

UCH-FC  
Q. Ambiental  
D687  
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“DISTRIBUCIÓN Y COMPORTAMIENTO DE LA  
CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA POR OZONO, Y SUS  
PRECURSORES, EN LA REGIÓN DE VALPARAÍSO, DURANTE  
EL PERÍODO ESTIVAL 2010”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

**Químico Ambiental**

**Camila Fernanda Donoso Silva**

Director de Seminario de Título: Dr. Manuel Leiva Guzmán  
Co-Director de Seminario de Título: Dr. Rodrigo Seguel Albornoz

Mayo de 2012  
Santiago – Chile



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, que el Seminario de Título presentado por la candidata:

**CAMILA FERNANDA DONOSO SILVA**

“DISTRIBUCIÓN Y COMPORTAMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA POR OZONO, Y SUS PRECURSORES, EN LA REGIÓN DE VALPARAÍSO, DURANTE EL PERÍODO ESTIVAL 2010”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

*Dr. Manuel A. Leiva Guzmán*  
**Director Seminario de Título**

*Dr. Rodrigo Seguel Albornoz*  
**Co-Director Seminario de Título**

*Dr. Raúl G. E. Morales*  
**Corrector**

*M. Cs. Carlos Hernández*  
**Corrector**

Este bloque contiene las firmas manuscritas de los miembros de la Comisión de Evaluación. Hay cuatro líneas horizontales para las firmas, cada una con una firma en azul. A la derecha de las firmas se encuentra un sello circular que dice 'FACULTAD DE CIENCIAS', 'BIBLIOTECA CENTRAL' y 'U. DE CHILE'.

Santiago de Chile, Mayo de 2012

*A mis padres, Ana Rosa y Hernán  
Y para ti, Raquel*

## AGRADECIMIENTOS

¡Son tantas a las personas que quiero agradecer y reconocer en este largo camino, que espero no olvidar a nadie en este minuto!

Quiero agradecer al Centro Nacional del Medio Ambiente por la posibilidad de realizar mi seminario de título en su institución, especialmente a mi director, y a mi co-director de tesis, Manuel Leiva y Rodrigo Seguel, quienes me recibieron con los brazos abiertos; gracias también a Jorge Muñoz, Isel Cortés y Noelia Pizarro por todo su apoyo, pero sobretodo, por su amistad y profundo cariño.

Agradezco al Centro de Ciencias Ambientales de la Universidad de Chile, quienes me acogieron afectuosamente este último tiempo; Dr. Raúl Morales, Dr. Richard Toro y Dr. Manuel Leiva, gracias por la paciencia y dedicación. Luzmira Carreño y Sra. Jeannette, gracias por su cariño, protección y ayuda incondicional; agradezco además la comprensión y compañerismo de Denis, Ricardo, Daniela y Camila, con quienes compartí más de cerca el nerviosismo y las ansias de estos últimos momentos.

No quiero dejar de reconocer la labor de los correctores de este seminario, quienes me brindaron todo su apoyo. Profesores Raúl Morales y Carlos Hernández, muchas gracias!

No puedo dejar de recordar a mis compañeros de Universidad, personas a las que atesoro con mucho amor, quienes indudablemente han aportado los mejores momentos en este período, con quienes las historias sobran y a quienes no olvidaré

jamás... Consuelo, Denis, Rodrigo, Juan Luis, Camila, Sebastián, y especialmente a Ricardo. Gracias por la amistad, el tiempo y el cariño dedicado!!

A mis amigos, Ingrid, Matías, Francisco, Jorge, Varinia. Gracias, gracias, gracias, por la complicidad infinita, y los maravillosos momentos juntos.

Gracias a la vida, por darme la posibilidad de conocer a quien completa mi felicidad. Y gracias a ti, Andrés, por acompañarme en esta etapa con tanto amor , pero sobretodo paciencia. Te amo.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, pilar fundamental en mi vida. Por quienes soy lo que soy. A mis padres Ana Rosa y Hernán, a mis hermanas Claudia, Paulina, Bárbara y Daniela; a mis cuñados Marcos, Cristián, Nelson y Gustavo, y a mis sobrinos Felipe, Catalina, Joaquín, Matías y Tomás.

Por darme todo en la vida, por la alegría que siento de tenerlos a mi lado, por cada almuerzo de día sábado en familia, y por cada minuto juntos. ¡Los amo!

## INDICE DE CONTENIDOS

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Contaminación atmosférica: Un poco de historia.....	1
1.2 Contaminación fotoquímica: Características y formación.....	5
1.2.1 Procesos fotoquímicos de los NO <sub>x</sub> .....	9
1.2.2 Química del CO y su contribución a la producción de O <sub>3</sub> .....	11
1.2.3 Química de los COV y su contribución a la producción de O <sub>3</sub> .....	12
1.3 Efectos en la salud, vegetales y materiales de los oxidantes fotoquímicos .....	17
1.4 Impacto económico en el incremento de la concentración de ozono troposférico.....	19
1.5 Normativa y estrategias de control .....	20
1.6 Ozono troposférico en Chile .....	22
1.7 Hipótesis .....	25
1.8 Objetivo general .....	26
1.9 Objetivos específicos.....	26
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
2.1 Descripción del área de estudio.....	27
2.2 Muestreo y monitoreo ambiental.....	35
2.3 Análisis de series temporales .....	38
2.4 Reactividad y producción de ozono por COV individuales .....	39

2.5 Régimen de producción de ozono .....	42
2.6 Transporte y envejecimiento fotoquímico.....	44
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>45</b>
3.1 Distribución espacial y temporal del O <sub>3</sub> y sus precursores: NO <sub>x</sub> y COV	45
3.2 Concentración de compuestos orgánicos volátiles totales por familias químicas.....	60
3.3 Descripción de las variables meteorológicas .....	65
3.4 Variables meteorológicas y contaminantes atmosféricos.....	71
3.5 Producción de O <sub>3</sub> por COV y relación entre sus precursores.....	74
3.6 Régimen de producción de ozono .....	87
3.7 Envejecimiento y Transporte .....	92
<b>IV. CONCLUSIONES .....</b>	<b>95</b>
<b>V. REFERENCIAS .....</b>	<b>99</b>
<b>VI. ANEXOS.....</b>	<b>107</b>

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: División política de la Región de Valparaíso .....	27
Tabla 2: Datos de georeferenciación de las estaciones utilizadas en el estudio .....	35
Tabla 3: Resumen de especificaciones de parámetros muestreados.....	37
Tabla 4: Concentración diarias y desviación estándar de O <sub>3</sub> (ppbv) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno para cada uno de los sitios de estudio.....	49
Tabla 5: Concentración diarias y desviación estándar de NO <sub>x</sub> (ppbv) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno para cada uno de los sitios de estudio.....	52
Tabla 6: Matriz de correlación entre O <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> para cada uno de los sitios de estudio.....	53
Tabla 7: Tabla resumen de análisis de varianza o ANOVA realizado entre sitios y días de monitoreo.....	56
Tabla 8: Concentración promedio, desviación estándar, numero de mediciones, valores máximos y mínimos de concentración de TCOV para cada uno de los sitios de estudio. ....	58
Tabla 9: Matriz de correlación entre concentraciones de TCOV entre cada uno de los sitios de estudio. ....	59
Tabla 10: Agrupación por familia de COV especiados, por abreviatura .....	60
Tabla 11: Concentraciones promedio y desviación estándar porcentual de la contribución por familia al total de COV para cada uno de los sitios de estudio.....	63



## LISTA DE ABREVIATURAS

HC	Hidrocarburos
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
MP <sub>2,5</sub>	Material particulado de diámetro aerodinámico menor a 2,5µm.
MP <sub>10</sub>	Material particulado de diámetro aerodinámico menor a 10µm.
D.S.	Decreto Supremo
EMRPG	Estación Monitora con Representatividad Poblacional para Gases
UGMCA	Unidad de Gestión y Medición de la Calidad del Aire (CENMA)
MMA	Ministerio del Medio Ambiente
DV	Dirección del Viento
VV	Velocidad del Viento
HR	Humedad Relativa
T	Temperatura
RS	Radiación Solar
SIVICA	Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire
TCOV	Compuestos Orgánicos Volátiles totales
Prop-equiv	Propileno equivalente
OFP	<i>Ozone Formation Potential</i> ; Potencial de Formación de Ozono
MIR	<i>Maximum Incremental Reactivity</i> ; Reactividad Incremental Máxima
K <sub>OH</sub>	Constante de velocidad de la reactividad con el radical OH
SOA	<i>Secondary Organic Aerosol</i> ; Aerosoles Orgánicos Secundarios
NAAQS	<i>National Ambient Air Quality Standard</i> , Normas Nacionales para calidad de aire ambiente

## RESUMEN

El problema de la contaminación fotoquímica representa un gran desafío en cuanto a tecnologías de abatimiento y planificación urbana se refiere, ya que por ser de tipo secundaria, es necesario conocer la dinámica de sus precursores para poder abordarla.

El presente estudio analizó datos de concentración de ozono y sus precursores ( $\text{NO}_x$  y COV) medidos durante una campaña de monitoreo realizada en el período estival 2010, específicamente entre el 16 y el 26 de marzo de 2010, en 4 localidades de la región de Valparaíso (Viña del Mar, Villa Alemana, Quillota y Los Andes), con el fin de determinar si existen fenómenos de transporte dentro de la región y la contribución relativa de sus precursores. Para ello se estableció el régimen de formación de ozono y se analizó la reactividad de sus precursores, mediante el uso del índice propileno-equivalente y la escala de Reactividad Incremental Máxima (MIR).

La estación que registró los mayores niveles de ozono corresponde a Los Andes, aun cuando presentó las menores concentraciones de sus precursores. Para las 4 localidades de la región estudiadas la formación de ozono se encontró limitada por COV, así, se determinó que las familias químicas de COV que más aportan a la formación de ozono corresponden a los alquenos, aromáticos y Benceno-Tolueno-Xilenos (BTX). Además, la razón  $m,p\_xileno/etilbenceno$  estableció que la zona de Los Andes posee la atmósfera más envejecida, lo que da

cuenta de que la hipótesis de transporte regional generada por los patrones de vientos es correcta.

Finalmente el estudio permitió obtener información útil sobre la distribución de las concentraciones ambientales del ozono en la región, colaborando con el conocimiento para la toma de decisiones políticas al momento de generar medidas de reducción de contaminantes fotoquímicos.

## ABSTRACT

The problem of photochemical pollution is a major challenge for the abatement technologies and urban planning because as it is of a secondary type, the dynamics of its precursors should be known in order to deal with it.

This study analyzed data from concentration of ozone and its precursors (NO<sub>x</sub> and VOCs) measured during a monitoring campaign in the summer of 2010, specifically between 16 to 26 March, in 4 locations in the Region of Valparaíso (Viña del Mar, Villa Alemana, Quillota and Los Andes), to determine if there is transport phenomena within the region and the relative contribution of its precursors by the use of propylene-equivalent rate and the Maximum Incremental Reactivity scale (MIR).

The station recorded that the highest ozone levels correspond to Los Andes, even though it had the lowest concentrations of its precursors. For the 4 studied locations in the region, the formation of ozone was limited by VOC, and it was determined that the chemical families of VOCs that most highly contribute to ozone formation correspond to alkenes, aromatics and benzene-toluene-xylenes (BTX). Furthermore, the ratio  $m,p\_xileno / ethylbenzene$  established that the Los Andes has the aging atmosphere, which accounts for the hypothesis that regional transportation generated by wind patterns is correct.

Finally, the study revealed useful information on the distribution of environmental ozone concentration in the region, contributing with the knowledge for policy making in generating measures to reduce photochemical pollutants.

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Contaminación atmosférica: Un poco de historia

Desde que el hombre ha utilizado a la atmósfera como receptor de las emisiones de desechos de gases y partículas como resultado de diferentes procesos industriales, ha introducido desequilibrios en los balances atmosféricos en diferentes escalas, lo que se ha traducido en deterioro de la calidad del aire y de vida en diferentes zonas urbanas alrededor del mundo (Apte *et al.*, 2011; Parrish *et al.*, 2011). Este cambio corresponde a cambios en la composición química de la atmósfera debido principalmente a la evolución de los procesos productivos, el aumento de las necesidades energéticas y de transporte, y a las nuevas prácticas agrarias e industriales.

El problema de la calidad del aire en las urbes del planeta, inicialmente reconocido y tratado como un problema a escala local o regional, se ha tornado un problema a escala global; debido principalmente a la explosiva expansión demográfica que han experimentado las ciudades en las últimas décadas, la que ha llevado incluso a formar las denominadas megaciudades (Molina y Molina, 2004). Lo anterior nos lleva a evidenciar que el futuro será urbano y gran parte de los desafíos medio ambientales estarán a escala urbana (Lawrence *et al.*, 2007).

