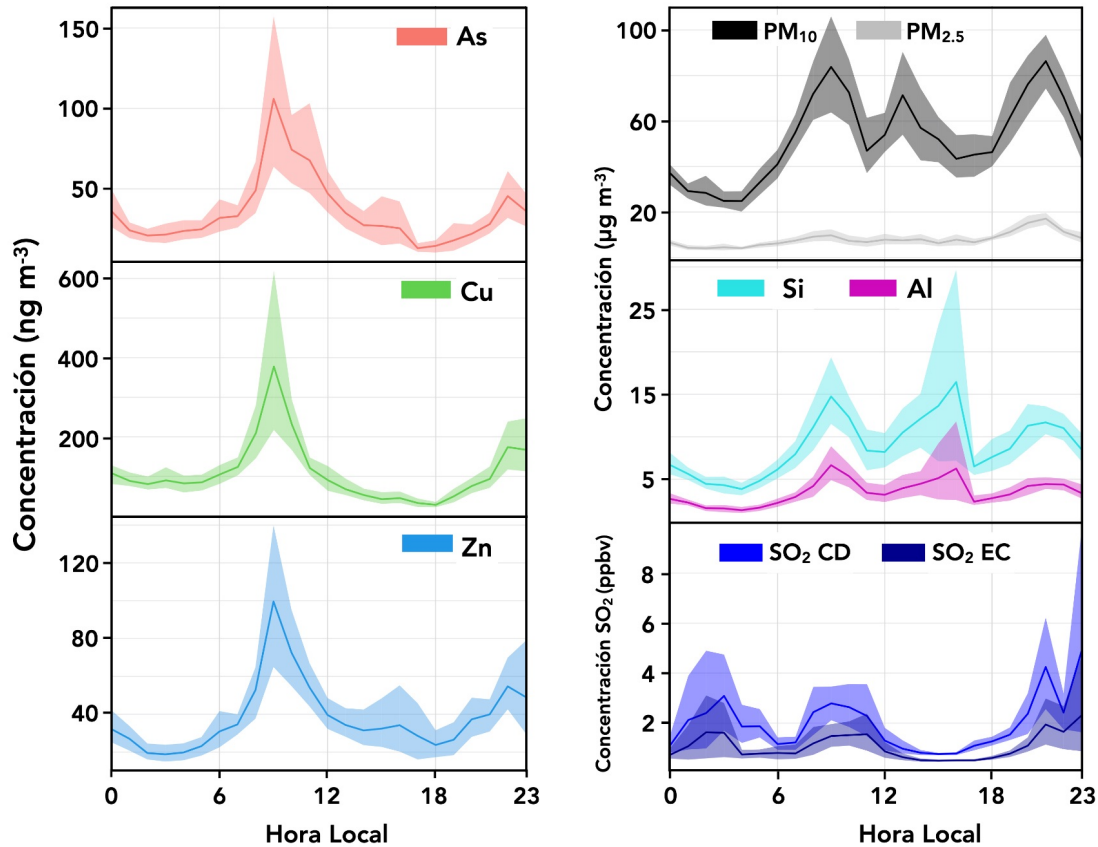


Figura 18. Perfiles diarios de los niveles de concentración de As, Cu, Zn, PM₁₀, PM_{2.5}, Si, Al en la estación PVK y SO₂ en las estaciones Complejo Deportivo (CD) y estación Centro (EC).

Los perfiles diarios de Si y Al muestran un máximo a las 09:00 horas que coincide con los máximos identificados de As, Cu, Zn y MP₁₀, demostrando la importancia de las actividades mineras extractivas que se desarrollan en las minas a rajo abierto al norte de Calama y que provocan emisiones de MP₁₀ con contenido de As, Cu y Zn, las que en condiciones de cambio en la dirección del viento que se da en horas de la mañana, produce aumentos de concentración de dichos elementos en el aire de Calama (ver Figura A8 en el Anexo 3). Los máximos de concentración de Si y Al que se producen en horas de la tarde con la máxima velocidad del viento (17:00 horas) pueden ser explicados por resuspensión eólica de polvo de la corteza terrestre y los máximos nocturnos por el cambio en la dirección del viento que se da en horas de la noche, en este caso, viento SO que cambia a dirección NE trayendo las emisiones de las actividades mineras al norte de Calama al sitio de monitoreo.

Finalmente, los perfiles diarios de SO₂ que se producen en las estaciones CD y EC cercanas a la estación PVK podrían ser un buen trazador de las emisiones de la fundición Chuquicamata, dado que son la principal fuente de SO₂ en la ciudad de Calama. En este caso, tanto los máximos de la noche como los de madrugada pueden explicarse por las emisiones de la fundición, que con viento NE pueden ser transportadas a la ciudad de Calama. Por otra parte, el máximo de la mañana, de menor magnitud que el correspondiente nocturno, es un buen indicador del peso relativo menor

que tendrían las emisiones de As de la fundición en los máximos de concentración ambiental de MP_{10} , As, Cu y Zn que se producen a las 9:00 horas de cada día.

5.4. Niveles de línea base de As en la ciudad de Calama

Según la definición operacional establecida en el presente estudio, la línea base de As está dada por la concentración de As en el aire que ocurre en ausencia de operaciones de la fundición Chuquicamata y el tostador DMH, más la contribución de emisiones de otras actividades humanas y/o posibles emisiones naturales de As en el entorno de la ciudad de Calama. Sin embargo, esta condición no fue posible de evidenciar durante la campaña de medición continua realizada entre el 17 de Agosto y el 13 de Septiembre del año 2022 en la estación PVK, puesto que la fundición Chuquicamata estuvo en operaciones normales durante el período de medición. Por lo tanto, con la finalidad de estimar los niveles de línea base de As en la ciudad de Calama, se ha considerado el perfil diurno de concentraciones de As en conjunto con el régimen de vientos característico en la zona como criterios para estimar un valor línea base de As según la definición que se puede encontrar en el glosario de la Agencia Europea de Medio Ambiente: “Concentración de una sustancia en el ambiente que ocurre naturalmente o no es el resultado de actividades humanas” (EEA, 2017). Los criterios considerados se pueden resumir en los siguientes puntos:

- i.- De acuerdo al perfil diurno de concentraciones de As en la estación PVK se producen dos mínimos de concentración, uno durante la madrugada a las 03:00h y otro durante la tarde a las 17:00h.
- ii.- De acuerdo al régimen de vientos característico de la zona en estudio, se producen dos condiciones principales: Una condición de menor ventilación durante la noche y madrugada con vientos de baja velocidad soplando desde el NE y una condición de buena ventilación entre el mediodía y las 18:00h con vientos entre $4-6 \text{ m s}^{-1}$ soplando desde el SO hacia la ciudad de Calama (ver Figuras 10 y 11).

En consideración a los puntos anteriores, se ha estimado un nivel de concentración de línea base de As para la zona en estudio de 13 ng m^{-3} , valor que se produce en condiciones de buena ventilación en la ciudad de Calama con vientos provenientes de áreas sin actividades antropogénicas (suroeste de Calama) y de velocidad suficiente para dispersar las emisiones locales y de las inmediaciones al norte de la ciudad sin producir resuspensión eólica de polvo de origen geológico. Los criterios de estimación y el nivel de línea base de As propuesto para Calama se resumen en la Figura 19.

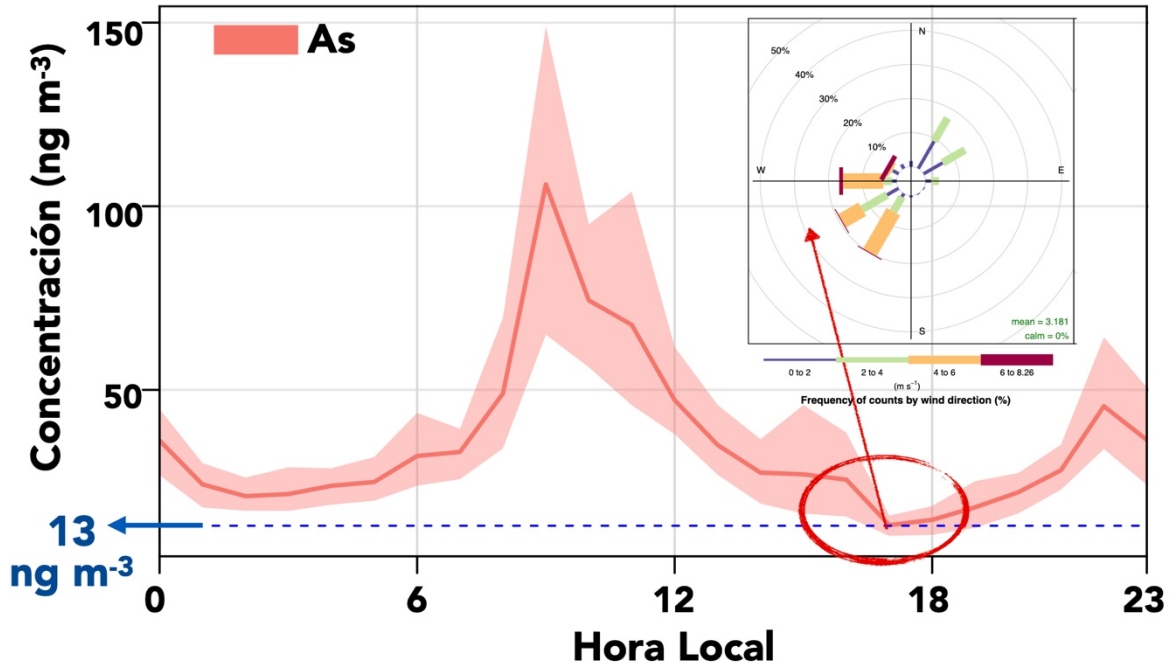


Figura 19. Perfil diario de concentración de As y criterios para la estimación del nivel de concentración de línea base de As para la estación PVK en el período de medición.

Algunas limitaciones y alcances de esta cifra se resumen a continuación:

- i.- El valor de línea base de As propuesto es una estimación basada en los niveles de concentración horaria promedio de As registradas durante el período de medición, por lo que para extender su uso a niveles de concentración anual, se debe asumir que la variabilidad estacional de los niveles de concentración de As en la ciudad de Calama es baja, lo cual se evidencia en la sección 5.1.2 y Figura 5 sobre variabilidad estacional de las concentraciones de As.
- ii.- El tiempo de vida atmosférico del MP_{10} puede ser de varios horas a días dependiendo de las condiciones ambientales y por otra parte, pueden existir procesos de recirculación de masas de aire en las inmediaciones de la ciudad de Calama, por lo que el valor mínimo promedio a las 17:00 horas supone que la ventilación sostenida desde el SO de la ciudad de Calama entre las 12:00 y las 17:00 horas de cada día ha sido suficiente para evitar el potencial impacto de eventos de recirculación local de masas de aire.
- iii.- En consideración a que en la sección 5.1.2 se demostró que las concentraciones de As en la estación PVK, presentan una baja o nula variabilidad estacional, es razonable suponer que el valor de línea base de As estimado a partir de esta campaña de mediciones continuas y a partir de la metodología propuesta es representativa de los niveles de concentración de As a lo largo del año.

6. Conclusiones

De las siete estaciones analizadas de la División Chuquicamata, dos de ellas presentan concentraciones más altas de As (CD 23 de Marzo y Escuela Pedro Vergara Keller) mostrando un promedio anual que supera el escenario normativo 46.6 ng m^{-3} , pero solamente en el año 2016. La estación CD 23 de marzo, supera el escenario normativo de 23.3 ng m^{-3} en los años 2016, 2017, 2020 y 2022. La estación PVK presenta cumplimiento del escenario normativo de 23.3 ng m^{-3} entre los años 2018 y 2021, superando esta propuesta normativa solamente en los años 2016, 2017 y 2022. El escenario normativo de 15 ng m^{-3} es superado en todos los años en estas dos estaciones, a excepción del año 2019 en la estación PVK que registró un promedio anual de 13.9 ng m^{-3} . El resto de las estaciones de esta división cumple el escenario normativo de 15 ng m^{-3} en todos los años analizados, salvo algunas excepciones en el año 2016 (Centro, Hospital El Cobre, Chiu Chiu) y SML en los años 2016, 2017 y 2018.

Pese a la superación de los límites anuales más exigentes indicados en la propuesta de NPCAAs del Ministerio del Medio Ambiente en algunos de los sitios en estudio, el análisis de tendencias históricas en base el estimador de tendencias TheilSen, mostró una disminución estadísticamente significativa de las concentraciones medias de As para la mayoría de los sitios de muestreo en estudio.

Con respecto a la estacionalidad, las tendencias son menores o inexistentes. A través del análisis de la distribución anual de las concentraciones de arsénico, se puede concluir lo siguiente: i) la media anual siempre es mayor a la mediana anual. ii) la diferencia entre la mediana y la media anual se explica a través del análisis de los valores del Límite Superior (Q3-LS) y los valores extremos que por lo general sobrepasan los valores referenciales diarios de 36 y 300 ng m^{-3} , iii) la distribución de los valores del Límite Superior (LS) y los valores extremos permiten identificar eventos que incrementan las concentraciones anuales y explican la diferencia entre la mediana y la media. iv) la identificación de los eventos que incrementan las concentraciones anuales permitiría orientar las gestiones tendientes a disminuir las concentraciones anuales.

El incremento de la resolución temporal de la campaña de monitoreo realizada entre el 17 de agosto y el 13 de septiembre implica una mayor representatividad de las concentraciones de As contenido en el MP_{10} y permite conocer los perfiles diurnos de As y relacionar los niveles de concentración en diferentes horarios con el régimen de vientos que caracteriza la zona en estudio. Por otra parte, el registro de concentraciones horarias aumenta el nivel de dispersión de las mediciones realizadas respecto a los registros históricos con resolución temporal diaria, encontrando mínimos horarios tan bajos como 0.1 ng m^{-3} y eventos anómalos que alcanzan los 493.1 ng m^{-3} .

La media de los tres últimos años históricos analizados (2019-2021) se encuentran por debajo de los tres escenarios normativos de 15 ng m^{-3} , 23.3 ng m^{-3} y 46.6 ng m^{-3} en la propuesta de una NPCAAs elaborado por DICTUC y solicitado por el Ministerio de Medio Ambiente (MMA-DICTUC, 2022). Las mediciones obtenidas en el año 2022 difieren del período trianual analizado, cuya la mediana quedó en el límite del valor 23.3 ng m^{-3} y la media superó este valor sin sobrepasar la concentración de 46.6 ng m^{-3} . Es importante destacar que la comparación de los registros del año

2022 con los diferentes escenarios normativos sólo debe interpretarse en términos referenciales y no corresponde a una evaluación del cumplimiento de los estándares de calidad de aire para As propuestos, ya que los datos obtenidos corresponden al período de medición entre agosto y septiembre de 2022.