Aristóteles, en el siglo IV a.C., dio cuenta de que el vapor de agua sería un componente diferente al aire, ya no fue hasta el siglo XVII, específicamente a partir de

1750, gracias al descubrimiento del Dióxido de Carbono por Joseph Black (Brasseur *et al.*, 2003), que el conocimiento de la composición de la atmósfera comenzó a ser conocida. Así, a medida que técnicas analíticas se desarrollaron y diversificaron, el descubrimiento de nuevos compuestos se hizo inminente al igual que la presencia de contaminantes atmosféricos.

La contaminación atmosférica puede ser definida como compuestos o elementos, en estado sólido, líquido o gaseoso, que se encuentren presentes en concentraciones superiores a las normales, alterando la calidad del aire, e implicando posibles molestias, daños o riesgos para las personas (Elichegaray *et al.*, 2010; Foucaud *et al.*, 2006; Kawamoto *et al.*, 2011) o bienes de cualquier naturaleza (Kucera y Fitz, 1995).

Los contaminantes atmosféricos han sido clasificados según diversos criterios, entre los que podemos mencionar:

(1) **De acuerdo a su origen;** pueden ser primarios o secundarios; primarios si es que son emitidos directamente a la atmósfera como resultado de un proceso natural o antropogénico, o secundarios si es que se forman en la atmósfera como producto de alguna reacción.

(2) **De acuerdo a su estado físico;** los contaminantes pueden ser clasificados como gases o partículas; donde los gases tienden a comportarse como el aire, y las partículas tienden a depositarse según su tamaño y masa.

(3) **De acuerdo a su composición química;** pueden ser orgánicos o inorgánicos; orgánicos si poseen mayoritariamente carbono e hidrógeno, pudiendo contener además

Tabla 12: Concentración promedio y desviación estándar por familia, según día de la semana. ....	64
Tabla 13: Valores promedio, desviación estándar y valores máximos y mínimos durante el periodo de estudio para las variables meteorológicas de Temperatura (°C) y Humedad Relativa (%). ....	67
Tabla 14: Matriz de correlación entre Temperatura y Humedad Relativa para cada uno de los sitios de estudio .....	67
Tabla 15: Valores promedio, desviación estándar y valores máximos y mínimos durante el periodo de estudio para las variables meteorológicas de velocidad del viento en (m/s) para cada uno de los sitios de estudio....	69
Tabla 16: Valor de $k_{OH}$ ( $cm^3molec^{-1}s^{-1}$ ) y MIR(g O <sub>3</sub> / g COV) para cada uno de los 71 COV especiados en el estudio.....	74
Tabla 17: Ranking Top 10 para COV en Viña del Mar, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O <sub>3</sub> ), como promedios para cada uno de los horarios de estudio.de estudio.....	78
Tabla 18: Ranking Top 10 para COV en Villa Alemana, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O <sub>3</sub> ), como promedios para cada uno de los horarios de estudio.....	79
Tabla 19: Ranking Top 10 para COV en Quillota, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O <sub>3</sub> ), como promedios para cada uno de los horarios de estudio.....	80
Tabla 20: Ranking Top 10 para COV en Los Andes, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O <sub>3</sub> ), como promedios para cada uno de los horarios de estudio.....	81



Tabla 21: Valores para la relación COV/NO <sub>x</sub> , estudio del régimen de formación de ozono para los horarios, días y sitios de estudio (ppbC/ppbv). .....	87
Tabla 22: Valores porcentuales de contribución por familia al OFP promedio por localidad. ....	90
Tabla 23: Coeficientes de Pearson promedio entre m,p_xileno/etilbenceno, para cada uno de los sitios de estudio, .....	92
Tabla 24: Valor de la pendiente de las líneas de tendencia de gráfico m,p-xyl/etbz.	94

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribución vertical de ozono en una atmósfera neutral .....	6
Figura 2: Representación esquemática de la complejidad química de los COV.....	15
Figura 3: (a) Mapa físico de Chile, (b) V Región de Valparaíso y puntos de monitoreo.....	28
Figura 4: (arriba) Mapa físico Región de Valparaíso, (abajo) Mapa geomorfológico Región de Valparaíso .....	33
Figura 5: Gráfico que ejemplifica el estudio de la razón COV/NO <sub>x</sub> para la determinación del régimen de producción de ozono .....	43
Figura 6: Isolíneas de concentración de O <sub>3</sub> (ppbv) como series de tiempo para cada una de las estaciones de monitoreo.....	46
Figura 7: Perfiles diarios promedio para la concentración de O <sub>3</sub> (ppbv) entre el 16 y el 26 de Marzo de 2010, para cada una de las estaciones monitoreadas. ....	47
Figura 8: Gráfico de cajas para la concentración de O <sub>3</sub> (ppbv) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno para cada uno de los sitios de estudio.....	48
Figura 9: Isolíneas de concentración de NO <sub>x</sub> (ppbv) para cada uno de los sitios de estudio.....	50
Figura 10: Perfiles diarios promedio para la concentración de NO <sub>x</sub> (ppbv) entre el 16 y el 26 de Marzo de 2010, para cada una de las estaciones monitoreadas. ....	51

Figura 11: Gráfico de cajas para la concentración de NO <sub>x</sub> (ppbv) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno, para cada uno de los sitios de estudio.....	52
Figura 12: Perfil semanal de concentración de O <sub>3</sub> (ppbV) para cada uno de los sitios de estudio.....	54
Figura 13: Perfil semanal de concentración de NO <sub>x</sub> (ppbv) para cada uno de los sitios de estudio.....	55
Figura 14: Gráfico serie de tiempo para los parámetros de O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> y TCOV (ppbv) para cada uno de los sitios de estudio.....	57
Figura 15: Gráfico de cajas para la concentración de TCOV (ppbv) para cada uno de los sitios de estudio.....	58
Figura 16: Gráficos de concentración por familias de COV para cada uno de los días, horarios y sitios de estudio.....	61
Figura 17: Gráfico serie tiempo para los parámetros de Temperatura (°C) y Humedad Relativa (%) para los sitios de estudio.....	65
Figura 18: Perfil diario para los parámetros de Temperatura (°C) y Humedad Relativa (%) para los sitios de estudio.....	66
Figura 19: Gráficos de serie de tiempo para velocidad del viento (m/s) para cada uno de los sitios de estudio.....	68
Figura 20: Perfil diario de velocidad del viento (m/s) para cada uno de los sitios de estudio.....	69
Figura 21: Rosas de vientos para cada uno de los sitios de estudio.....	70
Figura 22: Concentración de ozono en función de velocidad y dirección del viento para cada uno de los sitios de estudio.....	73

Figura 23: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC). Estación Viña del Mar. ....	82
Figura 24: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC). Estación Villa Alemana. ....	83
Figura 25: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC). Estación Quillota. ....	84
Figura 26: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC). Estación Los Andes. ....	85
Figura 27: Gráfico Régimen de producción de ozono, por horario y sitio de muestreo. .....	88
Figura 28: Gráfico de contribución porcentual por familia al OFP promedio por localidad. ....	91
Figura 29: Gráficos para la relación m,p-xyl/etbz para cada uno de los sitios de estudio. ....	93

otros átomos en su estructura, mientras que los inorgánicos incluyen los compuestos simples de carbono, partículas metálicas, óxidos de azufre, de nitrógeno, entre otros.

(4) **De acuerdo a su fuente de emisión;** pudiendo ser natural o antropogénica; natural si es que se emite como parte de un proceso geológico o biológico, y antropogénico si es que es producto de un proceso con intervención humana.

Para designar, en forma general, la contaminación atmosférica, se utiliza el término "smog", contracción de las palabras inglesas humo y neblina (*smoke* y *fog*, respectivamente). Este término fue introducido públicamente por primera vez en el año 1905 por el físico londinense Harold Des Voeux, en una conferencia de salud pública, gracias a sus observaciones sobre la atmósfera local de Londres (Brasseur *et al.*, 2003). Actualmente, se han identificado diferentes tipos de smog, los cuales se caracterizan por sus contaminantes principales y/o efectos generales. Por una parte, tenemos el smog sulfuroso o reductor, que se caracteriza por sus elevadas concentraciones de óxidos de azufre y material particulado, además de presentarse en episodios de condiciones atmosféricas desfavorables a la dispersión de los contaminantes; y por otra parte, tenemos el llamado smog fotoquímico, caracterizado por sus elevadas concentraciones de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, los cuales debido a la acción de la luz solar generan altas concentraciones de ozono (Rappengluck *et al.*, 2000).

Las emisiones de contaminantes desde fuentes antropogénicas han aumentado considerable y sostenidamente en el tiempo (Molina y Molina, 2004), mientras que el volumen de aire requerido para diluirlas y mantener concentraciones aceptables de estos mismos se ha mantenido invariable. Así, la contaminación local es el producto del solapamiento de los efectos de una o más fuentes emisoras ubicadas en un sector

particular dentro de un asentamiento poblacional; mientras que tanto el exceso de contaminantes como el aumento en el número de fuentes emisoras, nos llevan a un escenario bastante más complejo, en el cual encontramos que las concentraciones ambientales de contaminantes siguen aumentando. Es por esta razón que podemos sostener que la escala de influencia del hombre se ha modificado sustancialmente hasta asemejarse incluso a la capacidad de la naturaleza, pues ya no podemos asegurar ni suponer que el viento se encargará de diluir las altas cargas de contaminantes emitidos, ni de evitar los efectos adversos que éstos generan sobre la salud de las personas ni sobre la vegetación y materiales.

## 1.2 Contaminación fotoquímica: Características y formación

Una característica fundamental del ozono es su calidad de producto secundario. La formación de oxidantes fotoquímicos, de los cuales ozono es uno de los principales componentes, es el resultado de reacciones térmicas y fotoquímicas que involucran radicales libres, compuestos orgánicos volátiles (COV) y óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>) (Sillman y West, 2009). De allí que el smog fotoquímico, por su carácter de origen secundario, plantea un gran desafío con respecto a su gestión y tecnologías de abatimiento, pues no basta sólo con conocer y atacar a sus precursores, sino que también es necesario estudiar las condiciones climatológicas locales que favorecen las reacciones químicas entre éstos y la consecuente formación de productos.

Es oportuno diferenciar el ozono en la atmósfera según su distribución vertical; así encontramos el ozono troposférico, comúnmente llamado “ozono malo” y el ozono estratosférico u “ozono bueno”, enfatizando que se trata del mismo compuesto químico, pero que sin embargo según su localización cumple diferentes roles (Figura 1).

El ozono estratosférico, que concentra aproximadamente el 90% del ozono atmosférico total, y que conforma en la llamada capa de ozono, cumple un rol de pantalla protectora contra la radiación solar ultravioleta, evitando su penetración en la baja atmósfera y previniendo de graves efectos a los sistemas vivos de la biosfera; mientras que el ozono troposférico originado a nivel urbano, concentra aproximadamente el 10% restante y corresponde a un potente y dañino oxidante atmosférico.

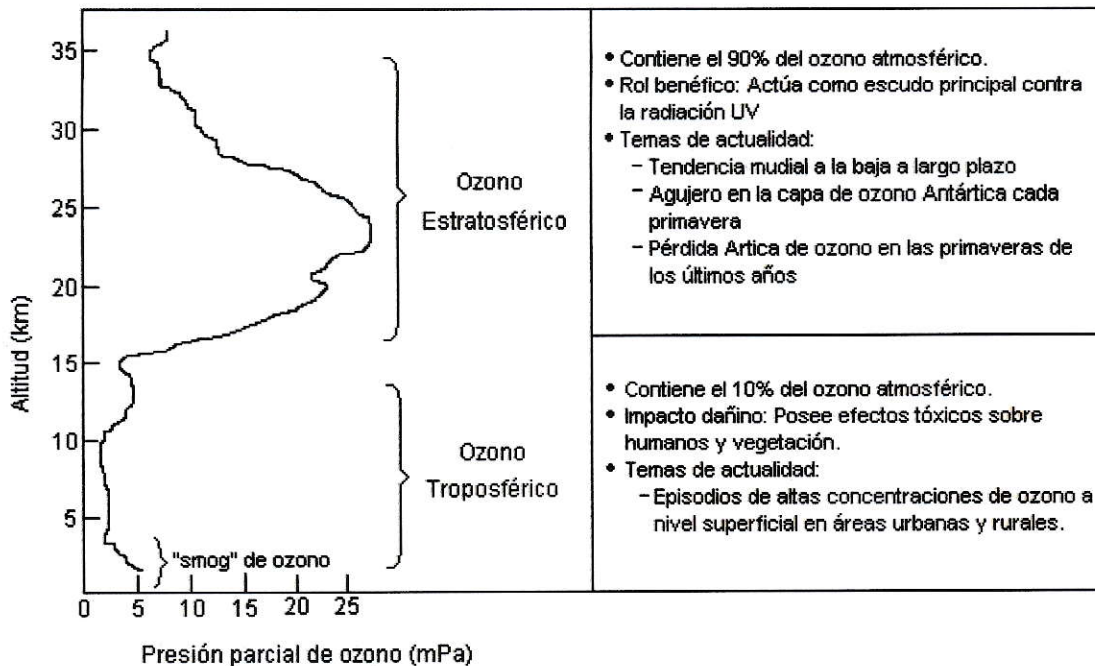


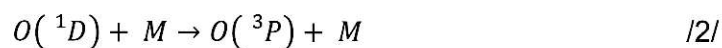
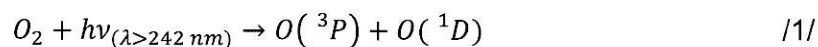
Figura 1: Distribución vertical de ozono en una atmósfera neutral

El ozono ( $O_3$ ) es un compuesto químico constituido por tres átomos de oxígeno, y por tanto, un alótropo del oxígeno. Sus primeros estudios se remontan hacia 1840, cuando C.F. Schönbein determinó que esta especie molecular resultaba al realizar experimentos de descarga eléctrica en presencia de aire, y quién más tarde lo detectó en la atmósfera (Schönbein, 1840). Este gas, de peculiar olor y un tanto irritante (del griego *ozein*, de oler), puede ser identificado en el aire, tras la ocurrencia de relámpagos o descargas eléctricas en la atmósfera. Otro célebre hito en relación a este importante compuesto corresponde a la propuesta del primer mecanismo químico para explicar el origen del ozono estratosférico, éste fue sugerido en el año 1929 en una conferencia en París por Sydney Chapman (Chapman, 1930). Pero no fue hasta la década de 1950 que nuevas reacciones fueron añadidas al mecanismo de destrucción de ozono.

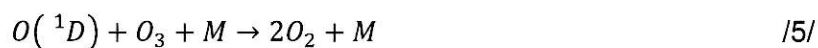
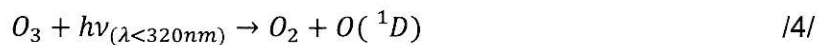


La formación de ozono en la estratósfera descrita por Chapman (Morales y Leiva, 2005.), comienza con la disociación del oxígeno molecular gracias a la acción de la energía asociada a la radiación ultravioleta de longitud de onda menor que 242nm., esta reacción da como resultado un átomo de oxígeno en estado fundamental ( $O(^3P)$ ), y otro en estado excitado ( $O(^1D)$ ). La transformación entre un átomo de oxígeno en estado excitado a un átomo de oxígeno en estado fundamental se da gracias a la absorción de energía por parte de un cuerpo M. Los cuerpos o especies M son, por abundancia relativa de especies en la atmósfera, generalmente moléculas de  $O_2$  ó  $N_2$ .

Luego, se produce la reacción entre un átomo de oxígeno en estado fundamental y una nueva molécula de oxígeno, catalizada nuevamente por un cuerpo M.



Posteriormente el ozono generado por la ecuación /3/ puede fotolizarse por la radiación solar ultravioleta con longitudes de onda menores que 320nm., o puede reaccionar con un átomo de oxígeno para generar nuevamente una molécula de oxígeno.



Por lo tanto, como reacción neta de destrucción de ozono, tenemos:

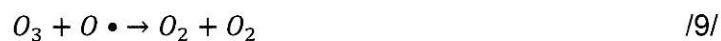


Al momento de determinar experimentalmente la concentración de ozono en la atmósfera, se pudo constatar que el mecanismo propuesto por Chapman sobreestimaba su abundancia en la estratósfera, por lo que luego se propusieron vías alternativas de consumo de ozono por parte de otras especies, de manera de explicar su menor concentración en la atmósfera (Morales y Leiva, 2005.). Estas reacciones con terceras especies pueden involucrar tanto al radical hidroxilo, al monóxido de nitrógeno, o a un átomo de cloro.

En las siguientes series de reacciones,  $X\bullet$  corresponde de manera genérica a un radical hidroxilo  $OH\bullet$ , una molécula de  $NO\bullet$ , o un átomo de cloro  $Cl\bullet$ , y muestran cómo se lleva a cabo el consumo de ozono en la estratósfera por parte de terceras especies.



Obteniendo como reacción neta:



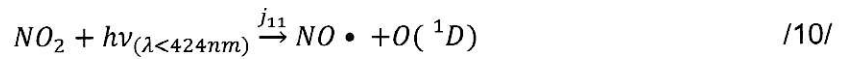
Por otra parte, en la tropósfera, la formación del ozono se da de una manera bastante distinta, pues no es posible despreciar las diferencias físico-químicas entre la estratósfera y la tropósfera, siendo una importante diferencia la disponibilidad de radiación UV para reacciones fotoquímicas. En esta perspectiva, la formación de ozono y los altos índices de humedad relativa de la tropósfera confieren características especiales, que condicionan a todas las especies químicas a alcanzar sus máximos estados de oxidación. Además de que en ella podemos encontrar una concentración considerable de especies químicas que corresponden a productos de actividad antropogénica.

La formación del ozono dentro de la tropósfera depende de una serie de reacciones fundamentales que involucran a sistemas moleculares como el de los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono, y los compuestos orgánicos volátiles (Seguel *et al.*, 2012).

### 1.2.1 Procesos fotoquímicos de los NO<sub>x</sub>:

El dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) es un gas contaminante de tipo primario y de color marrón-amarillento, emitido como subproducto de los procesos de combustión a altas temperaturas, como en los vehículos motorizados y en las plantas de energía eléctrica.

En presencia de radiación solar de longitud de onda menor que 424 nm., el NO<sub>2</sub> se disocia en óxido nítrico y en un átomo de oxígeno excitado (Jacob, 2000)



Luego la formación de ozono procede por:



Sin embargo, el ozono formado, puede reaccionar con el  $NO \bullet$  generado en /10/ y reconstituir en  $NO_2$ .



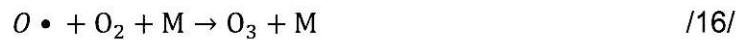
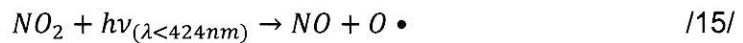
Estas series de reacciones se conocen como el ciclo de Jacob (Jacob, 2000) , el cual resulta ser un ciclo nulo para la formación de ozono, toda vez que se establece un equilibrio entre la formación y la destrucción de  $O_3$ , lo que no permitiría una acumulación de este contaminante.

De consideraciones cinéticas del ciclo de Jacob y de aplicar la condición de estado estacionario, podemos estimar que la  $O_3$  en la tropósfera depende directamente de la concentración de  $NO_2$ , e inversamente de la concentración de  $NO$ , según:

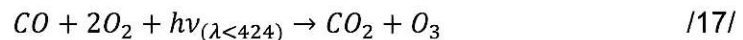
$$[O_3] = \frac{j_{11}[NO_2]}{k_{13}[NO \bullet]} \quad //13//$$

### 1.2.2 Química del CO y su contribución a la producción de O<sub>3</sub>:

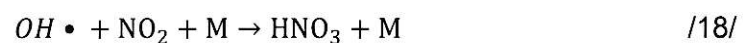
La formación de O<sub>3</sub> gracias al CO se inicia por su oxidación por acción del radical OH• formando radicales hidroperóxidos de acuerdo a (Jacob, 2000):

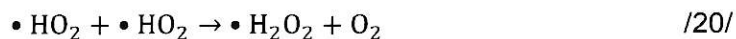
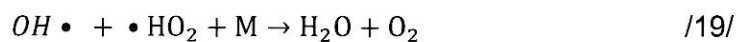


Como es posible observar, el proceso oxidativo requiere de la presencia de NO y de radiación solar de longitud de onda menor a 424 nm. (Shao et al., 2009). Este proceso da como ecuación neta:



El radical OH• tiene diversas maneras de salir del ciclo (Jacob, 2000), una de ellas es formando HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico), el cual debido a su fase acuosa puede solubilizarse y ser efectivamente removido, y otra manera es reaccionando con el radical hidroperóxido •HO<sub>2</sub>, el cual conduce a la formación de •H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno).



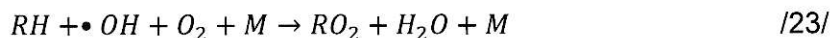


### 1.2.3 Química de los COV y su contribución a la producción de O<sub>3</sub>

La dinámica de contribución de los COV a la formación de O<sub>3</sub> y de otros productos fotoquímicos, es bastante más compleja (Shao *et al.*, 2009), pues existen diversas vías de reacción para que esto se lleve a cabo. Para los COV (designados como RH), es el radical OH• quien inicia su oxidación, formando radicales peróxidos (•RO<sub>2</sub>)



Reacción global

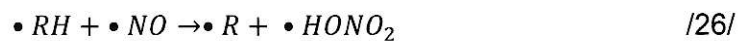


Los radicales •RO<sub>2</sub> pueden seguir dos vías de reacción: pueden reaccionar con NO, produciendo un oxi-radical orgánico (•RO) y NO<sub>2</sub>, o pueden reordenarse y eliminar CO<sub>2</sub>. (Seguel *et al.*, 2012)

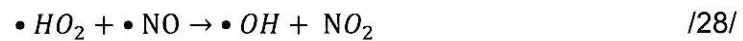
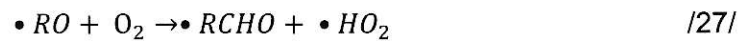


El  $NO_2$  producido en la reacción /21/ puede fotolizarse e ingresar a la producción de  $O_3$  (como se observa en la reacción /10/), mientras que el  $\bullet RO$  representa diversas vías de reacción (Jacob, 2000).

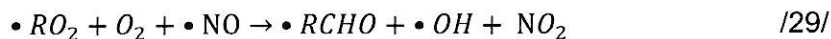
Por otra parte, los COV ( $\bullet RH$ ) pueden reaccionar con un radical nitrato ( $NO_3$ ) produciendo un radical orgánico:



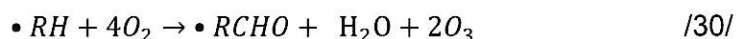
Generalmente, el ciclo termina cuando el radical  $\bullet RO$  formado en /21/ se oxida, produciendo un ácido carboxílico y un radical  $\bullet HO_2$ , el que posteriormente puede reaccionar con  $\bullet NO$  formando  $NO_2$ .



Lo que da como reacción neta:



Como resumen, podemos decir que la oxidación atmosférica de los COV, en presencia de NO<sub>x</sub> corresponde a:



Como hemos establecido hasta este punto, la presencia de compuestos como NO<sub>x</sub> y COV en la atmósfera, conlleva a la generación de O<sub>3</sub> y a la formación de otros compuestos oxidantes, los que a su vez inician una serie de reacciones que derivan en diferentes compuestos, pudiendo ser tanto orgánicos como inorgánicos, Figura 2.

Los compuestos inorgánicos, intervienen en otras series de reacciones productoras de especies iónicas, las cuales forman parte de las diversas especies químicas formadoras de material particulado secundario, específicamente, en su fracción fina, MP<sub>2,5</sub> (partículas de diámetro aerodinámico menor que 2,5 μm.) (Mentel *et al.*, 2009; Utembe *et al.*, 2009).



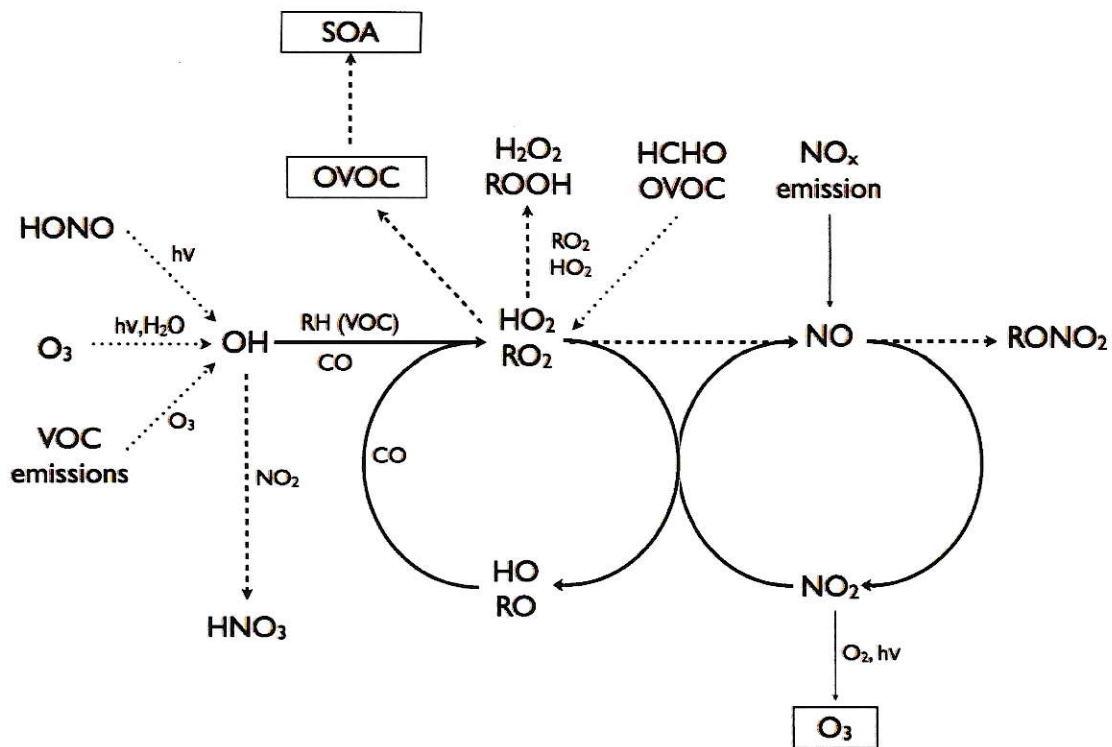


Figura 2: Representación esquemática de la complejidad química de los COV.