Con respecto al enriquecimiento de As en el área de estudio, se puede concluir que considerando los valores referenciales internacionales tomados de valores promedio de As y Al de la corteza superficial, el As contenido en MP_{10} del área de estudio, presenta un factor de enriquecimiento de 174, que implica la presencia de fuentes antrópicas de As en el área de estudio.

La distribución de tamaños del material particulado registrado en el área de estudio muestra que las partículas clasificadas dentro del modo grueso (1.30 a 10.00 μm de diámetro) y fracciones de diámetro superior (hasta 32.00 μm) representan el mayor aporte a la concentración en masa del material particulado registrado en el período de medición. En promedio, el aporte del modo grueso puede llegar a ser 33.3 veces superior al de las partículas de menor diámetro clasificadas dentro del modo de acumulación (0.25 a 0.80 μm de diámetro).

El análisis de correlación de As con otros contaminantes atmosféricos indica que las principales fuentes de As en la zona son la Fundición Chuquicamata y la planta de tostación DMH (alta correlación con Cu y Zn) y la suspensión de material particulado producto de las actividades extractivas que se desarrollan en las zonas de explotación a rajo abierto (alta correlación con Si y Al). Los coeficientes de correlación más altos (> 0.6) se presentan dentro del rango del modo grueso confirmando la importancia de las actividades extractivas como fuente de As que aporta a la concentración de As en el aire de la ciudad de Calama.

Un análisis de los perfiles diurnos de concentración de As y los contaminantes que presentaron alta correlación con As indica que el máximo diurno de concentración de As se produce a las 09:00 horas y coincide con los máximos diurnos identificados de Cu, Zn, MP_{10} , Si y Al demostrando la importancia de las actividades mineras extractivas que se desarrollan en las minas a rajo abierto al norte de Calama y las emisiones de la Fundición Chuquicamata, las que en condiciones de cambio en la dirección del viento que se da en horas de la mañana, produce aumentos de concentración de dichos elementos en el aire de Calama. El análisis del perfil diurno de concentraciones de As y su relación con el régimen de vientos característico de la zona permitió estimar un nivel de línea base de As en la zona en estudio de 13 ng m^{-3} , concentración que se produce en condiciones de buena ventilación en la ciudad de Calama con vientos provenientes de áreas sin actividades antropogénicas y con velocidad suficiente para dispersar las emisiones locales y de las inmediaciones al norte de la ciudad sin producir resuspensión eólica de polvo de origen geológico. Este valor de línea base de As en Calama es 4 ng m^{-3} superior al nivel de línea base nacional de 9 ng m^{-3} indicado en la propuesta de NPCAAs solicitado por la Subsecretaría del Medio Ambiente (MMA-DICTUC, 2022), valor que puede no resultar apropiado en la ciudad de Calama a la luz de los resultados obtenidos en el presente estudio.

7. Recomendaciones

1. Evaluar el contenido de As en otras fracciones de tamaño del material particulado mediante mediciones gravimétricas o bien empleando la misma tecnología presentada en este estudio con diferentes cabezales de corte de tamaño para demostrar con datos empíricos el contenido de As en el material particulado fino (diámetro $< 1\mu\text{m}$) vs particulado grueso (diámetro $> 1\mu\text{m}$) que aporten antecedentes adicionales sobre la contribución de las principales fuentes de As identificadas en el presente estudio a los niveles de concentración ambiental de As que se registran en el aire de Calama.
2. El punto anterior junto con una medición de los niveles de As en las capas superficiales del suelo permitirá evidenciar la contribución de las actividades extractivas en las zonas de explotación a rajo abierto vs la contribución de las emisiones de la fundición para implementar estrategias de control de emisiones más efectivas.
3. Dado que se obtuvieron las mayores correlaciones entre As y las fracciones más gruesas del material particulado, el fortalecimiento de las medidas y estrategias de control de emisiones de MP_{10} contribuirá a reducir las emisiones de As, lo que a su vez contribuirá a reducir los niveles de concentración ambiental de As en la ciudad de Calama. Por lo tanto, se recomienda implementar nuevas estrategias para el control de las emisiones de MP_{10} y fortalecer las existentes.
4. Extender el registro de mediciones continuas a lo largo de un año o implementar monitoreos en línea de multi-metales en material particulado en tiempo real en las estaciones PVK o CD 23 de Marzo. Esto permitirá generar información para el diseñar e implementar un plan operacional para prevenir y/o reducir los máximos agudos de concentración de As que permitan reducir el promedio anual de As en estos sitios. Por otra parte, permitirá extender la estimación del nivel de línea base propuesto en este estudio de 13 ng m^{-3} con registros de un año calendario.
5. El establecimiento de una NPCAAs en la realidad nacional presenta complejidades inherentes a la naturaleza variable de los niveles de línea base de As existentes en cada territorio. Por lo tanto, se recomienda revisar en conjunto con la autoridad diferentes metodologías para estimar los niveles de línea base en zonas pobladas aledañas a actividades mineras y fundiciones de Cobre como la presentada en este estudio. Generar consenso en un nivel de línea base de As de alcance nacional contribuirá a validar y legitimar la nueva NPCAAs por parte de todos los actores involucrados en el proceso.

8. Referencias

- ADEQ, 2006, Notice of Final Rulemaking – Title 18. Environmental Quality Chapter 2, Arizona Department of Environmental Quality, [http:// shorturl.at/agnO4](http://shorturl.at/agnO4)
- AENV. 2000. Alberta Ambient Air Quality Guidelines. Environmental Sciences Division, Alberta Environment. Edmonton, AB. February 2000. <http:// shorturl.at/cmUY0>
- Aguilar, F. Menzies, G. Calderón, Mauricio. 2018. “Geology and geochemistry of the Atacama Desert.” *Antonie Van Leeuwenhoek*. 111, 1273-1291. doi:10.1007/s10482-018-1024-x
- Alonso, R. N., Jordan, T. E., Tabbutt, K. T., & Vandervoort, D. S. (1991). Giant evaporite belts of the Neogene central Andes. *Geology*, 19(4), 401-404. doi:10.1130/0091-7613(1991)019<0401:Gebotn>2.3.Co;2
- Antonijević, M. M., Milošević, N. M., Milić, S. M., & Ilić, A. A., 2010. Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia). *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 43-51. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.065
- Artaxo, P., Oyola, P., & Martinez, R., 1999. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150(1), 409-416. doi:10.1016/S0168-583X(98)01078-7
- Baars, a J., et al, 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. *RIVM Report 711701 025*, 40 <http://shorturl.at/CMRWY>
- Bowell, R.J. Charles N. Alpers, Heather E. Jamieson, D. Kirk Nordstrom, Juraj Majzlan, 2014. The Environmental Geochemistry of Arsenic — An Overview —. *Reviews Mineralogy and Geochemistry*; 79 (1): 1–16. doi: doi:10.2138/rmg.2014.79.1
- Bundschuh, J. et al., 2021. Seven potential sources of arsenic pollution in Latin America and their environmental and health impacts. *Science Of The Total Environment*, 780, 146274. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146274
- Cal OEHHA, 2008, Technical Support Document for the Derivation of Noncancer Reference Exposure Levels – Appendix D Air Toxicology and Epidemiology Branch, California Office of Environmental Health Hazard Assessment, <http://shorturl.at/cnRX1>
- Carslaw, D., 2019. The Openair Manual Open-Source Tools for Analyzing Air Pollution Data, Version: 12th November 2019. University of York and Ricardo Energy & Environment. Disponible online <https://bit.ly/2zldmMO>.
- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. Openair — an R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Softw.* 27–28, 52–61.
- CCME. 2016. “Canadian Council of Ministers of the Environment Summary Table.” URL <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>.
- CEN CR 14377:2002 Air quality - Approach to uncertainty estimation for ambient air reference measurement methods <http://shorturl.at/ckBFN>
- Chilvers D.C., Peterson P.J., Global cycling of As, in: T.C. Hutchinson, K.M. Meena (Eds.), 1987 Lead, Mercury, Cadmium and as in the Environment, John Wiley & Sons, 279-301.
- Claudio H. González-Rojas, Manuel Leiva-Guzmán, Carlos A. Manzano, Raúl G.E. Morales S., Richard Toro Araya, Short-term air pollution events in the Atacama desert, Chile, *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 105, 2021, 103010, ISSN 0895-9811, <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.103010>.
- Council, N. R. (1990). Valuing Health Risks, Costs, and Benefits for Environmental Decision Making: Report of a Conference. 244. doi:10.17226/1564
- D.S. 5, 2022. Decreto Supremo N°5 del Ministerio de Medio Ambiente, Establece el Plan de Descontaminación atmosférica de la Ciudad de Calama y su área circundante, Gobierno de Chile, Fecha de Publicación: 12 de Mayo de 2022. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, BCN. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1175902>
- D.S. 57, 2009. Supreme decree (DS, Spanish acronyms) N57: declares the city of Calama and its surrounding non-attended area for breathable particulate matter PM10 (in Spanish), Ministry general secretary of government. Government of Chile, Date of Enactment: April 20, 2009 1–2. <https://bit.ly/3fcwHpB>.
- Daniel Sánchez-Rodas, Ana M. Sánchez de la Campa, Louay Alsiofi, 2015. Analytical approaches for arsenic determination in air: A critical review, *Analytica Chimica Acta*, Volume 898, 1-18, doi:10.1016/j.aca.2015.09.043.
- Directive 2004/107/EC, As, cadmium, mercury, nickel, and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Official Journal of the European Union* L 23 (3) (2005).

- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. Cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753–1759. <https://doi.org/10.1056/NEJM199312093292401>.
- EEA, 2017. Glossary European Environment Agency (EEA), List of environmental terms used by EEA. <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary/background-level>
- ENV 1300: 2004 Guide to the expression of uncertainty in measurement <http://shorturl.at/CWY17>
- EPA. 2014. Environmental Protection Agency Inorganic arsenic: toxicity and exposure assessment for children's health. <http://shorturl.at/dkmAB>
- EU ,2004. Directiva 2004/107/CE del parlamento europeo y del consejo de la Union Europea. <http://shorturl.at/fgpQZ>
- EU 2008/50/CE 2008 Directiva relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa <http://shorturl.at/dfjPQ>
- Fatoki, J. O., & Badmus, J. A., 2022. Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 5, 100052. doi:10.1016/j.hazadv.2022.100052
- GB 3095-2012: Translated English of Chinese Standard. GB3095-2012: Ambient air quality standards. Disponible online <http://shorturl.at/eFOT8>
- Han, F.X., Su, Y., Monts, D.L. et al., 2003. Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften* 90, 395–401. doi:10.1007/s00114-003-0451-2.
- Hedberg, E., Gidhagen, L., & Johansson, C., 2005. Source contributions to PM10 and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 39(3), 549-561. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.11.001
- Instituto Nacional de Estadísticas, 2017. Bases de Datos Permisos de Circulación por Comuna. Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción. <https://bit.ly/3dRxL2e>.
- Instituto Nacional de Estadísticas, 2017. Resultados Censo 2017. Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción. <https://bit.ly/31u8DcA>.
- ISO 11222:2002 Air quality. Determination of the uncertainty of the time average of air quality measurements <http://shorturl.at/CLQX0>
- ISO 5725-4:2020 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method <http://shorturl.at/ABRT0>
- Jacobson-Kram, D., Mushak, P., Piscator, M., & Sivulka, D., 1984. Health assessment document for inorganic arsenic. Final report. NTIS, SPRINGFIELD, VA(USA). 1984.
- Janae Csavina, Jason Field, Mark P. Taylor, Song Gao, Andrea Landázuri, Eric A. Betterton, A. Eduardo Sáez, 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations, *Science of The Total Environment*, Volume 433, 58-73, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.013.
- Jannas, Raymond R., Beane, Richard E., Ahler, Bruce A., Brosnahan, David R., 1990. "Gold and copper mineralization at the El Indio deposit, Chile." *J. Geochem. Explor.* 36, 233–266. doi:10.1016/0375-6742(90)90057-H
- Jingchun Duan, Jihua Tan, 2013. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies, *Atmospheric Environment*, Volume 74, 93-101, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.031.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>.
- Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Cereceda-Balic, F., & Oyola, P. (2001). Source apportionment of PM(10) and (PM2.5) in five Chilean cities using factor analysis. *J Air Waste Manag Assoc*, 51(3), 451-464. doi:10.1080/10473289.2001.10464273
- Kirk T. Kitchin, Kathleen Wallace, The role of protein binding of trivalent arsenicals in arsenic carcinogenesis and toxicity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 102, Issue 3, (2008), 532-539, doi:10.1016/j.jinorgbio.2007.10.021.
- Lagos, G., Lehued ~~de~~, J.M., Andia, M., 2001. Sulfur dioxide abatement costs and compliance with health-based standards: the case of copper smelters. *Resour. Pol.* 27, 147–155. [https://doi.org/10.1016/S0301-4207\(01\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0301-4207(01)00015-0).
- LDEQ, 2007, Advanced DRAFT Revisions to Toxic AIR Pollutant Ambient Air Standards. Log# AQ281, Louisiana Department of Environmental Quality <http://shorturl.at/afGL1>
- Manousakas, M., et al 2022. Source identification of the elemental fraction of particulate matter using size segregated, highly time-resolved data and an optimized source apportionment approach. *Atmospheric Environment: X*, 14, 100165. doi:10.1016/j.aeaoa.2022.100165

- Matschullat, J., 2000, Arsenic in the geosphere — a review, *Science of The Total Environment*, Volume 249, Issues 1–3, 297-312, doi:10.1016/S0048-9697(99)00524-0.
- MCDC, 2010, Ambient Air Guideline 2010 Update, Maine Center for Disease Control and Prevention, <http://shorturl.at/lwQ26>
- MDEP, 1995, Revised air guidelines [updated list of 24-hour average Threshold Effects Exposure Limit (TEL) values and annual average Allowable Ambient Limit (AAL) values], Massachusetts Department of Environmental <http://shorturl.at/tUZ27>
- MDEQ, 2022, Air Pollution Control Rules. Part 2 Air Use Approval, R336.1201 - 336.1299, Michigan Department of Environmental Quality.
- MINSAL D.S. N° 1364, 1994 Deroga Decreto N°477 Ministerio de Salud gobierno de Chile <http://shorturl.at/iSV26>
- MINSAL D.S. N° 477, 1994 Establece norma primaria de calidad del aire para arsénico, Ministerio de salud gobierno de Chile <https://shorturl.at/oT149>
- MMA-DICTUC, 2022. INFORME FINAL – Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico (Informe No 1579582), Estudio solicitado por Subsecretaría del Medio Ambiente en el Marco del proyecto Antecedentes para la elaboración de una Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico y revisión de la Norma de Emisión para Fundiciones de Cobre y Fuentes Emisoras de Arsénico <http://shorturl.at/hINPS>
- MMA-DICTUC, 2022. INFORME FINAL – Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico (Informe No 1579582), Estudio solicitado por Subsecretaría del Medio Ambiente en el Marco del proyecto Antecedentes para la elaboración de una Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico y revisión de la Norma de Emisión para Fundiciones de Cobre y Fuentes Emisoras de Arsénico <http://shorturl.at/hINPS>.
- MMA, 2013. Air Quality Report Antofagasta Region (In Spanish), Regional Ministerial Secretary Antofagasta Region, Ministry of the Environment, Report Code 618775-5- LE13, 124 Pages, MMA Auto-Edition, Antofagasta, Chile. Government of Chile. <http://bit.ly/2KMs6fR>.
- MMA, 2014. Assessment of Air Quality in the Antofagasta Region - Final Report (In Spanish), Regional Ministerial Secretary Antofagasta Region, Ministry of the Environment, Report Code 618775-2-L114, MMA Auto-Edition, Antofagasta, Chile. Government of Chile. <https://bit.ly/2y6qefx>.
- Molina, C., Toro, A.R., Morales, S.R.G.E., Manzano, C., Leiva-Guzmán, M.A., 2017. Particulate matter in urban areas of south-central Chile exceeds air quality standards. *Air Quality, Atmosphere & Health* 10, 653–667. <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0459-y>.
- Moreno, F., Gramsch, E., Oyola, P., & Rubio, M. A., 2010. Modification in the soil and traffic-related sources of particle matter between 1998 and 2007 in Santiago de Chile. *J Air Waste Manag Assoc*, 60(12), 1410-1421. doi:110.3155/1047-3289.60.12.1410
- NAAQMS/45/2019-2020. National ambient air quality status, Central Pollution Control Board Ministry of Environment, Forest and Climate Change Government of India <https://shorturl.at/bfCDZ>
- NCAC, 2018. North Carolina Air Quality Rules 15A NCAC 2D.1100 – Air Pollution Control Requirements (Control of Toxic Air Pollutants). North Carolina Administrative Code.
- NCSS 2022 Statistical Software (2022). NCSS, LLC. Kaysville, Utah, USA, Disponible online <http://ncss.com/software/ncss>
- NEPM, 1998. National Environment Protection (Ambient Air Quality) Measure, National Environment Protection Council (NEPC) <http://shorturl.at/clPZ5>
- NHAR, 2018, Chapter Env-A 1400. Regulated Toxic Air Pollutants, New Hampshire Administrative Rule. <http://shorturl.at/diRV4>
- Nicolau, Claudia, Reich, Martin, Lynne, Bridget. 2014. “Physico-chemical and environmental controls on siliceous sinter formation at the high-altitude El Tatio geothermal field, Chile.” *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 282, 60–76. doi:10.1016/j.jvolgeores.2014.06.012
- NZ, 2002, Ambient air quality guidelines: 2002 update. Air quality report, no. 32, New Zealand, <http://shorturl.at/dsTV8>
- O’Ryan, R., & Díaz, M., 2000. Risk-Cost Analysis for the Regulation of Airborne Toxic Substances in a Developing Context: The Case of Arsenic in Chile. *Environmental and Resource Economics*, 15(2), 115-134. doi:10.1023/A:1008300206313
- ODEQ, 2002, Air Toxics Partial Listing [maximum acceptable ambient concentrations (MAAC) for air toxics], Oklahoma Department of Environmental Quality, Oklahoma City, OK. <http://shorturl.at/bGWZ8>
- OhioEPA, 2003, Review of New Sources of Toxic Emissions, Ohio Environmental Protection Agency, <http://shorturl.at/efLS1>.
- OME, 2008, Ontario’s Ambient Air Quality Criteria. Standards Development Branch. PIBS #6570. Ontario Ministry of the Environment, <http://shorturl.at/AHNO4>

- Oyarzún, J., Maturana, H., Paulo, A., & Pasieczna, A., 2003. Heavy Metals in Stream Sediments from the Coquimbo region (Chile): Effects of Sustained Mining and Natural Processes in a Semi-arid Andean Basin. *Mine Water and the Environment*, 22(3), 155-161. doi:10.1007/s10230-003-0016-9
- Oyarzún, J., Oyarzún, R., Lillo, J., Higuera, P., Maturana, H., Oyarzún, R., 2016. Distribution of chemical elements in calc-alkaline igneous rocks, soils, sediments and tailings deposits in northern central Chile. *Journal of South American Earth Sciences* 69, 25-42. doi:10.1016/j.jsames.2016.03.004
- Oyarzún, Ricardo, Lillo, Javier, Higuera, Pablo, Oyarzún, Jorge, Maturana, Hugo. 2004. "Strong arsenic enrichment in sediments from the Elqui watershed, Northern Chile: industrial (gold mining at El Indio-Tambo district) vs. geologic processes." *J. Geochem. Explor.* 84, 53-64. doi:10.1016/j.gexplo.2004.03.002
- Oyarzún, Ricardo, Lillo, Javier, Oyarzún, Jorge, Higuera, Pablo, Maturana, Hugo. 2006. "Strong Metal Anomalies in Stream Sediments from Semiarid Watersheds in Northern Chile: When Geological and Structural Analyses Contribute to Understanding Environmental Disturbances." *Int. Geol. Rev.* 48, 1133-1144. doi:10.2747/0020-6814.48.12.1133
- Padilla, R., Y. Fan & I. Wilkomirsky (2001) Decomposition of Enargite in Nitrogen Atmosphere, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40:3, 335-342, doi: 10.1179/cmqr.2001.40.3.335
- Pérez, K., Toro, N., Gálvez, E., Robles, P., Wilson, R., & Navarra, A. (2021). Environmental, economic and technological factors affecting Chilean copper smelters – A critical review. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 213-225. doi:10.1016/j.jmrt.2021.08.007
- Pizarro, Jaime, Vergara, Pablo M., Rodríguez, José A., Valenzuela, Alejandra M. 2010. "Heavy metals in northern Chilean rivers: Spatial variation and temporal trends." *J. Hazard. Mater.* 181, 747-754. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.076
- QDdEO, 2010, Mise à jour des critères québécois de qualité de l'air. Government du Québec, Québec Development durable, Environment et Parcs, <http://shorturl.at/foqS3>
- R Core Team, R A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria <http://www.R-project.org/>
- Rae, I. D. (2020). Arsenic: its chemistry, its occurrence in the earth and its release into industry and the environment. *ChemTexts*, 6(4), 25. doi:10.1007/s40828-020-00118-7
- Rahaman, M. S., et al (2021). Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. *Environmental Pollution*, 289, 117940. doi:10.1016/j.envpol.2021.117940
- Rai, P., et al (2020). Real-time measurement and source apportionment of elements in Delhi's atmosphere. *Science of the Total Environment*, 742, 140332. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140332
- Rai, P., et al (2021). Characteristics and sources of hourly elements in PM10 and PM2.5 during wintertime in Beijing. *Environmental Pollution*, 278, 116865. doi:10.1016/j.envpol.2021.116865
- Raju, N. J. (2022). Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, 203, 111782. doi:10.1016/j.envres.2021.111782
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., Dutter, R., 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. Wiley, Chichester, UK, 3 43 <http://shorturl.at/kqSV5>
- RES-4002, 2009. Exempt Resolution (RE, Spanish Acronyms) N 4002: Starts the Process of Elaboration of the Atmospheric Decontamination Plan for the City of Calama and its Surrounding Area (In Spanish), Ministry General Secretary of Government, Government of Chile, Date of Enactment: July 10, 2009. Library of the National Congress of Chile. <http://bcn.cl/2dzrp>.
- RES-497, 2017. Exempt Resolution (RES, Spanish Acronyms) No 497: it Closes the Process that Is Specified and Gives New Beginning to the Process of Elaboration of Plan of Atmospheric Decontamination for the City of Calama and its Surrounding Area (In Spanish), Ministry General Secretary of Government, Government of Chile, Date of Enactment: June 20, 2017. Library of the National Congress of Chile. <http://bit.ly/3bWp58W>
- RIDEM, 2008, Rhode Island Air Toxics Guidelines – Revised, updated from, Air Pollution Control Regulation No. 22. Division of Air and Hazardous Materials, Rhode Island Department of Environmental Management. Providence, RI.
- Romo-Kröger, C. M., Morales, J. R., Dinator, M. I., Llona, F., & Eaton, L. C., 1994. Heavy metals in the atmosphere coming from a copper smelter in Chile. *Atmospheric Environment*, 28(4), 705-711 doi:10.1016/1352-2310(94)90047-7
- RStudio (2022). RStudio: Integrated development environment for R (Version 2022.02.1 Build 451) [Computer software]. Boston, MA. <http://www.rstudio.org/>
- Sánchez-Yañez, Camilo, Reich, Martin, Leisen, Mathieu, Morata, Diego, Barra, Fernando. 2017. "Geochemistry of metals and metalloids in siliceous sinter deposits: Implications for elemental partitioning into silica phases." *Appl. Geochem.* 80, 112-133. doi:10.1016/j.apgeochem.2017.03.008

- Sen, P. K., 1968. Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *Journal of the American Statistical Association*, 63(324), 1379-1389. doi:10.1080/01621459.1968.10480934
- Shukla, A. K., et al (2021). Real-time quantification and source apportionment of fine particulate matter including organics and elements in Delhi during summertime. *Atmospheric Environment*, 261, 118598. doi:10.1016/j.atmosenv.2021.118598
- Sillitoe, Richard H., and McKee, Edwin H., Vila, Tomas. 1991. "Reconnaissance K-Ar geochronology of the Maricunga gold-silver belt, northern Chile." *Econ. Geol.* 86, 1261–1270. doi:10.2113/gsecongeo.86.6.1261
- SVANR, 2018, Air Pollution Control Division. State of Vermont Agency of Natural Resources, <http://shorturl.at/qsV057>
- Tapia, J. et al 2019. Arsenic and Copper in Chile and the development of environmental standards. *Environmental history, perspectives and challenges*. <http://shorturl.at/eikS3>
- Tapia, J., et al 2018. Geology and geochemistry of the Atacama Desert. *Antonie van Leeuwenhoek*, 111(8), 1273-1291. doi:10.1007/s10482-018-1024-x
- Taylor Mark, Davies Peter, Kristensen Louise, Csavina Janae, (2014), "Licenced to pollute but not to poison: The ineffectiveness of regulatory authorities at protecting public health from atmospheric arsenic, lead and other contaminants resulting from mining and smelting operations", *Aeolian Research* 14 (2014) 35–52 doi:10.1016/j.aeolia.2014.03.003
- Theil, H., 1950. A rank invariant method of linear and polynomial regression analysis, I, II, III. In: *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Wetenschappen, Series A Mathematical Sciences*, 53, 386–392, 521–525, 1397–1412.
- TNRCC 2001, Toxicology & Risk Assessment (TARA) Section Effects Screening Levels, Texas Natural Resource Conservation Commission, <http://shorturl.at/bhN57>
- US EPA. 1984. Health Assessment Document for Arsenic. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency <http://shorturl.at/nQUV0>
- Valdés, A., Polvé, M., Munoz, M., Toutain, J.P., Morata, D. **2013**. Geochemical features of aerosols in Santiago de Chile from time series analysis. *Environmental Earth* 69:2073-2090.
- WAC, 2009, Chapter 173-460 WAC. Controls For New Sources Of Toxic Air Pollutants. Washington State Department of Ecology. Olympia, WA. Updated 20 May 2009, <http://shorturl.at/bfjqT>
- Watanabe, Yasushi, and Hedenquist, Jeffrey W. 2001. "Mineralogic and Stable Isotope Zonation at the Surface over the El Salvador Porphyry Copper Deposit, Chile." *Econ. Geol.* 96, 1775–1797. doi:10.2113/gsecongeo.96.8.1775
- WHO 2000, Air Quality Guidelines Second Edition, Chapter 6.1 Arsenic WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000 <http://shorturl.at/OPX04>
- WHO, 1987 Organización Mundial de la Salud. Oficina Regional para Europa. Directrices de calidad del aire para Europa. Copenhagen: Oficina Regional de la OMS para Europa. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107364>
- WHO, 2005. WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. Global Update 2005. Summary of Risk Assessment. WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland. <http://www.who.int/phe>.
- WHO, 2019. Exposure to Arsenic: a major Public Health Concern, <http://shorturl.at/bCEUW>
- Wickham H., 2016. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York. <https://ggplot2-book.org>
- Yoshikawa, M., Aoki, K., Ebine, N. et al. Correlation between the arsenic concentrations in the air and the SMR of lung cancer. *Environ Health Prev Med* 13, 207–218 (2008). doi:10.1007/s12199-008-0032-2.
- Yuan, C., et al, 2022. Chemical oxidation of arsenic in the environment and applications: A mini review. *Pedosphere*. doi:10.1016/j.pedsph.2022.06.033
- Zevenhoven, R., A.B. Mukherjee, P. Bhattacharya, 2007. Arsenic flows in the environment of the European Union: a synoptic review, *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, Elsevier, Volume 9, (2007), Pages 527-547, doi:10.1016/S1875-1121(06)09020-1.
- Zhang, L., et al 2020. Global impact of atmospheric arsenic on health risk: 2005 to 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(25), 13975-13982. doi:10.1073/pnas.2002580117

9. Anexos

9.1. Anexo 1. Revisión de literatura internacional sobre normativas de arsénico

A pesar de la toxicidad del arsénico, hasta hace poco no existía una regulación formal de su concentración en el aire ambiente, y sólo en algunos países se han establecido normativas y/o lineamientos. Por ejemplo, China, India, la Unión Europea y Nueva Zelanda han establecido estándares nacionales de calidad del aire en base anual. Sin perjuicio de lo anterior, agencias regionales (estatales) de Australia, Canadá y Estados Unidos (EEUU) han establecido lineamientos en distintas bases temporales, es decir en base anual, diario y/o horario. Estos lineamientos en general obedecen criterios de calidad de aire para nuevas instalaciones y/o de protección de la salud de las personas por exposición. Los resultados de esta revisión se presentan en la Tabla A1 en la cual se describe la agencia y/o país, título objetivo, valores objetivos en bases temporales anual, diaria y horario. En la Tabla A2 se incluye información adicional sobre fundamento y/o base de desarrollo y pauta de uso de la norma o lineamiento según corresponda.

A continuación, se realiza una descripción de las principales normas y lineamientos que existen respecto al arsénico.