Reacciones de iniciación (en línea punteada) ocurren por procesos de foto-disociación y ozonólisis y son terminadas por recombinación de radicales formando ácido nítrico ( $HNO_3$ ), hidroperóxidos ( $H_2O_2$ ,  $ROOH$ ) y nitratos orgánicos ( $RONO_2$ ) como reacciones de término (línea segmentada). Las reacciones de propagación (línea continua) proceden mediante procesos cíclicos entre radicales  $OH$ ,  $HO_2$ , y  $RO_2$ . Las reacciones de radicales peróxido ( $RO_2$ ,  $HO_2$ ) y  $NO$  procede mediante una producción secundaria de  $OH$  y formación de ozono fotoquímico, COV derivados (OCOV) y SOA (cajas).

Adaptado de Morales y Leiva, 2006

La eficiencia en la producción de ozono troposférico producto de las reacciones fotoquímicas resulta determinada por la presencia y las variaciones de las concentraciones de  $NO_x$  y de los COV (Castell *et al.*, 2009). Y aquí se tienen 2 situaciones límites: baja concentración de  $NO_x$  respecto a la concentración de COV, o por el contrario, alta concentración de  $NO_x$  con respecto a la concentración de COV.

El régimen de producción de ozono limitado por  $\text{NO}_x$  se caracteriza por sus bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$  con respecto a las de COV. Así, la velocidad de la reacción /21/ es mucho mayor que la velocidad de la reacción /19/, por tanto la producción de ozono varía linealmente con la concentración de NO.

Por otra parte, el régimen de producción de ozono limitado por COV se caracteriza por sus bajas concentraciones de COV con respecto a las de  $\text{NO}_x$ . Así, la velocidad de la reacción /19/ es mucho mayor que la velocidad de la reacción /21/, teniendo que la producción de ozono varía linealmente con las concentraciones de los COV, pero inversamente con las concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

De este modo, si en una zona determinada se presentan altos índices de ozono, es imprescindible conocer sus características en términos de dominancia entre COV y  $\text{NO}_x$  de manera de disponer de estrategias de control de abatimiento específicas para la zona o región en análisis.

### **1.3 Efectos en la salud, vegetales y materiales de los oxidantes fotoquímicos**

El efecto biológico del ozono se atribuye a la posibilidad que presenta de reaccionar con una gran variedad de componentes celulares, tales como lípidos, tioles, aminas, enzimas y proteínas, por mencionar algunos, causando la oxidación o peroxidación de las moléculas y con la consecuente formación de radicales libres con lo cual puede llegar a causar la muerte celular (Ostro *et al.*, 2006). Es este proceso el que produce la irritación de los tejidos y la posterior respuesta fisiológica.

Bajas concentraciones de ozono a nivel superficial pueden producir irritación a los ojos, nariz y tórax, y si estas aumentan, pueden generar daños más serios, los que incluyen: asma, bronquitis, congestión y dolor de pecho, incremento de la susceptibilidad a infecciones respiratorias, disminución de la función pulmonar y desempeño físico. Por otra parte, exposiciones prolongadas eventualmente podrían producir daños en los tejidos pulmonares y contribuir a enfermedades crónicas (Chang *et al.*, 2010).

La información sobre el efecto de ozono en aves y animales resulta ser escasa y por ende no se cuenta con datos de relaciones concentración-respuesta fisiológica. El efecto aparece como una relación compleja entre la fisiología respiratoria de una especie y su respuesta patológica al gas tóxico y que en general puede llegar a irritación de los pulmones e incluso hemorragias. Para aves y mamíferos, la única ruta de la exposición resulta ser la inhalación (Rahman *et al.*, 1992). Sin embargo una diferencia fundamental entre los mamíferos y las aves es la tasa de ventilación, la cual es más elevada en las aves y por ende el intercambio de gases es mayor, lo que las hace más sensibles a los efectos de tóxicos inhalados (Hobbs y Mauderly, 1991).

El ozono es suficientemente activo químicamente, por lo que puede adicionarse a dobles enlaces carbono-carbono, reacción conocida como de ozonólisis. De allí, que se pueda incorporar a materiales orgánicos del tipo elastómeros, textiles, pigmentos, pinturas, entre otros, destruyendo la estructura molecular del material y afectando las propiedades estructurales y estéticas del material. (Kucera y Fitz, 1995) Por otra parte, el ozono permite el acelerar los procesos de corrosión de metales (Graedel *et al.*, 1984; Svensson y Johansson., 1993).

Las cosechas, bosques y otros tipos de vegetación también se ven afectados por el ozono, pues sus efectos se presentan a menores concentraciones que en los seres humanos. Este daño produce fuertes pérdidas económicas debido a la reducción del crecimiento y de las tasas de reproducción y producción de las plantas. Por ejemplo para el año 1996, la US-EPA estimó las pérdidas económicas producto de la disminución de cosechas a raíz del O<sub>3</sub> en mil millones de dólares.

El ozono causa daños en la vegetación al entrar en los estomas de las hojas mientras se produce el intercambio gaseoso. Una vez dentro de la hoja puede reaccionar con moléculas orgánicas (Grunhage *et al.*, 2011). En particular reacciona con moléculas que en su estructura presenten dobles enlaces, tales como los componentes de membranas celulares y proteínas, generando productos radicalarios, que reaccionan enérgicamente con otras moléculas, así, el ozono produce la destrucción de paredes celulares y la oxidación de proteínas lo que genera alteraciones en el metabolismo (Sgarbi, 2003) y por ende reducción de la velocidad de fotosíntesis. El tipo y la severidad de las lesiones resultan ser dependientes de varios factores tales como duración y concentración de exposición a ozono, condiciones meteorológicas, y genética de la planta.

## **1.4 Impacto económico en el incremento de la concentración de ozono troposférico**

Existen variados estudios realizados respecto de estimaciones del impacto económico del ozono sobre la salud humana y en la producción agrícola.

Los estudios que permiten determinar el impacto del incremento de la concentración de ozono en la salud humana se realizan a partir del desarrollo de diferentes escenarios de emisión para los precursores de ozono, lo cual es contrastado con los costos relativos al impacto en la salud (ausentismo laboral, prestación de servicios hospitalarios, pérdida de la calidad de vida, etc.).

De este modo, estudios recientes (Selin *et al.*, 2009) han permitido proyectar al 2050 los costos económicos asociados a la contaminación por ozono a nivel superficial, los que ascenderían a USD \$580 billones, equivalente aproximadamente a 2844 veces el PIB de Chile al año 2010 (USD \$203.925millones).

## 1.5 Normativa y estrategias de control

Debido al conocimiento de los severos efectos que pueden llegar a causar diversos tipos de exposiciones al ozono, es que en el año 2002 el Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República promulgó el Decreto Supremo D.S. N°112: Norma Primaria de Calidad de Aire para Ozono. La cual es su Artículo 1 señala su objetivo de proteger de los efectos agudos provocados por la exposición a niveles de concentración de ozono en el aire (D.S.N°112, 2002).

La norma primaria de calidad de aire para ozono vigente, indica en su Artículo 3 el valor de la norma correspondiente a 61 ppb ( $120 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ) como concentración de 8 horas (D.S.N°112, 2002). Considerando sobrepasada la norma cuando el promedio aritmético de tres años sucesivos, del percentil 99 de los máximos diarios de 8 horas registrados durante un año calendario, en cualquiera estación monitora EMRPG, fuere mayor o igual al valor de la norma. Antiguamente, la Resolución 1215 del año 1978, Normas sanitarias mínimas destinadas a prevenir y controlar la contaminación atmosférica, indicaba que para proteger la salud de los efectos de los oxidantes fotoquímicos, expresados como ozono, la concentración máxima permisible era de  $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$  como concentración media aritmética de una hora, no debiendo sobrepasarse este valor más de una vez por año.

Estados Unidos, mediante el *Clean Air Act* (CAA, 1970), ley federal que regula las emisiones al aire provenientes de fuentes fijas y móviles autorizó a la *Environmental Protection Agency* (EPA) a establecer normas nacionales sobre calidad de aire: *National Ambient Air Quality Standards*, NAAQS. Las NAAQS cuentan con información y valores

máximos para 6 contaminantes criterios (monóxido de carbono, ozono troposférico, plomo, óxidos de nitrógeno, material particulado y dióxido de azufre). Así, el valor de la norma primaria/secundaria corresponde a 0,075 ppm como el cuarto máximo diario anual de concentración de 8 horas, evaluada como mínimo en 3 años

Por otra parte Japón y la Organización Mundial de la Salud, establece en su *Environmental Quality Standards – Air Quality* y en *Air Quality Guidelines (AQGs; 2005)*, que los valores de los oxidantes fotoquímicos horarios no deben exceder los 0,06 ppm y referencia el valor para ozono en 100 mg/m<sup>3</sup> como promedio de 8 horas, respectivamente.

Como puede verse, las regulaciones en lo que respecta al ozono troposférico, para la protección de la salud de las personas a nivel mundial presentan valores variados; aun cuando el objetivo es el mismo. Sin embargo, a medida que avanzan las medidas de control, en general, las regulaciones se hacen más exigentes con el tiempo.

## 1.6 Ozono troposférico en Chile

La región central de Chile, comprendida por la V Región de Valparaíso (VR), Región Metropolitana (MR) y VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins (VIR), se caracteriza por la presencia de cuencas atmosféricas que modulan la circulación general de la atmósfera con los vientos locales (Elshorbany *et al.*, 2009). En esta zona habita aproximadamente el 54% de la población del país, y como consecuencia, las zonas urbanas de estas regiones se caracterizan por altos niveles de contaminación.

La región con el mejor caracterizada en lo relativo al smog fotoquímico es RM, en la cual se supera la norma nacional en forma regular durante los meses de verano. Tal diagnóstico se debe al monitoreo continuo, además de diversos estudios realizados en la última década. En este sentido destaca el estudio de Jorquera y Rappenglück (2004) que estima que cerca del 70% del impacto por COV en Santiago se debe al aporte de fuentes móviles.

Rappenglück *et. al.* (2005) realizan una campaña de medición durante tres días de primavera del año 2002 en distintas áreas de la región Metropolitana (Rappenglück *et al.*, 2005) localizadas del Suroeste- noreste (SW-NE), es decir, una con condiciones de viento arriba, una al centro de la ciudad y un lugar viento abajo. Los días de medición consideran dos días laborales y un día festivo, de manera de estimar los efectos de las diferentes emisiones primarias. Las variedades de mediciones realizadas contemplan O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, COV. Lo más trascendente de este estudio es que se identificó que la mayor fracción de COV en estos sitios están dados por alcanos, seguido por aromáticos y



alquenos, y en menor fracción están los alquinos e isoprenos. En cuanto al ranking de reactividad de valores equivalentes a propano (prop-equiv), se aprecia que durante la mañana dominan los alquenos, en la noche los aromáticos y en las tardes isopreno. Los alcanos contribuirían, como máximo, a un 20% del total de masa reactiva, pese a encontrarse en grandes cantidades.

En 2009, Elshorbany *et.al.* (Elshorbany *et al.*, 2009) realizan una caracterización de la formación de ozono fotoquímico en el área urbana de Santiago, utilizando un modelo de caja. Los resultados de las simulaciones del modelo fueron comparados con un conjunto de indicadores empíricos. Esto demostró que la formación de ozono fotoquímico en Santiago se encuentra limitada por COV. Por otra parte, y gracias a la determinación del potencial de formación de ozono (OFP), se tuvo que los compuestos biogénicos, poco esperables en Santiago, como el isopreno y el  $\alpha$ -pineno, tendrían un efecto significativo durante el período de verano en la formación fotoquímica de ozono en el centro urbano de Santiago. Así, este estudio permitió demostrar la importancia de estudiar la reactividad de los COV y no sólo presentarlos en términos de abundancia o concentración; especialmente en lo relativo a evitar o disminuir la contaminación por ozono.

En la VR, en general, la información es más limitada. Las estaciones de monitoreo no tienen una completa cobertura espacial, sino que reflejan principalmente la ubicación de algunas industrias. De allí que no se cuenta con un conocimiento acabado en lo que respecta a la evaluación de contaminantes atmosféricos tales como COV. Ejemplos de lo anterior se evidencian en la baja calidad de los inventarios de precursores fotoquímicos, requisito fundamental para obtener un modelamiento. En este mismo sentido, se puede mencionar que aún existe un desconocimiento en la zona central del

país sobre el real aporte de las emisiones biogénicas y/o antropogénicas de COV en la fotoquímica de estas regiones.

En general, para las estaciones del Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire (SIVICA) del Ministerio de Salud en la región de Valparaíso, se tiene que el estándar de calidad de aire vigente para ozono no es superado. (D.S.Nº112, 2002).

El presente trabajo se realiza a partir de los datos obtenidos como parte de un estudio desarrollado por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) para la Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) el cual se titula "Estudio Fotoquímico Regional" y monitorea los contaminantes fotoquímicos de la Zona Central de Chile , específicamente en las regiones de Valparaíso, Metropolitana y Libertador Bernardo O'Higgins.

Aquí, se presentan los resultados de la medición de 71 COV en la Región de Valparaíso, en un periodo comprendido entre el 16 y el 26 de marzo del 2010 en 4 sitios de muestreo, teniendo por objeto extender el conocimiento de los procesos fotoquímicos implicados en la formación de ozono y caracterizar la composición de los diferentes COV en la atmosfera de la zona.

## 1.7 Hipótesis

La concentración del ozono fotoquímico en una zona y tiempo específico estará determinada tanto por el patrón de emisiones y la naturaleza química de sus precursores, como asimismo por el transporte atmosférico; según lo anterior, del análisis de la distribución espacial y temporal de las concentraciones ambientales de COV y NO<sub>x</sub>, precursores de ozono, bajo una aproximación basada en la reactividad, se podrá establecer el régimen de formación en que éste se encuentra, además del impacto en las reacciones fotoquímicas.

De este modo, del análisis de 71 compuestos orgánicos volátiles además de los óxidos de nitrógeno en cuatro sitios de muestreo en la Región de Valparaíso, se podrá establecer, basado en el régimen de vientos, la existencia de transporte de contaminantes desde las localidades costeras hasta el interior cordillerano.

## **1.8 Objetivo general**

Caracterizar la distribución espacial y temporal de la contaminación fotoquímica por ozono, y sus precursores, en las localidades de Viña del Mar, Villa Alemana, Quillota y Los Andes, correspondientes a la Región de Valparaíso, en el período estival 2010.

## **1.9 Objetivos específicos**

1. Estudiar la distribución espacial y la variación diaria del ozono y sus precursores:  $\text{NO}_x$  y COV.
2. Determinar el aporte por familias químicas a la concentración total de COV.
3. Describir las condiciones meteorológicas locales de los sitios de estudio.
4. Analizar la relación entre las variables meteorológicas y ozono.
5. Estimar la producción de ozono por COV y la relación entre sus precursores.
6. Identificar el régimen de producción de ozono.
7. Evaluar el envejecimiento y el transporte atmosférico.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Descripción del área de estudio

Chile es un país con una superficie cercana a los 750.000 km<sup>2</sup>, y una población estimada al año 2011 de 17.248.450 habitantes (INE, 2001, 2010). Se encuentra dividido políticamente en 15 regiones, subdivididas en 54 provincias, y éstas a su vez en 346 comunas.

La región de Valparaíso (33°3'47"S, 71°38'22"W) corresponde a la tercera región más habitada del país y cuenta con una superficie de 16.396,1 km<sup>2</sup>. Limita al norte con la región de Coquimbo y al sur con la Región Metropolitana, al este con Argentina y al oeste con el Océano Pacífico, posee aproximadamente un 10% del territorio nacional y concentra a un 10,3% de la población (INE, 2010). La región se divide en 7 provincias, y éstas se subdividen en un total de 38 comunas, Tabla 1.

Tabla 1: División política de la Región de Valparaíso

<b>Provincia</b>	<b>Capital provincial</b>	<b>Superficie provincial</b>
Petorca	La Ligua	4.589 km <sup>2</sup>
San Felipe de Aconcagua	San Felipe	2.659 km <sup>2</sup>
Los Andes	Los Andes	3.054 km <sup>2</sup>
Quillota	Quillota	1.639 km <sup>2</sup>
Valparaíso	Valparaíso	2.780 km <sup>2</sup>
San Antonio	San Antonio	1.511 km <sup>2</sup>
Isla de Pascua	Hanga Roa	163 km <sup>2</sup>

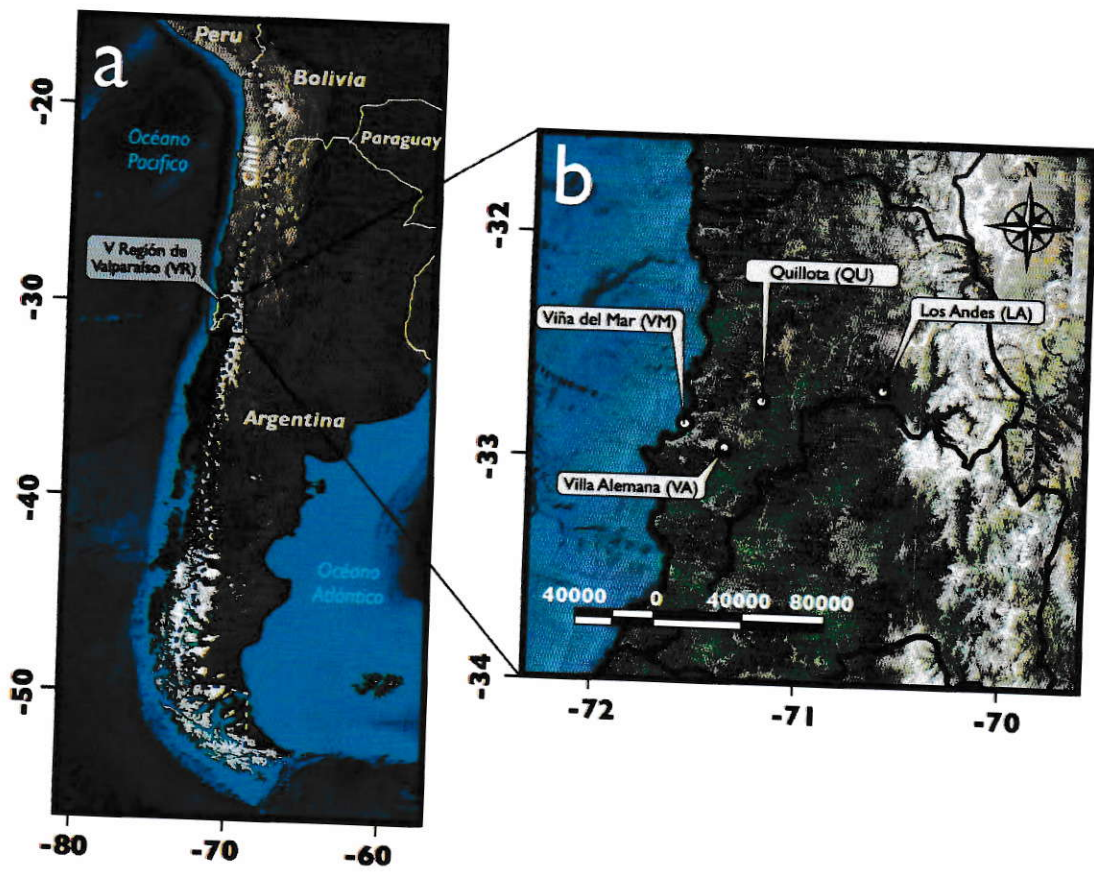


Figura 3: (a) Mapa físico de Chile,  
 (b) V Región de Valparaíso y puntos de monitoreo

El relieve continental de Valparaíso cuenta con las principales unidades orográficas que comparte con la mayor parte de Chile (INE, 2007): las planicies costeras, de amplio desarrollo, en las que diversas dunas y playas (Algarrobo, El Quisco, El Tabo, Cartagena, San Antonio y Rocas de Santo Domingo) alternan con sectores de costa acantilada; la cordillera de la Costa, notablemente más alta al sur; varios valles transversales (Petorca, La Ligua y Aconcagua), que son unas cuencas tectónicas separadas por cordones montañosos que reemplazan a la depresión Intermedia; y la cordillera de los Andes, alta y maciza, con cumbres que sobrepasan los 5.000 m de altitud, como el monte Los Leones (5.960 msnm), los cerros Tordillo (4.670 msnm) y La Gloria (4.760 msnm), y diversos pasos fronterizos que comunican Chile con Argentina, como los pasos Bermejo, Valle Hermoso y Cristo Redentor.

El relieve y las regulares precipitaciones favorecen la existencia de numerosos cursos fluviales. Por el norte discurren el Petorca y La Ligua, que desembocan en la misma bahía. Próximo a Yeguas Muertas (5.356 msnm) nace el río Aconcagua, que surge de la confluencia de los ríos Juncal y Blanco y es el eje fluvial articulador de la región. El río Maipo desemboca en la parte meridional de la región.

En cuanto al clima de la región, se puede encontrar 4 tipos:

(i) Clima de estepa con gran sequedad atmosférica, se caracteriza por cielos despejados a causa de la baja humedad atmosférica y alta luminosidad. Las lluvias todavía son escasas e irregulares por lo que las sequías son frecuentes. Se presentan en invierno y son de origen ciclónico. La zona no recibe influencia oceánica, acusa un mayor grado de continentalidad, por lo que la temperatura presenta importante amplitud tanto diaria como anual, registrándose heladas en los sectores bajos en invierno.

(ii) Clima templado - cálido con lluvias invernales, estación seca prolongada de 7 a 8 meses y gran nubosidad, se caracteriza por una gran nubosidad que se observa todo el año, asociada a nieblas y lloviznas, lo que a su vez produce bajas amplitudes térmicas. La diferencia entre la temperatura media del mes más cálido y el más frío es de sólo 5° a 6° C y la amplitud térmica diaria varía entre los 5° y 7° C. La humedad atmosférica es alta, con un valor medio de 82%. En los 4 meses lluviosos (mayo a agosto), precipita más del 80% del total anual.

(iii) Clima templado - cálido con lluvias invernales y estación seca prolongada de 7 a 8 meses, este clima aparece en la sección media del valle del Aconcagua y cubre también el sector de la cordillera de la Costa perteneciente a la Región. Es un clima templado que acusa mayor grado de continentalidad al distanciarse del litoral y por la presencia de la Cordillera de la Costa. Al disminuir la influencia del océano, las variaciones térmicas diarias y estacionales se hacen menos homogéneas en tanto que la humedad relativa disminuye. En invierno son frecuentes las heladas y esta frecuencia aumenta a medida que se asciende hacia la Cordillera de Los Andes. La temperatura media es del orden de 15°, con pequeñas variaciones según la ubicación. Las precipitaciones se concentran en invierno, dejando al menos 7 meses con cantidades inferiores a 40 mm.

(iv) Clima templado - cálido con estación seca de 4 a 5 meses, este clima se encuentra en el sector andino de la Región, por sobre los 1.200 m de elevación, donde la inversión térmica le da el carácter de templado a pesar de la altura, contrarrestando su efecto. Las temperaturas en la noche descienden produciéndose frecuentes heladas. Con la altura las precipitaciones son mucho más abundantes, alcanzándose valores superiores a 1.000 mm. En invierno se producen bastantes nevadas, que se constituyen en importantes reservas hídricas. En sectores más altos, las menores temperaturas



permiten la existencia de hielos eternos. La línea de nieves desciende notoriamente en invierno y con los calores de la primavera y el verano, la nieve se funde aumentando el caudal de los ríos.