Organización Mundial de la Salud (OMS). En el año 2000, la OMS realizó una evaluación del riesgo para la salud del As, basándose en la información de estudios anteriores sobre la relación entre el As y el cáncer de pulmón. Las estimaciones de riesgo actuales derivan de estudios en poblaciones humanas expuestas en Estados Unidos y Suecia. Si se asume una relación dosis-respuesta lineal. Con una concentración en el aire de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la estimación del riesgo a lo largo de la vida es de $1,5 \times 10^{-3}$. Esto significa que el nivel de riesgo excesivo a lo largo de la vida es de $1:10^3$, $1:10^4$ o $1:10^6$ a una concentración en el aire de unos 66 ng m^{-3} , $6,6 \text{ ng m}^{-3}$ o $0,66 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente (WHO,2019, WHO,2000).

Unión Europea (UE). La UE con el fin de reducir al mínimo los efectos perjudiciales para la salud humana, prestando particular atención a los sectores vulnerables de la población, y el medio ambiente en su conjunto, estableció para el arsénico atmosférico valores objetivo (6 ng m^{-3} como promedio anual) que deberán alcanzarse en la medida de lo posible. En lo que respecta a las instalaciones industriales, dichos valores implicarán la adopción de medidas que vayan en la aplicación de las mejoras de técnicas disponibles, tal como establece la Directiva 2010/75/UE, relativa a las emisiones industriales (prevención y al control integrados de la contaminación). Ahora bien, exigirán que los Estados miembros adopten todas las medidas de reducción rentables necesarias en los sectores afectados.

Nueva Zelanda. En Nueva Zelanda el Ministerio de Medio Ambiente y el Ministerio de Salud de Nueva Zelanda propusieron una pauta de arsénico en el aire de ($5,5 \text{ ng m}^{-3}$) como promedio anual. El valor guía ambiental para el arsénico inorgánico se basa en un valor de riesgo aceptable de 1 en 100.000 para un carcinógeno de alta potencia.

Países Bajos. El Instituto Nacional de Salud Pública y Medio Ambiente de los Países Bajos (RIVM, 2001) adoptó una concentración tolerable por exposición por inhalación en el aire de (1000 ng m^{-3}) como promedio anual de arsénico.

China. En China con la finalidad de salvaguardar la salud humana y prevenir la contaminación atmosférica. En enero del año 2016 entra en vigor en la República Popular China la Norma de Calidad del Aire Ambiente (GB 3095-2012) donde se fija, un límite de concentración de referencia de (6 ng m^{-3}) como promedio anual de arsénico, similar al estándar europeo.

India. En India en 1981 se promulga la Ley de Aire (Prevención y Control de la Contaminación) con el objetivo de detener el deterioro de la calidad del aire. La Ley de Aire designa a la Junta Central de Control de la Contaminación (CPCB) como el organismo que velará por el desarrollo de la prevención y mitigación de la contaminación atmosférica. Para el arsénico se establece un límite anual de 6 ng m^{-3} (NAAQMS/45/2019-2020).

A fin de evitar, reducir y, en la medida de lo posible, eliminar la contaminación derivada de las actividades industriales de conformidad con el principio de que «quien contamina paga» y el principio de prevención de la contaminación, se establece un marco general para el control de las principales actividades industriales, dando prioridad a la intervención en la fuente misma, asegurando una gestión prudente de los recursos naturales y teniendo en cuenta, siempre que sea necesario, la situación socioeconómica y las especificidades locales del lugar donde se desarrolle la actividad industrial.

Estados Unidos de América (EE.UU.). El sistema jurídico de EE.UU. tiene dos fuentes de legislación medioambiental: el Gobierno Federal y los gobiernos estatales, por lo que en el análisis de normativa se pueden distinguir diferentes tipos de normativas y/o lineamientos. En el año 1986, la EPA promulgó las Normas Nacionales para la Emisión de Contaminantes Peligrosos en el Aire. Estos lineamientos se aplican en 3 categorías de fuentes estacionarias, las cuales se sabe emiten arsénico inorgánico: fábricas de arsénico, fundidoras primarias de cobre, y fábricas donde se manufactura vidrio (EPA 2007). La Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) de EE. UU. tiene la responsabilidad de determinar cuáles son los límites permisibles para la exposición ocupacional al arsénico. El límite de exposición permisible (PEL) de arsénico se sitúa por debajo de los 10.000 ng m^{-3} de arsénico inorgánico. Este nivel debe registrarse como el promedio en un periodo de 8 horas en una semana laboral de 40 horas (OSHA 2001, NIOSH 2005). Por otra parte, el límite recomendado de exposición (REL) establecido por el Instituto Nacional para la Seguridad y la Salud Ocupacional (NIOSH) es de 2.000 ng m^{-3} de arsénico por un periodo de no más de 15 minutos. Este valor se estableció tomando en cuenta que el arsénico está clasificado como un carcinógeno potencial para el ser humano. La Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) estableció un valor umbral límite de 10 ng m^{-3} (ACGIH 2005). Por otra parte, la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de los EE. UU, utilizando datos de evidencia de cáncer de pulmón en hombres expuestos en el lugar de trabajo (fundiciones) para derivar un factor de riesgo de unidad de inhalación de (4.300×10^{-3} por ng m^{-3}). El factor de riesgo de la unidad de inhalación está diseñado para que lo utilice el personal de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) de EE. UU. en las evaluaciones de riesgos, la toma de decisiones y las actividades reglamentarias.

Tabla A1. Resumen de los objetivos y lineamientos de calidad del aire ambiental para el Arsénico (en Tabla A2 se entrega información complementaria de normativas y /o lineamientos).

| Agencia | Título del Objetivo | Valor objetivo ng m-3 Tiempo promedio | | |
|---|--|--|---------------|-------------------|
| | | 1 hora | 24 horas | Anual |
| Alberta Environment (AENV, 2000) | Objetivo de calidad del aire ambiental | 100 | - | 10 |
| Ontario Ministry of the Environment Ontario (OME, 2008) | Criterios de calidad del aire ambiental | 1000 (0,5 hr) | 300 | - |
| Québec Department of Environmental Protection (QDdEO, 2010) | Valor límite | - | - | 3 |
| EE.UU. Environmental Protection Agency (US EPA, 1984) | Concentración específica de riesgo | - | - | 2 |
| Arizona Department of Health Services (ADEQ, 2006) | Concentración de aire ambiente | 2500 (aguda) | - | 0.44 (crónico) |
| California Environmental Protection Agency (Cal OEHHA, 2008) | Nivel de exposición de referencia | 200 (aguda) | 15 (8 hrs) | 15 (crónico) |
| Louisiana Department of Environmental Quality (LDEQ, 2007) | Estándar de aire ambiente | - | 240 (8 hr) | 20 |
| Maine Center for Disease Control & Prevention (MCDC, 2010) | Pauta de aire ambiente | 3 | - | - |
| Massachusetts Department of Environmental Protection (MDEP, 1995) | Umbral efectos límite de exposición | - | 0.5 | - |
| | Límite ambiental permitido | - | 0.2 | - |
| Michigan Department of Environmental Quality (MDEQ, 2022) | Nivel de detección de riesgo inicial | - | - | 0.2 |
| | Nivel de detección de riesgo secundario | - | 2 | - |
| New Hampshire Department of Environmental Services (NHAR,2018) | Límite de aire ambiente | - | 36 | 24 |
| North Carolina Department of Environmental Quality (NCAC,2018) | Nivel Ambiental Aceptable | - | - | 0.23 |
| Ohio Environmental Protection Agency (OhioEPA, 2003) | Concentración a nivel del suelo máxima aceptable. | 240 | - | - |
| Oklahoma Department of Environmental Quality (ODEQ, 2002) | Máximo ambiente aceptable | - | 2000 | - |
| Rhode Island Department of Environmental Management (RIDEM, 2008) | Nivel ambiental aceptable | 200 | - | 0.2 |
| Texas Commission on Environmental Quality (TNRCC, 2001) | Valor de comparación de monitoreo de aire | 9900 | - | 67 |
| Vermont Agency of Natural Resources (SVANR, 2018) | Estándar de aire ambiente peligroso | - | - | 0.23 |
| Washington State Department of Ecology (WAC, 2009) | Nivel de impacto de fuente aceptable | - | - | 0.30 |
| Queensland Government (QLD, 2008) | Salud y bienestar | - | - | 6 |
| New Zealand Ministry of Environment (NZ, 2002) | Salud y el bienestar humanos | - | - | 5.5 |
| European Union (EU, ,2004) | Valor objetivo | - | - | 6 |
| Netherlands National Institute of Public Health and The Environment (RIVM, 2001) | Concentración tolerable en el aire | - | - | 1000 |
| People's Republic of China Ministry of Environmental Protection (GB 3095-2012) | Límite de concentración de referencia | - | - | 6 |
| India Central Pollution Control Board (NAAQMS/45/2019-2020) | Límite de concentración de referencia | - | - | 6 |
| World Health Organization (WHO,2000) | Valor guía del aire ambiente (1:10 ³) | - | - | 0.6 |
| | Valor guía del aire ambiente (1:10 ⁴) | - | - | 6.6 |
| | Valor guía del aire ambiente (1:10 ⁶) | - | - | 66 |

Aun cuando la EPA no ha definido un estándar nacional de calidad del aire, ocho de las agencias estatales a cargo de la protección del medio ambiente (Luisiana, Massachusetts, Michigan, Nueva Jersey, Carolina del Norte, Rhode Island, Vermont y Washington) adoptaron o derivaron sus valores promedio anuales del factor de riesgo de unidad de inhalación de la EPA de EE. UU. de ($4.300 \times 10^{-3} \text{ ng m}^{-3}$). Cuatro agencias estatales, las de New Hampshire, Ohio, Texas y Wisconsin, utilizan el TLV de 8 horas de la Conferencia Americana de Higienistas (ACGIH) de (10.000 ng m^{-3}) en el desarrollo de varias pautas ambientales para el arsénico. Es así que, la Oficina de Evaluación de Peligros para la Salud en el Medio Ambiente de California (OEHHA) utiliza un nivel de exposición de referencia (REL) por inhalación crónica y de 8 horas de (15 ng m^{-3}) para los compuestos de arsénico inorgánico: basado en los efectos sobre el desarrollo, cardiovasculares, del sistema nervioso, los pulmones y la piel de los datos humanos. El REL agudo para el arsénico es de (200 ng m^{-3}) y se basa en la teratogenicidad que es la capacidad potencial para producir malformaciones o defectos en la descendencia (WHO, 1987). Maine Center for Disease Control & Prevention aplica una pauta de aire ambiente de (3 ng m^{-3}) basada en el riesgo unitario publicado por la Oficina de Evaluación de Peligros para la Salud en el Medio Ambiente de California.

Canadá. En Canadá al igual que en EEUU existe un sistema jurídico asociado al Gobierno Federal y los gobiernos estatales. En Canadá no existe un estándar nacional de calidad del aire para arsénico, sin embargo, diferentes gobiernos federales han establecido lineamientos y/o normativas.

El Ministerio de Medio Ambiente de Ontario (MOE) adoptó un criterio de calidad del aire ambiental (AAQC) de (300 ng m^{-3}) con una guía de 24 horas. El Ministerio de Educación de Ontario utiliza un punto máximo de directriz de impacto (POI) de (1.000 ng m^{-3}) basada en un tiempo promedio de 30 minutos para revisar las solicitudes de permisos para fuentes estacionarias que emiten arsénico a la atmósfera. El Departamento de Desarrollo Sostenible, Medio Ambiente y Parques de Quebec tiene una directriz anual de calidad del aire ambiental de (3 ng m^{-3}) basada en un riesgo insignificante para la salud humana y una concentración de arsénico de fondo de (2 ng m^{-3}).

Australia. El sistema jurídico es similar al canadiense y al americano en el sentido que tiene dos fuentes de legislación medioambiental: el Gobierno Federal (de la Commonwealth) de Australia y los gobiernos estatales. En 1998 se inició el establecimiento de normas nacionales de calidad del aire ambiente para los principales contaminantes (NEPM, 1998). Desde entonces, estas normas se han ampliado y revisado (NEPM, 2003). Sin embargo, a nivel nacional no se considera en esta normativa al arsénico.

En estado de Queensland caracterizado por tener en el área zonas industriales mineras y fundiciones ha establecido una norma para arsénico de 6 ng m^{-3} en base anual (QLD, 2008). Al aplicar esta norma generó un acuerdo de progresivo de cumplimiento en la norma que permitía su excedencia de 3.5 y 3.3 veces para los años 2012 y 2013, finalizando con un excedente no mayor a 2 veces para el año 2016 (Taylor, 2014).