# Mapa físico Región de Valparaíso

## Physical map of the region of Valparaíso



180°00'	33°00'	Isla San Félix	18°18'
		Isla San Ambrosio	18°18'
	100°28'	Isla Salas y Gómez	20°28'
		Isla de Pascua	27°02'
		<b>Hanga Roa</b>	27°02'
<b>ARCH. JUAN FERNÁNDEZ</b>			
		I. Alejandro Selkirk	33°08'
		<b>San Juan Bautista</b>	33°08'
		Isla Robinson Crusoe	36°22'
			70°42'

# Mapa geomorfológico Región de Valparaíso

## Geomorphologic map of the region of Valparaíso

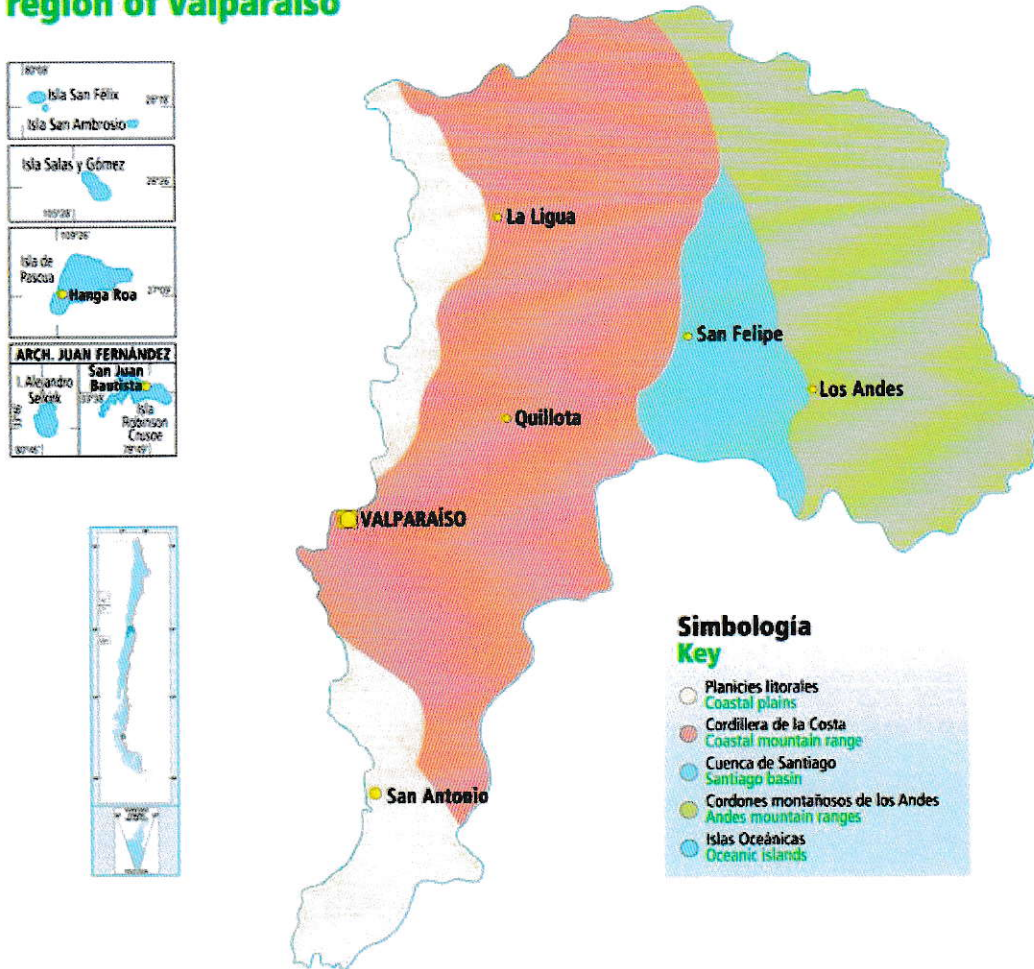


Figura 4: (arriba) Mapa físico Región de Valparaíso,  
(abajo) Mapa geomorfológico Región de Valparaíso.

La economía de la región se basa principalmente en la industria minera, actividad agropecuaria, pesca, industria, comercio y producción forestal. Los cuales son altamente favorecidas por el sistema de comunicación vial de la zona (INE, 2007, 2010). El principal recurso minero de la región corresponde a la minería del cobre, dada por un yacimiento subterráneo y mina a rajo abierto perteneciente a Codelco, división Andina, ubicada en la comuna de Los Andes. El mineral extraído es trasladado vía férrea hasta la refinería de Codelco, división Ventanas, en el sector nor-poniente de la comuna de Puchuncaví. También podemos encontrar extracción de metales tales como oro, plata, molibdeno, zinc y plomo en diversas mineras privadas del sector cordillerano. En tanto, la minería no metálica está representada por la extracción de carbonato de calcio y calizas, dando origen a la industria del cemento en el sector de La Calera.

En esta región encontramos a la Refinería Aconcagua, ubicada en la comuna de Concón y perteneciente a ENAP, industria que procesa petróleo crudo importado, y que abastece de sus productos a la mayoría de la región central del país, como también a la Refinería de cobre Chagres, a cargo de la multinacional Anglo American, ubicada en la comuna de Catemu.

## 2.2 Muestreo y monitoreo ambiental

Las estaciones de monitoreo para este estudio se ubican en: Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA). Estas fueron seleccionadas de modo de establecer el posible impacto de las emisiones producidas localmente y su transporte dentro de la región.

VM, Se encuentra en el litoral central, junto a la desembocadura del Estero Marga-Marga al océano Pacífico, área netamente urbana, impactada por la actividad portuaria de Valparaíso y parque industriales circundantes. VA, es un área urbana orientada hacia los servicios y también con un claro componente habitacional, localizada a 20 km de VM y levemente al sur. QU zona semiurbana, con actividad agrícola y minera, con presencia de termoeléctricas. LA, localizada en la zona de transición entre el valle y la pre cordillera de los Andes, corresponde a una localidad que entre sus principales actividades encontramos la agricultura y minería.

Tabla 2: Datos de georeferenciación de las estaciones utilizadas en el estudio

<b>Estación de Monitoreo</b>	<b>Red de monitoreo</b>	<b>Latitud (S)</b>	<b>Longitud (W)</b>	<b>Altitud (msnm)</b>
<b>Viña del Mar</b>	SIVICA	33°01'13"	71°33'00"	19
<b>Villa Alemana</b>	CENMA	33°03'19"	71°23'27"	144
<b>Quillota</b>	COLBUN	32°53'27"	71°12'35"	138
<b>Los Andes</b>	CENMA/SIVICA	32°50'45"	70°35'12"	839

\*SIVICA: Estación de sistema de la calidad del aire operada por el Ministerio del Medio Ambiente ([www.sivica.cl](http://www.sivica.cl)); CENMA: estación de monitoreo perteneciente al Centro Nacional del Medio Ambiente ([www.cenma.cl](http://www.cenma.cl)); COLBUN: estación de monitoreo perteneciente a Colbun ([www.colbun.cl](http://www.colbun.cl)).

La etapa de muestreo y monitoreo que arrojó los datos para la elaboración del presente estudio corresponde al período comprendido entre el 16 y el 26 de marzo del año 2010.

En cada sitio de muestreo se realizaron monitoreos de las concentraciones ambientales de  $O_3$ ,  $NO_x$  y variables meteorológicas mediante equipos continuos de medición. Las mediciones de  $O_3$  y  $NO_x$  se realizaron con equipos 49i/Thermo Environmental Monitor y 42i/Thermo Environmental monitor, respectivamente. En el caso de los COV se realizaron muestreos discretos por periodos de 4 horas, en el transcurso de la mañana, (06:00 a 10:00 hrs), tarde (12:00 a 16:00 hrs.) y en la noche (18:00 a 22:00hrs.) de forma simultánea en los sitios de muestreo. Estos períodos se pueden caracterizar como de emisiones antrópicas en el transcurso de la mañana y noche, y de alta actividad fotoquímica en el transcurso de la tarde.

La toma de muestra de COV se realizó por medio de canisters o contenedores individuales de acero inoxidable con capacidad de 6L. con un recubrimiento interno de tipo SUMMA®, que se refiere a un proceso de electro-pulido seguido de una desactivación química que permite tener una superficie químicamente. El procedimiento de muestreo se basa en el método de muestreo presurizado descrito en el Método USEPA A-14A (USEPA, 1999).

El método de muestreo podría ser descrito como una bomba que aspira aire ambiente desde el colector de toma de muestras para llenar y presurizar los canister de muestra. El flujo se mantiene constante en los canister durante el período de muestra deseado,

hasta alcanzar una presión de alrededor de 1 atm por encima de la presión atmosférica. El tiempo transcurrido entre el análisis y el muestreo fue inferior a 30 días para asegurar la calidad de los datos obtenidos.

Tabla 3: Resumen de especificaciones de parámetros muestreados

<b>Parámetros</b>	<b>Fechas</b>	<b>Formato</b>
<b>Meteorológicos</b>		
<b>DV</b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>VV</b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>HR</b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>T</b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>Químicos</b>		
<b>O<sub>3</sub></b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>NO</b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>NO<sub>2</sub></b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>NO<sub>x</sub></b>	16 marzo – 26 marzo	Horario
<b>COV</b>	17, 18, 21, 24 y 25 marzo	06:00 – 10:00 12:00 – 16:00 18:00 – 22:00

Las muestras fueron analizadas en el DRI, en Nevada, EE.UU. donde 71 COV fueron caracterizados mediante cromatografía gaseosa con detector de masas.

## **2.3 Análisis de series temporales**

De modo de caracterizar la variabilidad de las mediciones de las especies químicas gaseosas o variables meteorológicas medidas se emplea un análisis de series de tiempo (Morales y Leiva, 2005.). El análisis de series temporales permite evaluar una secuencia de valores o eventos que cambian con el tiempo. Típicamente, sus valores se miden en intervalos iguales. De este modo es posible evaluar datos anómalos, análisis de tendencias, variabilidad diaria y relaciones entre variables.



## 2.4 Reactividad y producción de ozono por COV individuales

El análisis de la especiación química de los COV se realizó mediante dos aproximaciones: la primera, más simple y probablemente usada con mayor frecuencia, considera una clasificación de los COV basado en la concentración de las distintas especies. Así, las concentraciones totales de compuestos orgánicos volátiles se pueden comparar entre diferentes sitios de muestreo. Sin embargo, esta aproximación de clasificación no considera las diferencias en cuanto a reactividad de éstos, lo que puede inducir a errores acerca de la participación de los distintos compuestos en la formación de ozono. De este modo, un COV con una gran concentración no será necesariamente un precursor importante de ozono, si no es reactivo, sin embargo, otro con una pequeña concentración puede ser un importante precursor si tiene una reactividad mayor. Es por ello que se ocupa una segunda aproximación en el análisis de la especiación de COV basada en su reactividad química y capacidad de formación de ozono.

Esta segunda aproximación basada en la reactividad química de los COV y sus diferentes capacidades para formar ozono se evalúa de acuerdo a la concentración de propileno-equivalente (Prop-equiv(i)) (Matsunaga *et al.*, 2010) y al potencial de formación de ozono (OFP) mediante la escala *maximum incremental reactivity (MIR)* (Cai *et al.*, 2010; Hsieh y Tsai, 2003; Zheng *et al.*, 2009).

El método de concentración de propileno-equivalente fue propuesto por Chameides *et al.*, (Chameides *et al.*, 1988) y es posible calcularlo para cada uno de los COV utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Prop-equiv}(i) = \text{VOC}(i) \times \frac{k_{\text{OH}}(i)}{k_{\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6)}$$

Donde Prop-equiv(i) se define como la medida de la concentración de un COV (i) basado en una escala de reactividad con el radical OH, normalizada a la reactividad del propileno i; donde COV(i) es la concentración del compuesto orgánico volátil i, y  $k_{\text{OH}}(i)$  es la constante de velocidad de la reactividad del compuesto COV(i) con el radical OH y  $k_{\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6)$  es la constante de velocidad de la reacción de  $\text{C}_3\text{H}_6$  con el radical OH. Las constantes de velocidad fueron estimadas por Atkinson y Arey (Atkinson y Arey, 2003). Así, si un determinado COV tiene una abundancia atmosférica de 10 ppbC y es dos veces más reactivo que el propileno, el Prop-equiv(i) será de 20 ppbC; por otra parte, si la especie es la mitad de reactivo que el propileno, el Prop-equiv(i) será de 5 ppbC.

De otro modo, y como una segunda manera de revisar la aproximación de los COV según su reactividad, nos encontramos con el OFP, *Ozone Formation Potencial*, o potencial de formación de ozono, el cual se puede evaluar como el producto entre la concentración de los COV y el coeficiente MIR (Duan *et al.*, 2008; So y Wang, 2004; Tang *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2009).

El MIR, *Maximum Incremental Reactivity*, o reactividad incremental máxima, propuesto por Carter (Carter, 2010), es un buen indicador para determinar el potencial de formación de ozono de cada COV. Para aplicar este método las condiciones en que ocurre la formación de ozono se han de encontrar bajo limitación por COV, según lo sugerido por varios estudios en la región de Shanghai (Cai *et al.*, 2010). Para condiciones

de limitación por NO<sub>x</sub> y para condiciones de igualdad de sensibilidades, existen otros indicadores, como son el MOIR y el EBIR, respectivamente. Los valores de MIR (i) se basan en el mecanismo químico SAPRC07 (Hutzell *et al.*, 2012; Shearer *et al.*, 2012), y el procedimiento de cálculo se encuentra detallado en variados estudios.

El OFP se define por la siguiente ecuación:

$$OFP(i) = VOC_i \times MIR(i) \quad /32/$$

Donde OFP (i) es definido como el potencial de formación de ozono debido al compuesto orgánico volátil i ( $VOC_i$ ) y MIR (i) es el coeficiente incremental de máxima reactividad del compuesto i.

Es necesario mencionar que la concentración propileno-equivalente sólo considera la reactividad frente al radical OH, y no tiene en cuenta las reacciones para la formación de ozono, a diferencia de la máxima reactividad incremental (MIR).

## 2.5 Régimen de producción de ozono

Una de las formas más sencillas de evaluar el régimen de formación de ozono es mediante una comparación entre las concentraciones de COV y NO<sub>x</sub>.

La EPA, gracias al enfoque de su modelo EKMA y partiendo de la base de que los máximos de ozono en horas de la tarde son dependientes de las concentraciones matutinas y de la relación de mezcla entre COV y NO<sub>x</sub>, ha sugerido que el estudio de la relación entre COV y NO<sub>x</sub> durante las mañanas es un buen punto de partida para evaluar la eficacia relativa en cuanto a la rentabilidad y eficiencia de las estrategias de control para el ozono y sus precursores (Duan *et al.*, 2008; So y Wang, 2004; Tang *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2009).