Tabla A2. Información complementaria de los objetivos y lineamientos de calidad del aire ambiental para el Arsénico a nivel internacional con información de base de desarrollo y uso.

| Agencia | Título del Objetivo | Valor objetivo ng m ⁻³ Tiempo promedio | | | Base para el desarrollo | Cómo se usa la pauta |
|---|---|--|----------|-------|--|---|
| | | 1 hora | 24 horas | Anual | | |
| Alberta Environment (AENV, 2000) | Objetivo de calidad del aire ambiental | 100 | - | 10 | | |
| Ontario Ministry of the Environment Ontario (Ministry of the Environment, 2008) | Criterios de calidad del aire ambiental | 1000 (0,5 horas) | 300 | - | Valor de referencia basado en efectos en la salud. calidad del aire ambiente 300 ng m ⁻³ Norma basada en efectos en la salud. 1000 ng m ⁻³ | Utilizado por el Ministerio de Medio Ambiente de Ontario para representar valores basados en efectos ambientales o en la salud humana que no se espera que causen efectos adversos en función de la exposición continua. Utilizado por OME para revisar las solicitudes de permisos para fuentes estacionarias que emiten arsénico a la atmósfera. |
| Québec Department of Environmental Protection (QDdEP, 2010) | Valor límite | - | - | 3 | Norma basada en efectos en la salud. La protección de la salud humana y los criterios representan un nivel de riesgo insignificante para la salud. | Se establece una concentración de fondo (concentración inicial) para el arsénico de 2 ng m ⁻³ La suma de la concentración de una nueva fuente de emisiones y la concentración inicial debe permanecer por debajo del estándar de calidad del aire, para que la exposición a los contaminantes siga siendo aceptable. |
| EE.UU. Environmental Protection Agency (US EPA, 1984) | Concentración específica de riesgo | - | - | 2 | Valor de referencia basado en efectos en la salud. La Concentración específica de riesgo corresponde a un riesgo de 1 en 100.000 (criterios de riesgo utilizados en Alberta) se derivó utilizando datos | La EPA de EE. UU. no usa este valor para ningún propósito específico y se muestra aquí para ilustrar una concentración de exposición en el aire asociada con un factor de riesgo de unidad de inhalación derivado de la EPA de EE. UU. y un riesgo |

| | | | | | | |
|--|--------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|--|---|
| | | | | | de evidencia de cáncer de pulmón en hombres expuestos en el lugar de trabajo (fundiciones) y el factor de riesgo de unidad de inhalación de la EPA de EE. UU. de $4.3E-03$ por μgm^{-3} . | de cáncer de por vida de 1 en 100.000. |
| Arizona Department of Health Services (ADEQ, 2006) | Concentración de aire ambiente | 2.500 (aguda) | - | 0.44 (crónico) | Valores de referencia basados en efectos en la salud. La Concentración de aire ambiente agudas se basó en los criterios de salud del nivel 1 AEGL de la EPA de EE. UU. La Concentración de aire ambiente crónica se basó en los criterios basados en la salud de la base de datos IRIS de la EPA de EE. UU. | Los valores de Concentración de Aire Ambiente. Son valores de detección para la protección del público en general, incluidas las personas sensibles. Los valores de referencia no están destinados a usarse como estándares y son umbrales de detección para usar en decisiones de gestión de riesgos ambientales. |
| California Environmental Protection Agency (Cal OEHHA, 2008) | Nivel de exposición de referencia | 200 (aguda) | 15(8 horas) | 15 (crónico) | Norma basada en efectos en la salud. Los niveles de exposición de referencia agudos y crónicos representan valores de toxicidad adoptados por la Oficina de Evaluación de Peligros para la Salud Ambiental (OEHHA) de EPA California. | Los niveles de exposición de referencia agudos, de 8 horas y crónicos se usan en las evaluaciones de riesgos para la salud de las instalaciones realizadas para el Programa de "Puntos Calientes" de Tóxicos en el Aire. |
| Louisiana Department of Environmental Quality (LDEQ, 2007) | Estándar de aire ambiente | - | 240 (8 horas) | 20 | Norma basada en efectos en la salud. Riesgo de cáncer de por vida de 1 en 100.000 (EPA EE.UU.) | El Departamento de Calidad Ambiental de Luisiana utiliza los estándares de aire ambiente para revisar las solicitudes de permisos para fuentes estacionarias que emiten arsénico a la atmósfera. |
| Maine Center for Disease Control & Prevention (CDC, 2010) | Pauta de aire ambiente | 3 | - | - | Valor de referencia basado en efectos en la salud. | No se pudo obtener información para identificar cómo se usa la guía en la práctica, pero se espera que la guía se use de alguna manera para cumplir con los permisos a nivel estatal. |

| | | | | | | |
|--|--|---|-----|-----|--|--|
| Massachusetts Department of Environmental Protection (DEP, 1995) | Umbral efectos límite de exposición | - | 0.5 | - | Valor de referencia basado en efectos en la salud. | No se pudo obtener información para identificar cómo se usa la guía en la práctica, pero se espera que la guía se use de alguna manera para cumplir con los permisos a nivel estatal. |
| | Límite ambiental permitido | - | 0.2 | | Valor de referencia basado en efectos en la salud. No consta. Sin embargo, 0,2 ng m ⁻³ representa una concentración específica de riesgo correspondiente a 1 en 1.000.000 de riesgo según los datos de la EPA de EE. UU. | No se pudo obtener información para identificar cómo se usa la guía en la práctica, pero se espera que la guía se use de alguna manera para cumplir con los permisos a nivel estatal. |
| Michigan Department of Environmental Quality (MAC, 2022) | Nivel de detección de riesgo inicial | - | - | 0.2 | Valor de referencia basado en efectos en la salud. El nivel de detección de riesgo inicial se basa en el factor de riesgo de unidad de inhalación de la EPA de EE.UU. de 4,3E-03 por $\mu\text{g m}^{-3}$ | Hay dos requisitos básicos de las normas sobre sustancias tóxicas del aire de Michigan. Primero, cada fuente debe aplicar la mejor tecnología de control disponible para tóxicos (T-BACT). Después de la aplicación de T-BACT, las emisiones del contaminante tóxico del aire no pueden dar como resultado una concentración ambiental máxima que exceda el nivel de detección basado en la salud aplicable para efectos cancerígenos. |
| | Nivel de detección de riesgo secundario | - | 2 | | Norma basada en efectos en la salud. El nivel de detección de riesgo secundario se basa en el factor de riesgo de unidad de inhalación de la EPA de EE. UU. de 4,3E-03 por $\mu\text{g m}^{-3}$ | Hay dos requisitos básicos de las normas sobre sustancias tóxicas del aire de Michigan. Primero, cada fuente debe aplicar la mejor tecnología de control disponible para tóxicos (T-BACT). Después de la aplicación de T-BACT, las emisiones del contaminante tóxico del aire no pueden dar como resultado una concentración ambiental máxima que exceda el nivel de detección basado en la salud aplicable para efectos cancerígenos. |

| | | | | | | |
|--|----------------------------------|----------|-----------|-------------|--|---|
| <p>New Hampshire Department of Environmental Services (NHAR, 2018)</p> | <p>Límite de aire ambiente</p> | <p>-</p> | <p>36</p> | <p>24</p> | <p>Norma basada en efectos en la salud. Límite de aire ambiente de 24 horas: el límite de exposición ocupacional promedio ponderado de tiempo de 8 horas de la Conferencia Estadounidense de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) de $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ se divide por un factor de seguridad de 100 y un ajuste de tiempo factor de 2,8. Límite anual de aire ambiente: el límite de exposición ocupacional promedio ponderado de tiempo de 8 horas de la Conferencia Estadounidense de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) de $0.01 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ se divide por un factor de seguridad de 100 y un factor de 4.2.</p> | <p>El Departamento de Servicios Ambientales de New Hampshire usa los Límites de Aire Ambiente, para revisar las solicitudes de permisos para las fuentes que emiten arsénico a la atmósfera. Las fuentes están reguladas a través de un sistema de permisos de aire en todo el estado e incluyen cualquier fuente estacionaria, fuente de área o dispositivos nuevos, modificados o existentes.</p> |
| <p>North Carolina Department of Environmental Quality (NCAC, 2018)</p> | <p>Nivel Ambiental Aceptable</p> | <p>-</p> | <p>-</p> | <p>0.23</p> | <p>Norma basada en efectos en la salud. No declarado. Aunque no se indica, el Nivel probablemente se derivó usando un mayor riesgo de cáncer de uno en 1,000,000 (10^{-6}) y el factor de riesgo de la unidad de inhalación de la EPA de EE. UU. de $4.3\text{E-}03$ por $\mu\text{g m}^{-3}$.</p> | <p>Una instalación que emite arsénico debe limitar sus emisiones para que los niveles ambientales modelados resultantes en los límites de la propiedad permanezcan por debajo del nivel ambiental aceptable basado en la salud (AAL).</p> |

| | | | | | | |
|---|---|-----|------|-----|--|--|
| Ohio Environmental Protection Agency (Ohio EPA, 2003) | Concentración a nivel del suelo máxima aceptable. | 240 | - | - | <p>Norma basada en efectos en la salud.</p> $\text{MAGCL} = \text{TLV}/10 \times (8\text{hr.})/(24\text{hr.}) \times (5\text{d.})/(7\text{d.}) \times \text{TLV}/42$ <p>Concentración a nivel del suelo máxima aceptable propuesta (MAGLC)</p> <p>El TLV es el límite de exposición profesional medio ponderado en el tiempo de 8 horas de la ACGIH de $10 \mu\text{g m}^{-3}$.</p> <p>El TLV se ajusta mediante un factor de seguridad de 10 para tener en cuenta la mayor susceptibilidad de la población general en comparación con los trabajadores sanos. Los multiplicadores 8/24 y 5/7 se utilizan para relacionar la exposición con periodos de tiempo superiores a las 40 horas y asegurar que la exposición total del individuo no será superior a la permitida por el TLV.</p> | Utilizada por la EPA de Ohio para revisar las solicitudes de permisos de fuentes que emiten arsénico a la atmósfera. |
| Oklahoma Department of Environmental Quality (DEQ, 2002) | Máximo ambiente aceptable | - | 2000 | - | Norma basada en efectos en la salud. | El Departamento de calidad ambiental de Oklahoma utiliza el máximo ambiente aceptable para revisar las solicitudes de permisos para las fuentes que emiten arsénico a la atmósfera. |
| Rhode Island Department of Environmental Management (RIDEM, 2008) | Nivel ambiental aceptable | 200 | - | 0.2 | <p>Norma basada en efectos en la salud.</p> <p>El Nivel ambiental aceptable de 1 hora para el arsénico se basó en el Nivel de exposición de inhalación aguda de la Junta de Recursos del Aire de California. El nivel ambiental aceptable anual se basó en el riesgo de cáncer, derivado del factor de potencia de cáncer por inhalación que figura</p> | El Departamento de Gestión Ambiental de Rhode Island lo usa para revisar las solicitudes de permisos para fuentes que emiten arsénico a la atmósfera y representan la concentración de una sustancia que una instalación puede aportar al aire ambiente en o más allá de su límite de propiedad. |

| | | | | | | |
|---|---|------|---|------|---|--|
| | | | | | para el arsénico en la base de datos IRIS de la EPA. | |
| Texas Commission on Environmental Quality (TNRCC, 2001) | Valor de comparación de monitoreo de aire | 9900 | - | 67 | <p>Valor de referencia basado en efectos en la salud Humana.</p> <p>Nivel de detección de efectos a corto plazo: el límite de exposición ocupacional (TLV) promedio ponderado de tiempo de 8 horas de $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ se divide por un factor de seguridad de 100.</p> <p>Nivel de detección de efectos a largo plazo: el límite de exposición ocupacional (TLV) promedio ponderado de tiempo de 8 horas de $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ se divide por un factor de seguridad de 1000.</p> | Los niveles de detección de efectos se utilizan para evaluar la posibilidad de que se produzcan efectos como resultado de la exposición a concentraciones de componentes en el aire. Los Niveles de detección de efectos se basan en datos relacionados con los efectos sobre la salud, el potencial de molestias por olores, los efectos con respecto a la vegetación y los efectos de la corrosión. No son estándares de aire ambiente. Si los niveles pronosticados o medidos en el aire de una sustancia química no superan el nivel de evaluación, no se espera que se produzcan efectos adversos para la salud o el bienestar. Si los niveles ambientales de los constituyentes en el aire superan los niveles de detección, no necesariamente indica un problema, sino que desencadena una revisión más profunda. |
| Vermont Agency of Natural Resources (SVANR, 2018) | Estándar de aire ambiente peligroso | - | - | 0.23 | <p>Norma basada en efectos en la salud.</p> <p>El Estándar de aire ambiente peligroso para carcinógenos conocidos o sospechados (como el arsénico) se establece en un nivel que representa un riesgo excesivo de un caso de cáncer adicional por cada millón de habitantes expuestos (10^{-6}) suponiendo una exposición constante a la concentración de HAAS durante toda la vida. Aunque no se</p> | La Agencia de Recursos Naturales de Vermont usa el Estándar de aire ambiente peligroso para revisar las solicitudes de permisos para fuentes estacionarias que emiten arsénico a la atmósfera. |

| | | | | | | |
|--|---|---|---|------|--|---|
| | | | | | dice, se derivó utilizando el factor de riesgo de unidad de inhalación de la EPA de EE. UU. de 4.3E-03 por $\mu\text{g m}^{-3}$. | |
| Washington State Department of Ecology (WAC, 2009) | Nivel de impacto de fuente aceptable | - | - | 0.30 | Norma basada en efectos en la salud. El Nivel de impacto de fuente aceptable para el arsénico es un nivel de impacto de fuente aceptable basado en el riesgo que puede causar un aumento del riesgo de cáncer de uno en un millón (10^{-6}) usando el factor de riesgo de unidad de inhalación de la EPA de EE. UU. de 4.3E-03 por $\mu\text{g m}^{-3}$ | El Departamento de Ecología del estado de Washington usa el Nivel de impacto de fuente aceptable para revisar las solicitudes de permisos para las fuentes que emiten arsénico a la atmósfera. |
| Queensland Government (QLD, 2008) | Salud y bienestar | - | - | 6 | Valor normativo para protección del medio ambiente atmosférico en orden a favorecer la salud y el bienestar de las personas | En un inicio de la aplicación de la norma 2008 se establecieron valores de excedencia de la norma permitidos de 3.5 veces que al cabo de 4 años disminuyó a dos veces para luego exigir su cumplimiento. |
| New Zealand Ministry of Environment (NZ, 2002) | Pauta de aire para proteger la salud y el bienestar humanos | - | - | 5.5 | Valor de referencia basado en efectos en la salud. El valor de referencia ambiental para el arsénico inorgánico se basa en un valor de riesgo aceptable de 1 en 100 000 para un carcinógeno de alta potencia. | Las guías de aire representan los valores de guía propuestos para la gestión de cuencas de aire. La cuenca de aire se define como un volumen de aire, limitado por restricciones geográficas y/o meteorológicas, dentro del cual las actividades descargan contaminantes. |
| European Union (EU) (EU, 2004) | Valor objetivo | - | - | 6 | Valor de referencia basado en efectos en la salud. El valor objetivo se basa en la toxicidad por inhalación de arsénico. No se han proporcionado detalles sobre la derivación de la guía. | Si las concentraciones en el aire ambiente superan el valor objetivo, las medidas deben dirigirse a las fuentes de emisión predominantes para alcanzar los valores objetivo. Solo se requieren medidas de reducción rentables y no se consideran estándares de calidad ambiental. |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|------|--|---|
| Netherlands National Institute of Public Health and The Environment (RIVM, 2001) | Concentración tolerable en el aire | - | - | 1000 | Norma basada en efectos en la salud. Se tomó como valor de fondo 300 ng m ⁻³ | Se utiliza para calcular los valores de intervención del suelo, que son estándares genéricos de calidad del suelo basados en los riesgos potenciales para los seres humanos y los ecosistemas. el que a su vez se usa para determinar si los suelos contaminados cumplen o no los criterios de "contaminación grave del suelo" de la Ley holandesa de protección del suelo. |
| People's Republic of China Ministry of Environmental Protection (GB 3095-2012) | Límite de concentración de referencia | - | - | 6 | Norma basada en efectos en la salud. | Esta norma se aplica a la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. |
| World Health Organization (WHO) (WHO,2000) | Valor guía del aire ambiente (1:10 000) | | | 0.6 | Norma basada en efectos en la salud. | El valor basado en un aumento del riesgo de cáncer de 1 en 100.000 considerando un factor de riesgo de unidad de inhalación de 1,51E-03 por µg/m ³ . El objetivo de la directriz es proporcionar información de base y orientación a los gobiernos a la hora de tomar decisiones sobre la gestión de riesgos, especialmente a la hora de establecer normas. Sin perjuicio de lo anterior se tienen otros valores de riesgo excesivo a lo largo de la vida es de 1:10000 y 1:1000000 que la concentración sería de 66 ngm ⁻³ o de 0,66 ngm ⁻³ . |
| | Valor guía del aire ambiente (1:100 000) | | | 6.6 | | |
| | Valor guía del aire ambiente (1:1 000 000) | | | 66 | | |

9.1.1. Bases de tiempo de normativas y lineamientos de arsénico.

En la revisión de literatura de normas y/o lineamientos de As en aire ambiente se evidencia la existencia de normativa en diferentes bases temporales de su evaluación; siendo estas en base anual, diaria y horaria. En general los valores observados en base anual se presentan como normas o estándares y cómo lineamientos y presentan un amplio rango de variación va entre 0.2 a 67 ng m⁻³, lo que dependen del objetivo trazado para la protección ambiental, salud y/o del ecosistema (Ver Figura A1). Los valores en base anual que corresponden a estándares primarios de calidad del aire varían entre valores de 5.5 ng m⁻³ (Nueva Zelanda) a 6.0 ng m⁻³ (China, India, Unión Europea). Sin perjuicio de lo anterior gobiernos regionales han establecido lineamientos que varían entre valores altamente exigentes, como el caso de los estados de Michigan (EEUU), Massachusetts (EEUU), Rhode Island (EEUU), Vermont (EEUU), North Carolina (EEUU) y Washington (EEUU), EPA (EEUU) y Quebec (Canadá) que han establecido límites de detección de riesgo a la salud del orden de entre 0.2 a 3 ng m⁻³. Valores más permisibles se han establecido en Alberta (Canadá), Louisiana (EEUU), New Hampshire (EEUU) y Texas (EEUU) con valores entre 10 a 67 ng m⁻³. Finalmente, en los países bajos se ha establecido un límite máximo de concentración tolerable en el aire de 1000 ng m⁻³ aun cuando en la actualidad se ha ajustado a los valores de la UE.