Una relación COV:NO<sub>x</sub> de 8:1 es citada a menudo como un punto decisivo para determinar los beneficios relativos del control de NO<sub>x</sub> versus COV. Sectores con bajos índices de COV/NO<sub>x</sub> (menores que 4:1) son señalados como áreas limitadas por COV, donde para la reducción de ozono resulta eficaz disminuir las concentraciones de COV, mientras que el control sobre los NO<sub>x</sub> podría dar lugar a aumentos de éste. Por otra parte, sectores con altos índices de COV/NO<sub>x</sub> (mayores que 15:1) son señalados como áreas limitadas por NO<sub>x</sub>, y los controles sobre los COV podrían ser ineficaces (Kang *et al.*, 2004; Martilli *et al.*, 2002; Neftel *et al.*, 2002).

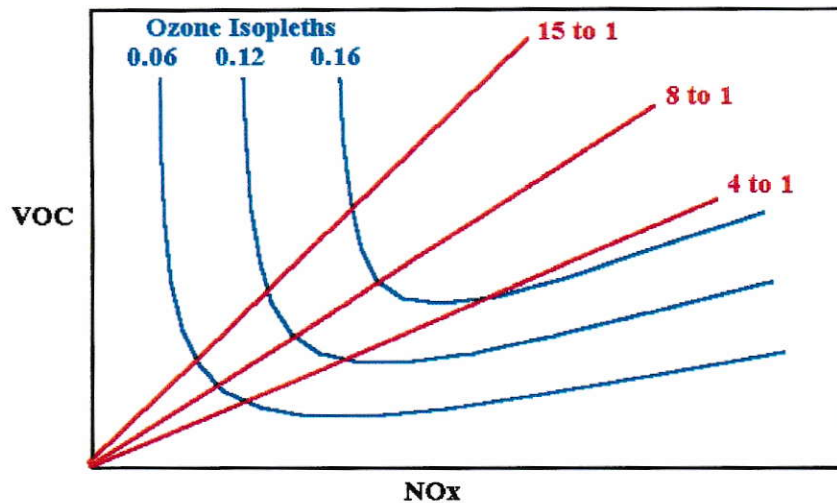


Figura 5: Gráfico que ejemplifica el estudio de la razón COV/NO<sub>x</sub> para la determinación del régimen de producción de ozono

Existen otros métodos cuantitativos que también posibilitan determinar el régimen de producción de ozono, sin embargo, requieren de un estudio más acabado en cuanto a la cantidad de COV analizados. (Cai *et al.*, 2010; Hsieh y Tsai, 2003; Kang *et al.*, 2004; Matsunaga *et al.*, 2010).

En este trabajo, para evaluar el régimen de producción de ozono con el objetivo de definir las limitaciones de sus precursores y determinar el mejor método de reducción de sus niveles, es que se aplicará el criterio COV/NO<sub>x</sub>.

## 2.6 Transporte y envejecimiento fotoquímico.

Los procesos fotoquímicos de transporte y de envejecimiento pueden ser examinados a través de razones o índices obtenidos entre pares de COV que presenten orígenes de emisión común, pero diferencias considerables en cuanto a su reactividad química.

En este estudio analizamos el índice entre una especie menos reactiva con otra de mayor reactividad, como son el etilbenceno y m,p\_xileno, con tiempos de vida media de 3 y 1 día, respectivamente (Choi *et al.*, 2011; Hoque *et al.*, 2008; Tang *et al.*, 2009) .

A fin de alcanzar estos objetivos, es que se realizará un estudio de correlaciones entre estas 2 especies para definir su posible origen común en cuanto a sus fuentes emisoras en cada localidad. Luego, y sólo si esto revela altas correlaciones, se continuará con el cálculo de los índices. Para este propósito se deben graficar los valores de concentración para estas especies, durante diferentes días y en los diferentes horarios de monitoreo, para posteriormente analizar los valores de las pendientes de las líneas de tendencia trazadas entre éstos.

Es así que mientras menor sea el valor de la pendiente, se tiene una menor actividad fotoquímica, y por tanto, las masas de aire serían “jóvenes” debido a que el tiempo transcurrido entre la emisión de los COV y sus posibles transformaciones fotoquímicas en la atmósfera ha sido corta, y por ende el origen de sus emisiones serían locales. Contrariamente, mientras mayor sea el valor de la pendiente, mayor actividad fotoquímica, es decir masas de aire envejecido, y un impacto de emisiones no locales (Choi *et al.*, 2011; Hoque *et al.*, 2008; Tang *et al.*, 2009).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos de las mediciones en terreno para los parámetros de calidad de aire y meteorológicos, se procederá a caracterizar las variables que afectan la formación de ozono durante un período comprendido entre el 16 y el 26 de marzo del año 2010 en cuatro sitios de muestreo correspondientes a la V Región de Valparaíso: Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA).

#### 3.1 Distribución espacial y temporal del $O_3$ y sus precursores: $NO_x$ y COV

En la Figura 6 se pueden observar las series de tiempo para la evolución de la concentración de ozono horaria. Es posible observar que las máximas concentraciones de  $O_3$  se encuentran en la localidad de LA, disminuyendo en QU, VA y VM. En ella es posible caracterizar también dos periodos de mayores concentraciones de ozono; el primero entre los días 17 y 21 y el segundo entre el 23 y 26 de marzo del 2010.

Producto de su naturaleza fotoquímica las máximas concentraciones de ozono se verifican durante las horas de mayor irradiación solar, es decir, entre las 12 y 18 hrs., como se puede observar en la Figura 7, donde se muestran los perfiles diarios promedios para los sitios en estudio, máximos que incluso dejan altas concentraciones de este contaminante hasta algunas horas de la madrugada, lo que se ve especialmente en la estación LA.

Se observan también diferencias en los valores máximos de concentración entre las diferentes estaciones, así, la concentración máxima de ozono en LA se encuentra en el orden de los 60 ppb, mientras que para el resto de los sitios se encuentra en el rango de 20 a 30 ppb.

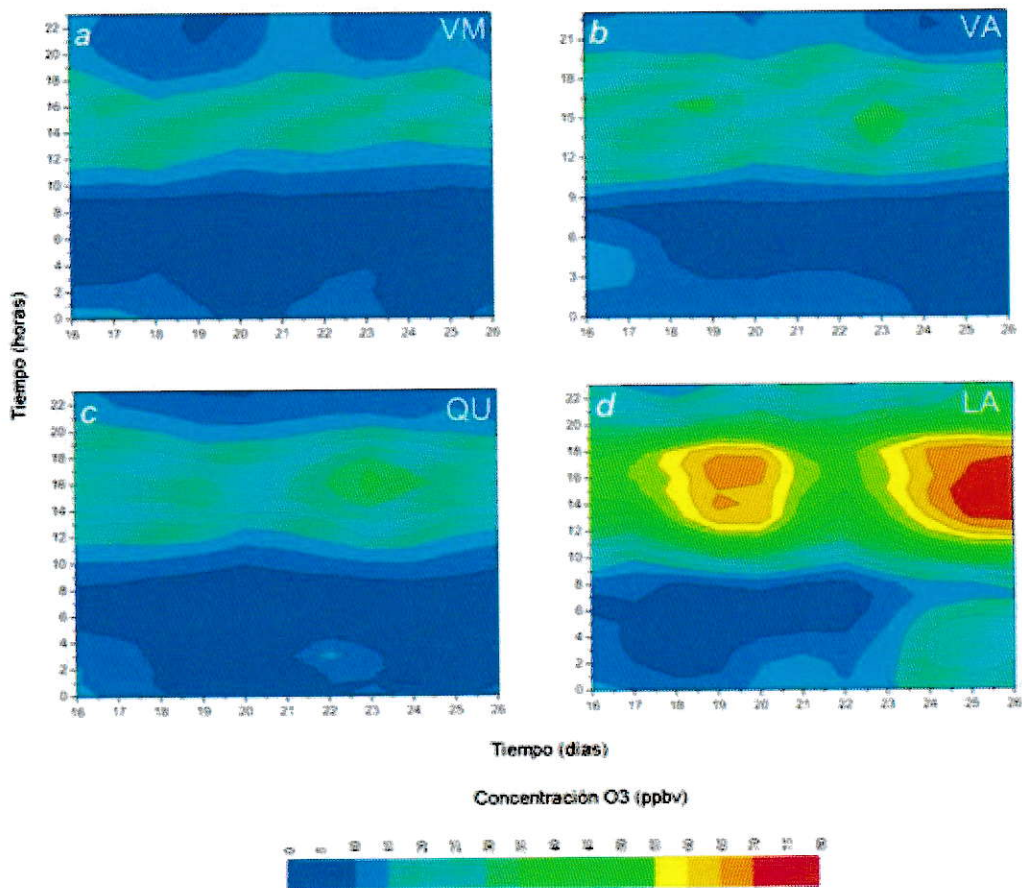


Figura 6: Isolíneas de concentración de O<sub>3</sub> (ppb) como series de tiempo para cada una de las estaciones de monitoreo.  
(a) Viña del Mar, (b) Villa Alemana, (c) Quillota, (d) Los Andes



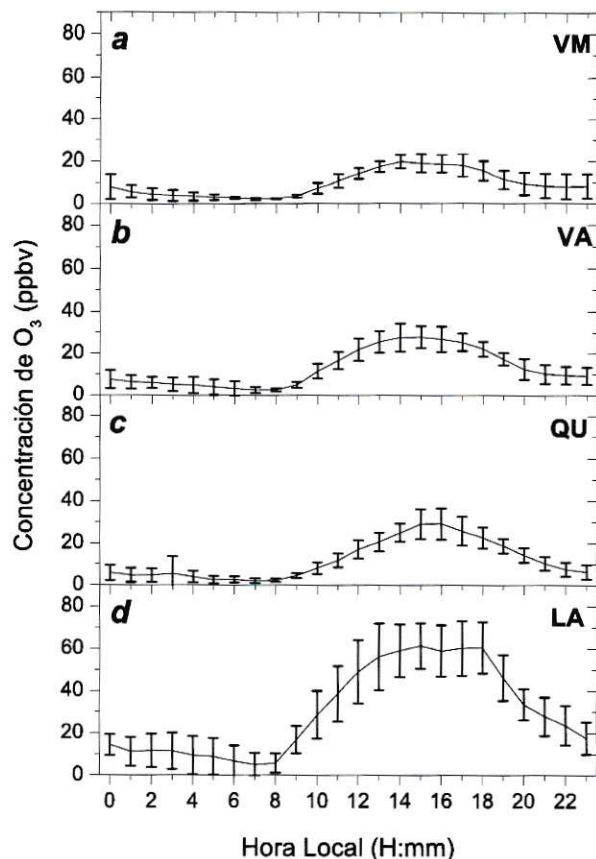


Figura 7: Perfiles diarios promedio para la concentración de  $O_3$  (ppbv) entre el 16 y el 26 de Marzo de 2010, para cada una de las estaciones monitoreadas. (a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA)

La distribución de las concentraciones separadas en día o período diurno (06:00 – 21:00 horas) y noche o período nocturno (22:00 – 05:00 horas) para cada uno de los sitios se presentan en la Figura 8 y Tabla 4, además del promedio diario (0:00 – 23:00). Aquí nuevamente queda de manifiesto la naturaleza fotoquímica del ozono, pues las concentraciones durante el día resultan ser mayores que las durante la noche. Es necesario mencionar que en ausencia de radiación solar (noche) ocurre la titulación del

ozono por parte del NO, formando NO<sub>2</sub>, lo cual explica las menores concentraciones durante este período.

Otro aspecto a resaltar es la mayor dispersión de las concentraciones de ozono en LA respecto de los otros sitios de muestreo. Lo que podría indicar que existen mayores variables que afectan la concentración de ozono como pueden ser el transporte regional y no sólo formación local de ozono a partir de sus precursores.

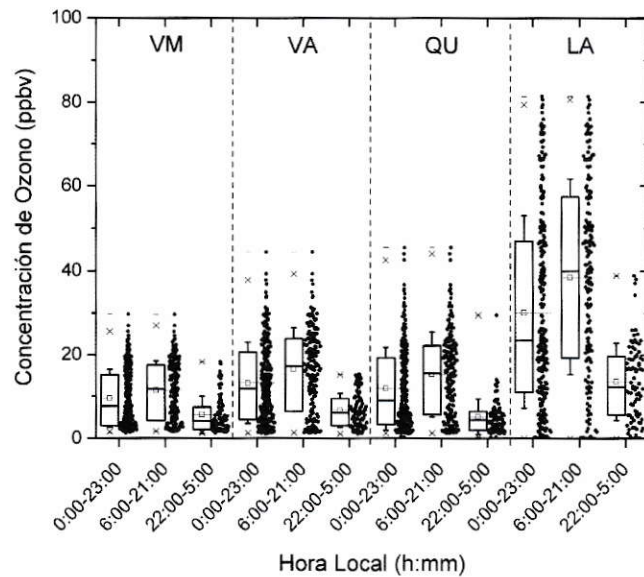


Figura 8: Gráfico de cajas para la concentración de O<sub>3</sub> (ppb) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Tabla 4: Concentración diarias y desviación estándar de O<sub>3</sub> (ppb) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Sitio	Prom. diario		Prom. diurno		Prom. nocturno	
	0:00-23:00 hrs		6:00-21:00 hrs		22:00-5:00 hrs	
<b>VM</b>	9,53	± 6,96	11,4	± 7,16	5,59	± 4,43
<b>VA</b>	13,2	± 9,75	16,4	± 10,1	6,64	± 4,09
<b>QU</b>	11,9	± 9,92	15,3	± 10,2	5,13	± 4,22
<b>LA</b>	30,1	± 22,9	38,5	± 23,2	13,6	± 9,25

Para el caso NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), precursores de la formación de ozono, se puede observar las series de tiempo para la evolución de su concentración horaria, Figura 9, donde las concentraciones máximas se presentan en VA y VM. Es posible notar 2 períodos de mayores concentraciones, entre el 16 y el 20, y entre el 22 y el 26 de marzo.