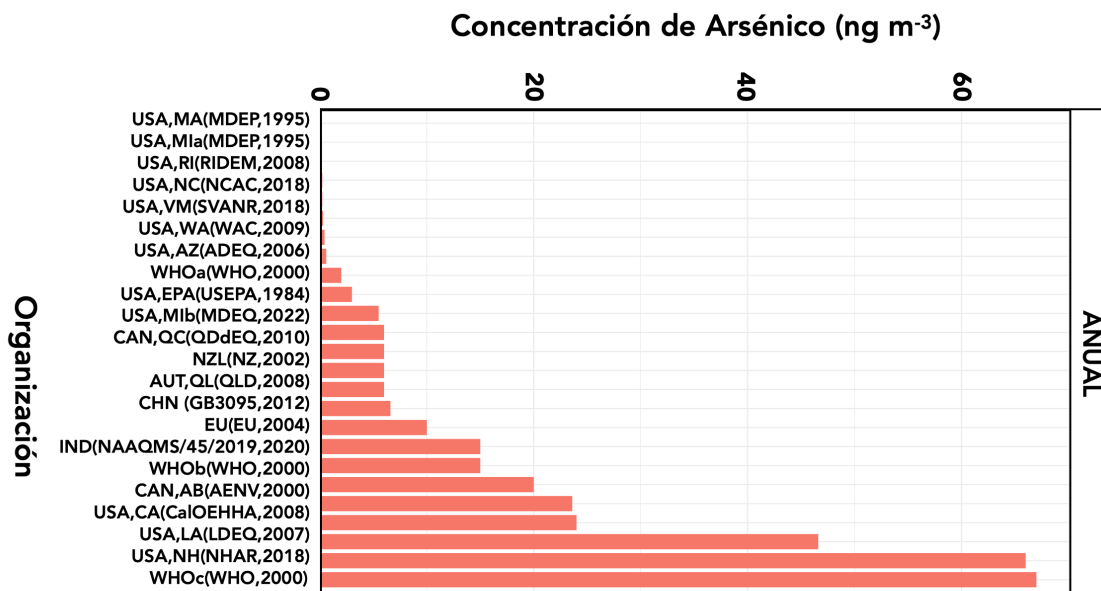


Figura A1. Variabilidad de normativa y/o lineamientos para Arsénico en distintas bases anual.

En el caso de la base diaria (24-horas), solo se han evidenciado valores de referencia como lineamientos asociados a aire ambiente o de exposición (ver Figura A2). Se establecen valores tan exigentes como de 0.2 ng m⁻³ (Massachusetts, EEUU) o de 0.2 ng m⁻³ en el Caso de Michigan, EEUU. Luego valores más permisibles han sido establecidos en New Hampshire (EEUU), Ontario (Canadá) y Oklahoma (EEUU) con valores de 36, 300 y 2000 ng m⁻³. Finalmente, en otros estados se han establecido valores diarios en base a valores menores a 24 horas como es el caso de California (EEUU) y Louisiana (EEUU) que los valores se consideran en base de 8-horas siendo de 15 y 240 ng m⁻³.

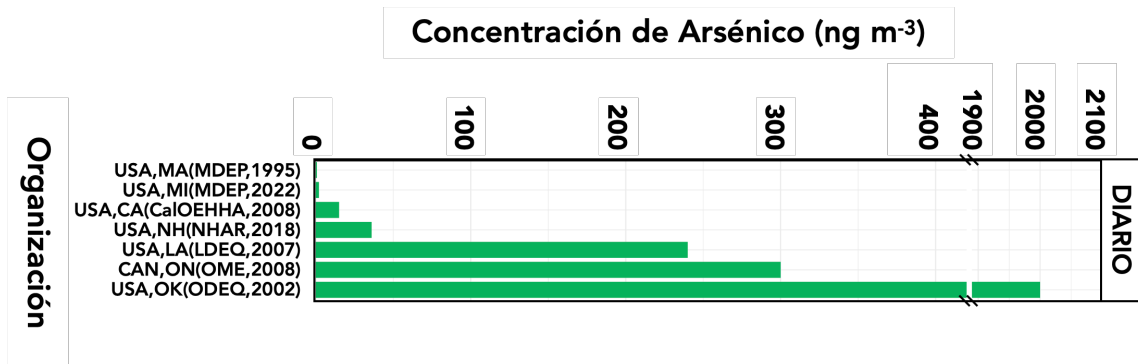


Figura A2. Variabilidad de normativa y/o lineamientos para Arsénico en distintas bases diarias (24 horas).

Para la base horaria solo se evidencian lineamientos de organismos regionales donde destaca con el más exigente Maine en EEUU con 3 ng m⁻³, le sigue Alberta en Canadá con 100 ng m⁻³, Rhode Island con 200 ng m⁻³, Ohio con 240 ng m⁻³, y con valores más permisivos en Arizona y Texas con el valor de 2500 y 9900 ng m⁻³, respectivamente. Al igual que en la base diaria, existen lineamientos sub horarios como en Ontario que establece un límite de 30 minutos de 2500 ng m⁻³.

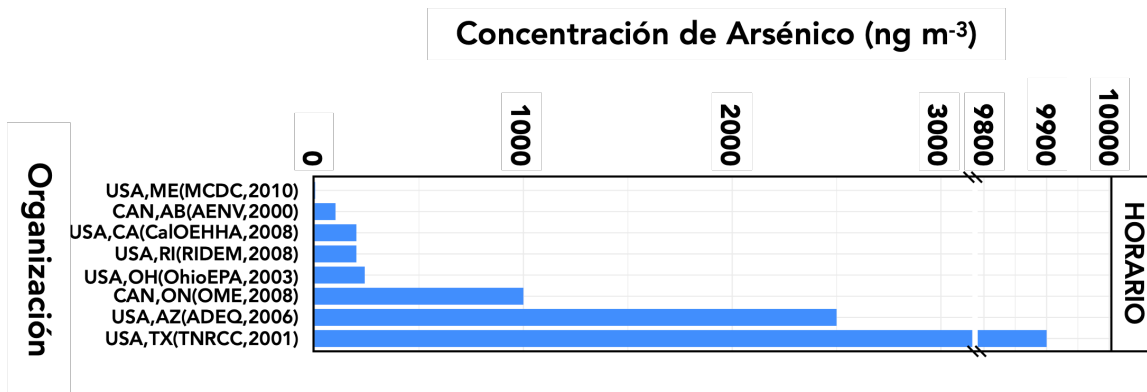


Figura A3. Variabilidad de normativa y/o lineamientos para Arsénico en distintas bases horarias.

9.1.2. Comentarios respecto de una norma de arsénico en Chile

De acuerdo a la experiencia de Chile en materia regulatoria de As y según la revisión de antecedentes normativos internacionales, la mayoría de los países consultados cuentan con una normativa reguladora de As desde la década de los 80, como por ejemplo la India, así como otros países lo hicieron en la década de los 2000 (EEUU, Canadá, Australia), lo que demuestra un atraso promedio de Chile en la materia de al menos 20 años. Otro aspecto a considerar es la determinación de valores de fondo que por ejemplo Canadá establece en 3ngm⁻³. Por último, se desprende que en un proceso normativo los criterios a evaluar son múltiples y dentro de estos, el factor de salud pública, así como los aspectos económicos asociados, deben estar en el centro de la discusión.

En Chile, existe una experiencia de norma de As. En 1994 el Ministerio de Salud propuso en 1994 una norma de 50 ng m⁻³ como promedio anual para las concentraciones de arsénico y 1000 ng m⁻³ como promedio de 24-horas, a través del Decreto N° 477 del Ministerio de Salud (MINSAL DS N°477, 1994). Esto generó una controversia sectorial basada en dos aspectos. El primero

relacionado a aspectos económicos, por los costos de cumplimiento que implicaba, y que algunas de las fundiciones tendrían que cerrar. Y el segundo aspecto respecto a que la evaluación de riesgo en la salud adolece de fortaleza sobre los posibles riesgos del impacto del As atmosférico al desconocerse los niveles de línea base. Finalmente se decidió anular el decreto y posponer la normativa hasta que se dispusiera de mejor información sobre los riesgos y los costos (MINSAL DS N°1364, 1994).

El año 2013, en Chile se estableció un procedimiento para la Dictación de Normas de Calidad Ambiental y de Emisión (MMA, Decreto 38, 2013) el que comprende las siguientes etapas: desarrollo de estudios científicos, análisis técnico y económico, consulta a organismos competentes, públicos y privados, y análisis de las observaciones formuladas. Todas las etapas deberán tener una adecuada publicidad; y que es considerado en la presente elaboración de la norma de As y que tiene implícito lo discutido precedentemente en esta sección.

En Chile, el año 2020 se vuelve a iniciar el estudio de una norma de As. Así, según el reglamento de las normas y planes es necesario cumplir con mantener un expediente en el cual se incluya toda la información generada en el proceso de elaboración o revisión de normas; expediente que se abre en agosto de 2020. Dentro de los antecedentes, y por mandato del Ministerio del Medio Ambiente, se desarrolló el informe "Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico" (MMA-DICTUC, 2022) de Fecha de 17 de junio de 2022 e incluido en el expediente el 28 de junio de 2022. En este informe se establecen recomendaciones de normas para As en Chile en consideración, a las concentraciones actuales observadas en el territorio nacional, en especial en las zonas con fundiciones de cobre, y la relación estimada de emisiones y concentración.

Considerando todo lo anterior, se plantean tres escenarios normativos en base a un límite anual, los cuales se relacionan con un determinado riesgo incremental aceptable para la salud de las personas. Siendo los límites propuestos de (MMA-DICTUC, 2022): 46.6 ng m^{-3} , 23.3 ng m^{-3} y 15 ng m^{-3} . En donde en los dos primeros casos ($46,6$ y $23,3 \text{ ng m}^{-3}$), asociado un riesgo de excesivo de cáncer en toda la vida de 2:10000 y 1:10000, respectivamente; considerando para ello el coeficiente de riesgo de la EPA. Mientras que el tercer límite propuesto (15 ng m^{-3}) corresponde a un escenario en que se consideran las contribuciones basales y el valor objetivo de la normativa de la Unión Europea. En la Figura A4 se comparan los valores recomendados en el informe "Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico" (MMA-DICTUC, 2022) con otros valores normativos a nivel internacional.

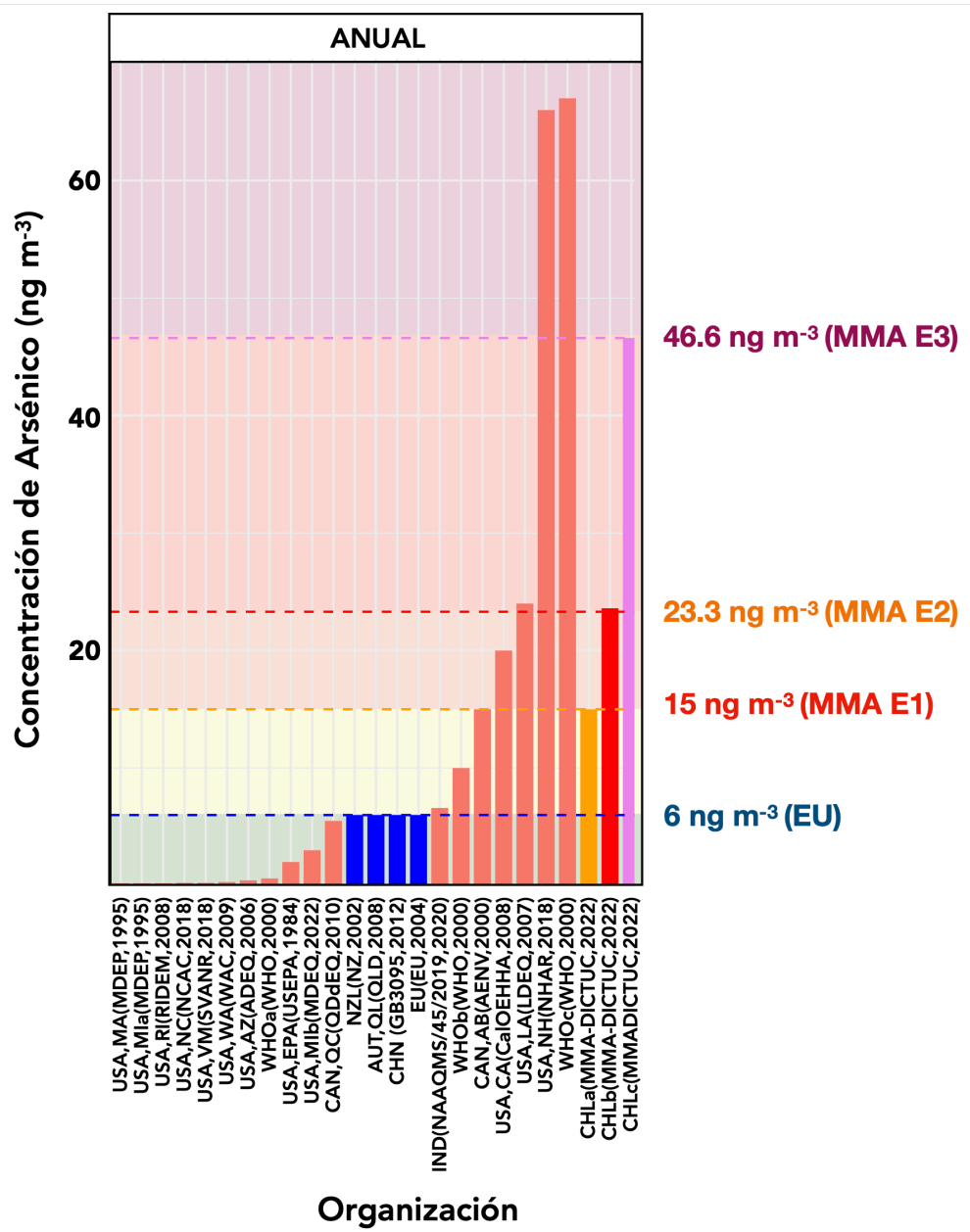


Figura A4. Comparación de normativa y/o lineamientos para Arsénico en distintas bases anuales con valores propuesto en informe “Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico” (MMA-DICTUC, 2022).

9.1.3. Cumplimiento normativo en la División Chuquicamata.

En la División Chuquicamata (Tabla A3), se verifica excedencias para la norma de la UE y del lineamiento propuesto de 15 ng m⁻³ en ambas estaciones donde se mide As. En el caso de la comparación con la propuesta de 23.3 ng m⁻³ la situación de la zona cambiaría a zona de latencia, debido a la excedencia observada en la estación CD 23 de Marzo (94%). Mientras que al comparar

con el lineamiento de 46.6 ng m^{-3} la zona de la División Chuquicamata se encontraría en cumplimiento.

Tabla A3. Porcentaje de superación respecto al estándar de referencia anual de la EU de 6 ng m^{-3} , y valores propuestos en informe "Norma Primaria de Calidad del Aire para Arsénico" (MMA-DICTUC, 2022) de 15, 23.3 y 46.6 ng m^{-3} División Chuquicamata por sitio de muestreo para las concentraciones de As registradas en el período trianual 2019-2021.

| Sitio de Muestreo | Promedio (ng/m^3) | % del límite estándar anual EU (6 ng m^{-3}) | % del límite estándar anual propuesto (15 ng m^{-3}) | % del límite estándar anual propuesto (23.3 ng m^{-3}) | % del límite estándar anual propuesto (46.6 ng m^{-3}) |
|-------------------|---------------------------------|--|---|---|---|
| CD23 Marzo | 21.9 | 365 | 146 | 94 | 47 |
| Escuela P.V.K. | 17.1 | 285 | 114 | 73.4 | 36.7 |
| SML | 14.4 | 240 | 96 | 61.8 | 30.9 |
| Hospital | 5.71 | 95.2 | 38.1 | 24.5 | 12.3 |
| Nva Chiu Chiu | 5.66 | 94.3 | 37.7 | 24.3 | 12.1 |
| Chiu Chiu | 3.57 | 59.5 | 23.8 | 15.3 | 7.66 |
| Average | 11.7 | 195 | 78 | 50.2 | 25.1 |

9.1.4. Comentarios para establecer una normativa de arsénico.

Este estudio y la generación de una "nueva" norma de As en Chile es una oportunidad para que el tomador de decisiones y la ciudadanía pueda discutir para llegar a una decisión sobre lo que constituye un nivel adecuado de protección de la salud frente a una fuente de contaminación atmosférica (Council, 1990). En la sección anterior se evidenció la gran variedad de valores de normas y/o lineamientos para As a nivel internacional, que varían entre límites altamente restrictivos a más permisivos y en la base temporal en la que se aplican. Esta variabilidad puede ser entendida en términos a que cada organismo regulatorio ha establecido diferentes metodologías o acuerdos para generar normas primarias de contaminantes atmosféricos que protejan la salud pública y que tendrían un "amplio margen de seguridad". Es así que, a la hora de interpretar el lenguaje para efectos de desarrollo normativo, se busca establecer normativas "seguras" que protejan la salud de las personas, sin que ello implique una ausencia total de riesgo y por ende las normativas tienen por objeto el proteger contra los riesgos significativos a la salud pública.

En general, los procesos que se emplean para establecer una norma parten con la identificación de posibles fuentes de contaminación que pueden plantear riesgos significativos, determinar los niveles de control actuales y previstos en esas fuentes y evalúa los riesgos para la salud. Si se considera que existe riesgo significativo, se ha de seleccionar un nivel de control que, se espera, reduzca los riesgos para la salud en la mayor medida que pueda esperarse razonablemente. En esto se consideran factores asociados a las incertidumbres en los análisis de riesgos, aplicación de tecnologías de control de la contaminación, costes asociados a la mitigación de emisiones y posibles repercusiones sociales y medioambientales de la normativa. Este proceso se denomina evaluación y gestión de riesgos, y que considera una evaluación económica y social; proceso que no está exento de críticas y debate.

Los principales cuestionamientos en el proceso de evaluación y gestión de riesgos se centran en cuál es la mejor manera de aplicar los métodos y supuestos económicos al analizar y controlar el riesgo; en especial de qué manera se abordan aspectos de equidad o justicia ambiental, valores sociales, presupuestos filosóficos, éticos y morales, y en definitiva como se ha establecido el contrato social entre el gobierno y sus ciudadanos.

En la actualidad, y en consideración a la amplia variabilidad de normativas y/o lineamientos internacionales para As, esta alta variabilidad se asocia principalmente a la forma de evaluación del riesgo que emplean las diversas agencias, y que valores de referencia se emplean en cada metodología. Un claro ejemplo de esto es las consideraciones realizadas por la WHO, que establece que una concentración en el aire de $1 \mu\text{g m}^{-3}$, la estimación del riesgo a lo largo de la vida es de $1,5 \times 10^{-3}$. Esto significa que el nivel de riesgo excesivo a lo largo de la vida es de 1:10000, 1:100000 o 1:1000000 a una concentración en el aire de unos 66 ng m^{-3} , $6,6 \text{ ng m}^{-3}$ o $0,66 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente (WHO,2019, WHO,2000). Aun cuando no existe consenso en que criterios de riesgo asignar, en la actualidad existe clara evidencia de los riesgos asociados para la salud de las personas producto de la exposición a Arsénico atmosférico. Por lo que la agencia regulatoria en este análisis deberá establecer claramente cuál será el umbral de protección que seleccionará, y necesariamente deberá estar basado en la información más completa y precisa disponible.

En consideración a los antecedentes expuestos en esta sección una cuestión primordial de la gestión de riesgos es si la consideración de la información económica es coherente con que el nivel normativo propuesto, a juicio del tomador de decisiones, proporciona un margen de "seguridad adecuada" para proteger la salud pública de las emisiones de arsénico atmosférico.

En la evaluación de normas y/o lineamientos se deberá tener en consideración las consideraciones económicas, para instalar medidas de mitigación y controles de contaminación. Los costos de producción de las fundiciones dependen de múltiples factores. Las fundiciones chilenas tienen unos costes operativos elevados en comparación con el resto del mundo (Pérez et al., 2021). La aplicación de una normativa de As conlleva a la necesidad de inversiones de fuertes inversiones en el proceso productivo en función de cuán estricta pueda ser establecida la normativa. En un estudio del 2000, se establece que los costos en ese entonces de establecer una norma de 25 ng m^{-3} superan los 140 millones de dólares, con costos anuales de entre 3 y 44 millones de dólares (O'Ryan & Díaz, 2000). Mientras que los costos en salud evitados en términos de número de casos de muertes se estimaron en alrededor de 38 millones de dólares (O'Ryan & Díaz, 2000). De este modo, los costos superan con creces los beneficios estimados.

Algunos organismos regulatorios han aplicado normas específicas a cada fuente, que no estén necesariamente vinculadas a una norma de calidad. De este modo se establece para cada fundición, cumplir un nivel mínimo, pero con reducciones adicionales sujetas tanto en lo que respecta al objetivo como a los plazos, a las posibilidades económicas de las fuentes y al tamaño de la población expuesta a las emisiones hasta cumplir una norma de calidad. Como ejemplo se puede citar el caso de Queensland en Australia que aplicó el principio de gradualidad otorgando períodos de excedencia a las fundiciones para finalmente llegar a un valor objetivo de protección al medio ambiente.

Finalmente, y a través del análisis de la normativa internacional de calidad de aire para As, se constató que existen estándares, lineamientos y valores de referencia para períodos de exposición de 30 minutos, 1 hora, 8 horas, 24 horas y Anual. Por otro lado, los estándares, lineamientos y valores de referencia propuestos alrededor del mundo presentan una alta heterogeneidad, con límites horarios entre 3 y 9900 ng m⁻³, límites diarios (24 horas) entre 0.2 y 2000 ng m⁻³ y límites anuales entre 0.2 y 1000 ng m⁻³. El establecimiento de regulaciones de calidad de aire para As ha seguido planes y pautas muy diversas alrededor del mundo siguiendo los principios preventivo y de gradualidad abriendo espacios para conciliar el desarrollo de actividades productivas con la protección de la salud de las personas expuestas a niveles de concentración de As en el aire.

9.2. Anexo 2. Figuras del análisis de tendencia (TheilSen)

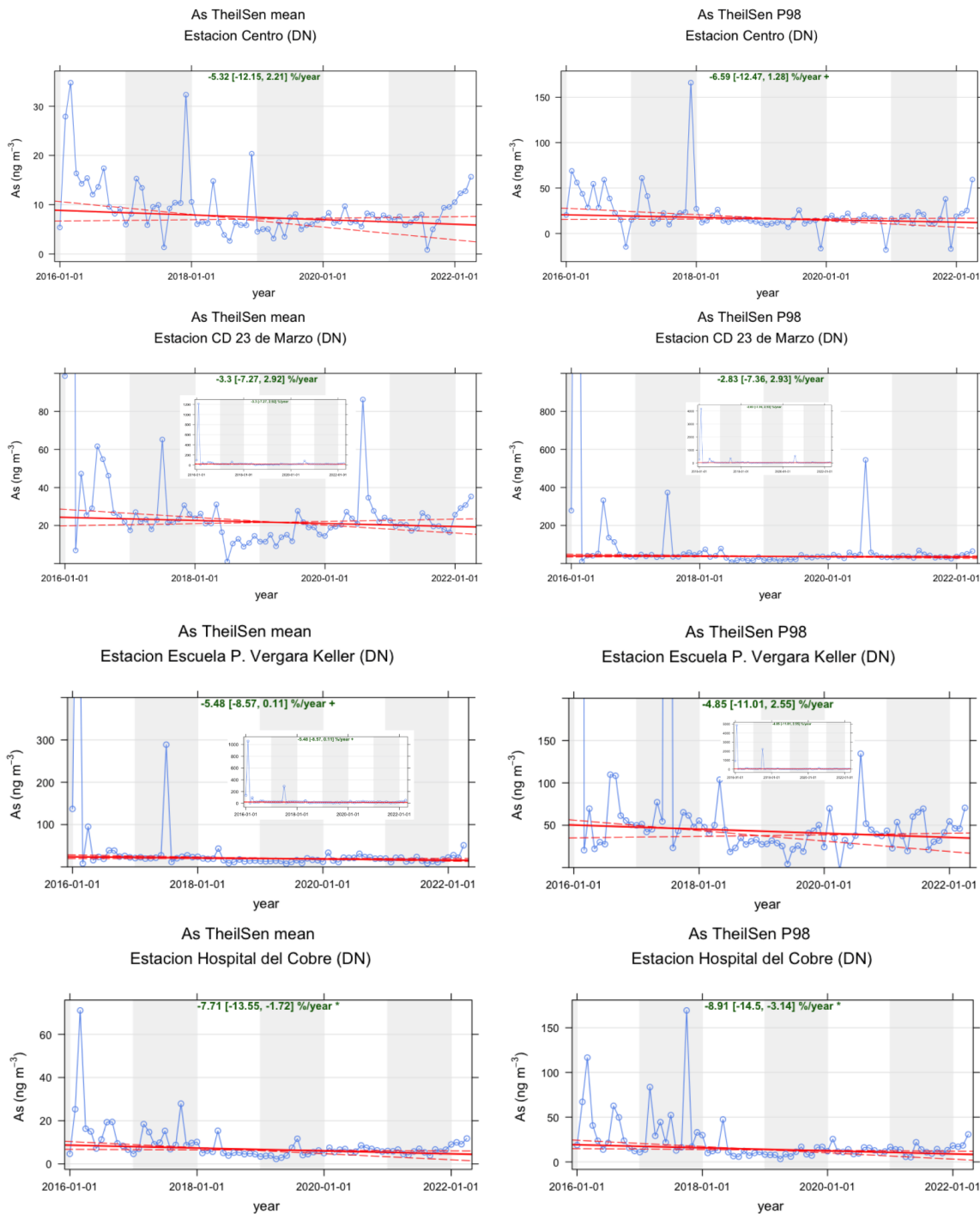


Figura A5. Salidas del análisis de tendencias en los niveles de concentración media (izquierda) y percentil 98 (derecha) de Arsénico en las estaciones Centro, CD 23 de Marzo, PVK y Hospital del cobre.

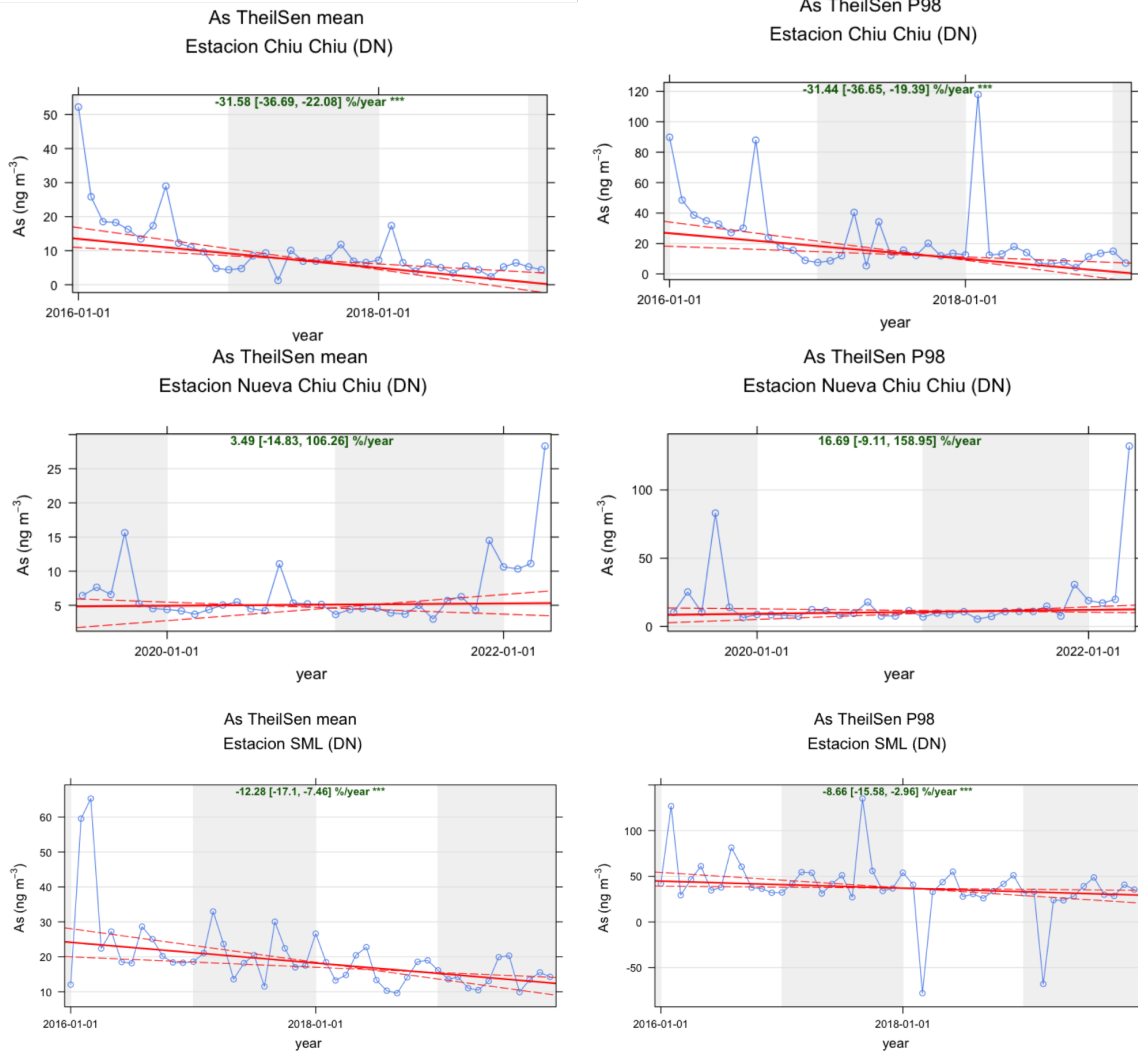


Figura A6. Salidas del análisis de tendencias en los niveles de concentración media (izquierda) y percentil 98 (derecha) de Arsénico en las estaciones Chiu Chiu, Nueva Chiu Chiu y SML.

9.3. Anexo 3. Material suplementarios medicines continuas en la estación PVK.

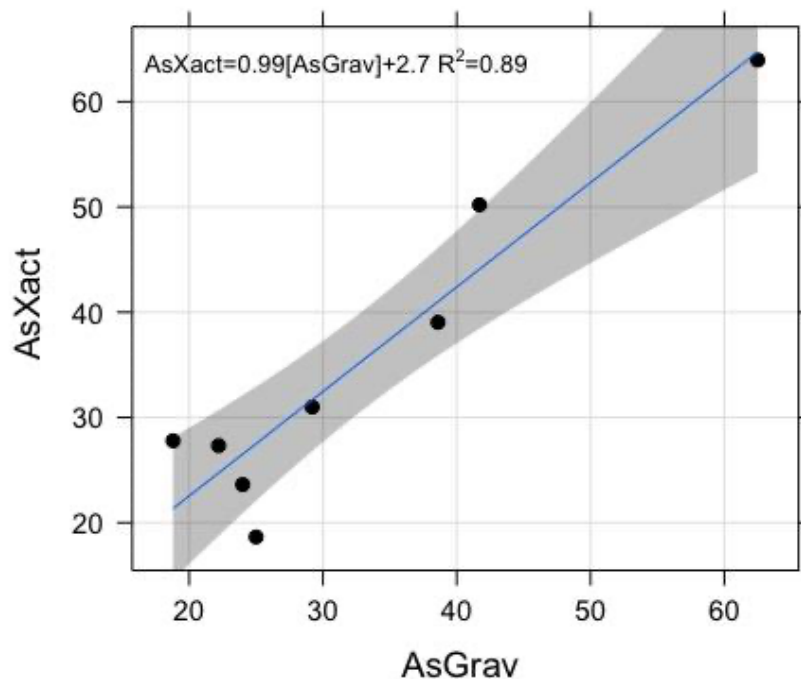


Figura A7. Intercomparación entre las mediciones de As realizadas a partir de 8 muestreos discretos de 24 horas y los correspondientes promedios de 24 horas de las mediciones continuas registradas mediante el equipo Xact 625i en los mismos períodos en la estación PVK.

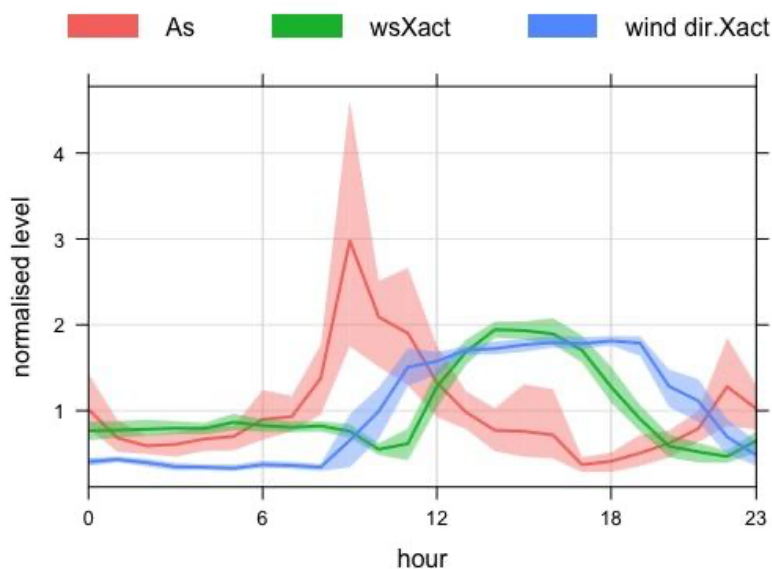


Figura A8. Perfil diario de concentración de As y su relación con la dirección y la velocidad del viento durante el período de mediciones continuas en la estación PVK.

9.4. Anexo 4. Geología Regional

A continuación, se describen las principales unidades geológicas del área de estudio (Mapa geológico).

Paleozoico

Las unidades más antiguas de la zona de interés corresponden a rocas metamórficas (**pCO4**) del Precámbrico-Ordovícico, afloramientos que se observan al oeste y al noroeste de la ciudad de Calama y Chuquicamata. Al noroeste de la ciudad de Calama, aproximadamente a 200 kilómetros de esta localidad, se han registrado secuencias sedimentarias marinas compuestas por areniscas cuarzo-feldespáticas, lutitas micáceas y conglomerados del Devónico-Carbonífero (**DC1**). Al noreste de Chuquicamata se encuentran secuencias volcánicas continentales (lavas, domos, tobas y brechas andesíticas a riolíticas con intercalaciones de areniscas, conglomerados y calizas) del Carbonífero-Pérmico (**CP3**). De esta misma edad (328-235 Ma), se encuentran al noroeste de Chuquicamata, granitos, granodioritas, tonalitas y dioritas, de hornblenda y biotita, localmente de muscovita (**CPg**).

Triásico

Las rocas de este periodo, afloran principalmente al noreste de Chuquicamata y corresponden a granitos leucocráticos, monzo y sienogranitos de biotita y muscovita, granodioritas y dioritas de biotita y hornblenda, pórfidos hipabisales de aproximadamente 240-250 Ma. En esta misma dirección, hacia el noreste de Chuquicamata afloran secuencias volcánicas continentales y transicionales (lavas, domos, brechas, basálticos a riolíticos con intercalaciones de areniscas y conglomerados) del Triásico-Jurásico inferior (**TrJ3**).

Jurásico

En la parte oeste de la zona de interés, tanto al norte como al sur de Calama y Chuquicamata, se observan secuencias sedimentarias marinas carbonatadas y clásticas del Jurásico-neocomiano (**J1m**), compuestas por calizas, lutitas, areniscas calcáreas, paraconglomerados, niveles de yeso e intercalaciones volcánicas subordinadas. En esta misma sección, se disponen secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y eólicas, en parte transicionales (areniscas, limolitas, lutitas y conglomerados rojos) del Jurásico Superior-cretácico Inferior (**JK1c**).

Cretácico

Las Unidades del Cretácico Inferior alto - Cretácico Superior bajo (123-85 Ma) (**Kiag**), afloran principalmente al noroeste de Calama y Chuquicamata y corresponden a dioritas y monzodioritas de piroxeno y hornblenda, granodioritas, monzogranitos de hornblenda y biotita. Contemporáneos a estos cuerpos intrusivos, al oeste, entre Calama y Chuquicamata, se disponen secuencias y complejos volcánicos continentales (lavas y brechas basálticas a andesíticas, rocas piroclásticas andesíticas a riolíticas, escasas intercalaciones sedimentarias) del Cretácico Inferior alto (**Kia3**). En esta misma sección, al oeste de Calama se disponen secuencias volcánicas continentales (lavas, domos y brechas basálticos a dacíticos con intercalaciones piroclásticas y epiclásticas) del Cretácico Superior (**Ks3i**), de la misma edad, existen, hacia el este y fuera del área de estudio, secuencias sedimentarias continentales aluviales y lacustres (conglomerados, brechas, areniscas y limolitas rojas

con intercalación de tobas riolíticas y lavas andesíticas), también del Cretácico Superior (**Ks1c**). Al noreste de Chuquicamata, a 60 kilómetros aproximadamente, se encuentra el Volcán San Pedro, al oeste de este afloran cuerpos monzodioríticos, granodioritas, gabros y dioritas de piroxeno, biotita y hornblenda; pórfidos andesíticos y dioríticos del Cretácico Superior (90-65 Ma) (**Ksg**). Posteriormente, pertenecientes al Cretácico Superior - Terciario inferior (**KTg**) afloran al oeste de Chuquicamata, granodioritas, dioritas y pórfidos graníticos, contemporáneos con secuencias sedimentarias continentales aluviales y fluviales: conglomerados, areniscas y limolitas rojizas (**KT1c**).

Paleógeno

Las Unidades del Paleoceno (65-53 Ma) corresponden a monzodioritas de piroxeno y biotita, granodioritas y granitos de hornblenda y biotita; pórfidos dacíticos y riolíticos, asociados a mineralización tipo pórfido cuprífero y chimeneas de brechas. Estas afloran al oeste del área de estudio, entre Calama y Chuquicamata.

Las unidades del Eoceno, corresponden a secuencias y centros volcánicos continentales como lavas y brechas basálticas a andesíticas con intercalaciones de rocas piroclásticas y domos riolíticos (E3). Estas unidades se disponen paralelas a una estructura NS de tipo regional, Falla Oeste, perteneciente al Sistema de Fallas de la Cordillera de Domeyko, al igual que los afloramientos de granodioritas, tonalitas y dioritas cuarcíferas de hornblenda y biotita, dioritas y monzodioritas de piroxeno y biotita; pórfidos dacíticos y riolíticos de 52-33 Ma (Eg). En la misma zona, al norte de Chuquicamata, se encuentran cuerpos intrusivos más recientes del Eoceno-Oligoceno (42-31 Ma) (**EOp**), caracterizados por la presencia de pórfidos granodioríticos, monzoníticos, dioríticos, dacíticos y riolíticos de biotita y hornblenda, portadores de mineralización de tipo 'Pórfido cuprífero gigante' como el de Chuquicamata.

Las secuencias más antiguas sobre la cual se emplaza la ciudad de Calama, Eoceno - Oligoceno (**EO1c**), se ubican al este de la ciudad y corresponden a secuencias sedimentarias continentales aluviales y fluviales, compuestas por conglomerados, areniscas y limolitas con intercalaciones menores de yeso, tobas y lavas.

Cenozoico

Las secuencias sedimentarias de abanicos aluviales, pedimento o fluviales (gravas, arenas y limos con ignimbritas intercaladas) del Mioceno Inferior-medio (**M1c**), presentan una amplia distribución en el área de estudio, ubicadas preferentemente al este, fuera de la zona de interés y en el extremo oeste del área de estudio. Del Mioceno Superior-Plioceno se observan secuencias sedimentarias lacustres, en parte fluviales y aluviales compuestas por limos, arenas, conglomerados, calizas y cenizas volcánicas que constituyen la Formación Loa (**MP1l**). Es sobre esta Formación, que se emplaza la ciudad de Calama y sus alrededores principalmente. En la zona de estudio se distribuyen ampliamente las secuencias sedimentarias clásticas de piedemonte, aluviales, coluviales o fluviales (conglomerados, areniscas y limolitas) del Mioceno Superior-Plioceno (**MP1c**).

Fuera del área de estudio, pero en los alrededores del área de estudio, se encuentran los depósitos evaporíticos (sulfatos, cloruros, carbonatos y niveles detríticos finos, localmente con bórax y/o litio) del Mioceno-Cuaternario (**MQs**), constituyendo los salares de la Región de Antofagasta.

Predominan hacia la zona oriental las secuencias sedimentarias lacustres (limos y arcillas con intercalaciones de niveles calcáreos, conglomerádicos o piroclásticos) de edad Plioceno-Pleistoceno (**PPI1**). De esta misma edad, se encuentran conglomerados, areniscas, limolitas y arcillolitas, generalmente consolidados, de facies principalmente aluviales, subordinadamente lacustres y eólicas (**PPI1c**).

Cuaternario

En los alrededores de Calama, se identifican depósitos aluviales, subordinadamente coluviales o lacustres compuestos por gravas, arenas y limos de edad Pleistoceno-Holoceno (**Qa**). Hacia el sur de la ciudad, se registran depósitos fluviales del Pleistoceno-Holoceno (**Qf**), compuestos por gravas, arenas y limos del curso del río Loa o de sus terrazas subactuales y llanuras de inundación. Finalmente, al sur de Chuquicamata en las cercanías de este lugar, se disponen depósitos de origen antrópico, como tranques de relave y depósitos de material estéril de la gran minería de cobre; rellenos sanitarios de edad Holoceno (**Qan**).