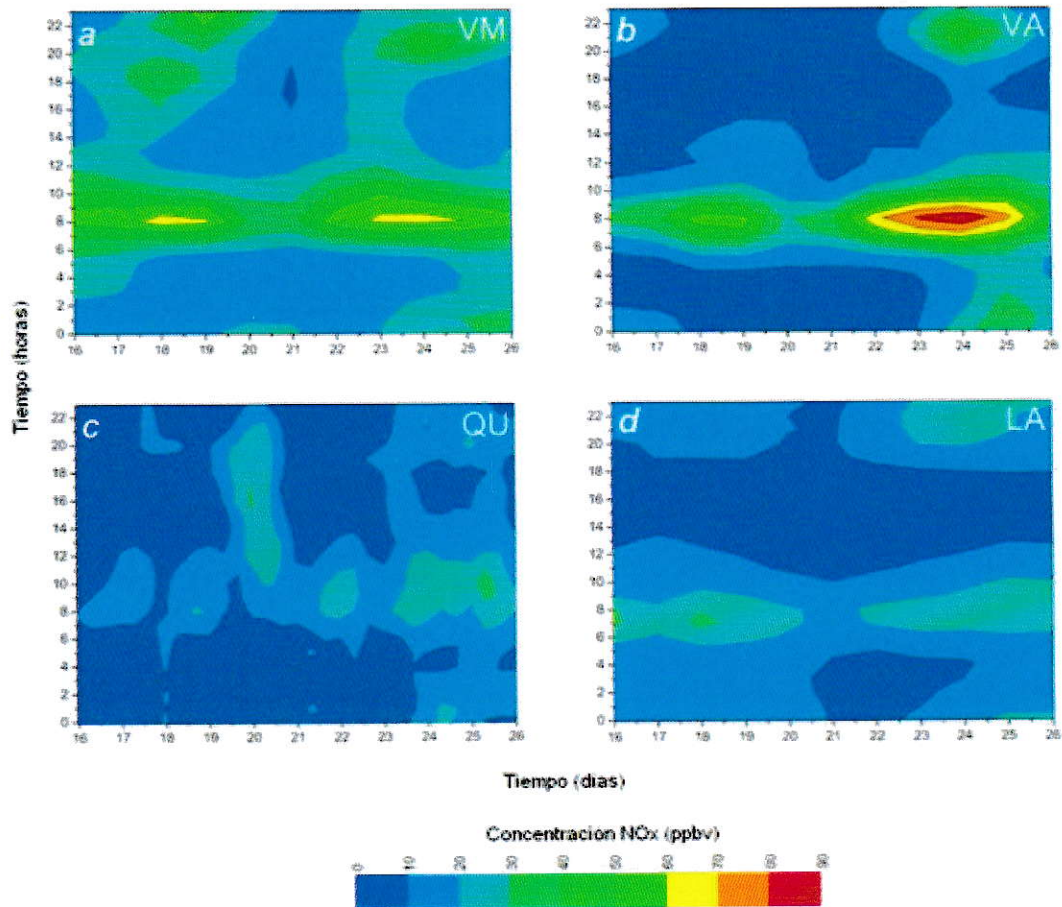


Figura 9: Isolíneas de concentración de NO<sub>x</sub> (ppb) para cada uno de los sitios de estudio.  
 (a) Viña del Mar, (b) Villa Alemana, (c) Quillota, (d) Los Andes

El patrón de emisiones diario esta dado, en general, por un incremento en las concentraciones en el transcurso de las primeras horas de la mañana de 6 a 10 hrs; las que pueden atribuirse a emisiones móviles (vehiculares) y luego otro de menor intensidad en la tarde de 18 a 22 hrs. Este patrón descrito se puede apreciar con mayor claridad en la Figura 10 donde en los sitios de VM y VA el peak es mucho más

acentuado en relación a QU y LA, alcanzando máximos del orden de los 60ppbv comparado con los 20 ppb.

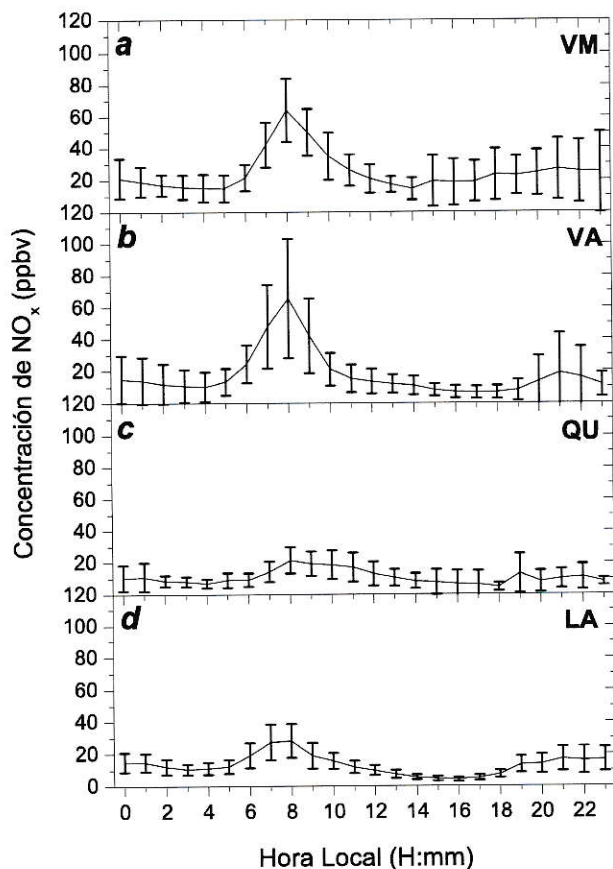


Figura 10: Perfiles diarios promedio para la concentración de NO<sub>x</sub> (ppb) entre el 16 y el 26 de Marzo de 2010, para cada una de las estaciones monitoreadas. (a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA)

La distribución de las concentraciones separadas en día o período diurno (06:00 – 21:00 horas) y noche o período nocturno (22:00 – 05:00 horas) para las concentraciones horarias de NO<sub>x</sub> presentan en la Figura 11 y Tabla 5, en general se observan mayores concentraciones durante el día respecto de la noche.

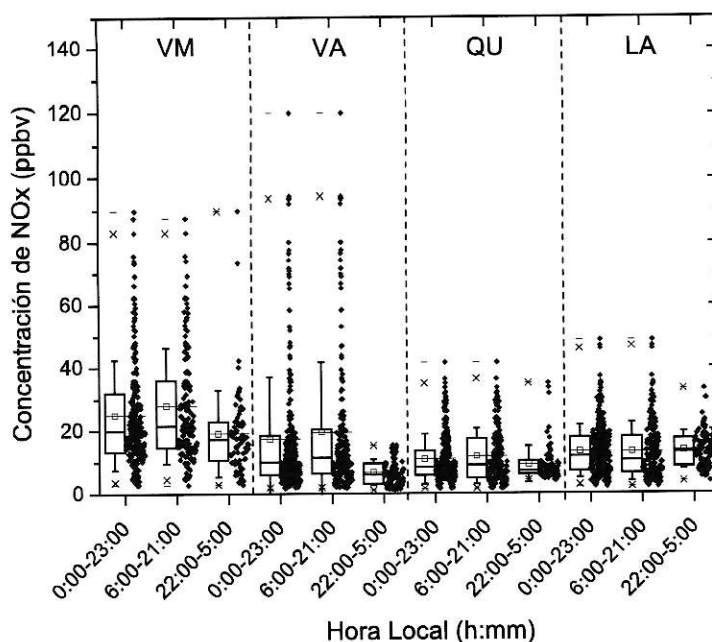


Figura 11: Gráfico de cajas para la concentración de  $\text{NO}_x$  (ppb) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno, para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Tabla 5: Concentración diarias y desviación estándar de  $\text{NO}_x$  (ppb) como promedio diario, promedio diurno y promedio nocturno para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Sitio	Prom. diario 0:00-23:00 hrs		Prom. diurno 6:00-21:00 hrs		Prom. nocturno 22:00-5:00 hrs	
VM	25,0	± 17,5	28,0	± 18,4	19,1	± 13,8
VA	17,3	± 19,7	19,5	± 22,2	6,64	± 4,09
QU	10,8	± 7,97	11,7	± 8,77	9,12	± 5,72
LA	13,23	± 8,33	13,1	± 9,32	13,5	± 5,93

La matriz de correlación entre las concentraciones horarias de  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_x$  para los diferentes sitios de muestreo se presenta en la Tabla 6. Como se observa, las

correlaciones entre  $O_3$  en los diferentes sitios varían entre los 0,89 a 0,91, siendo mayor en los sitios más cercanos, y menor en los más lejanos, indicando una fuerte relación entre la concentración de ozono en los diferentes sitios, mostrando además que el comportamiento del ozono en todos los sitios es muy similar, tal como lo indican las Figuras 6 y 7. En el caso de las correlaciones entre  $NO_x$  en los diferentes sitios, se tienen valores entre 0,41 y 0,65, los que indican un menor grado de concordancia de comportamiento entre sitios, los que se evidencia en las Figuras 9 y 10.

Por otra parte, las correlaciones entre  $O_3$  y  $NO_x$  resultan ser negativas, entre -0,60 y -0,03, pues las máximas concentraciones de ozono se verifican en las horas de la tarde mientras que las de  $NO_x$  se verifican en el transcurso de la mañana.

Tabla 6: Matriz de correlación entre  $O_3$  y  $NO_x$  para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

		$O_3$			
		VM	VA	QU	LA
$O_3$	VM	1,00			
	VA	0,81	1,00		
	QU	0,80	0,89	1,00	
	LA	0,71	0,76	0,79	1,00
		$NO_x$			
$NO_x$	VM	1,00			
	VA	0,65	1,00		
	QU	0,47	0,49	1,00	
	LA	0,52	0,65	0,41	1,00
		$O_3$			
$NO_x$	VM	-0,44	-0,19	-0,18	-0,17
	VA	-0,39	-0,45	-0,36	-0,25
	QU	-0,21	-0,22	-0,17	-0,03
	LA	-0,57	-0,60	-0,54	-0,50

En las Figuras 12 y 13 se presentan los resultados del análisis de las concentraciones promedio para  $O_3$  y  $NO_x$  en función del día de la semana.

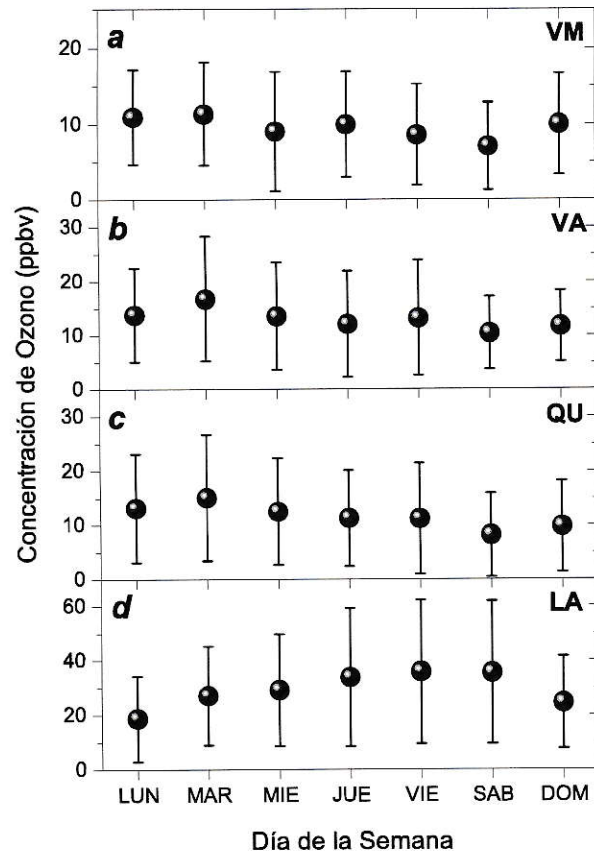


Figura 12: Perfil semanal de concentración de  $O_3$  (ppb) para cada uno de los sitios de estudio.

(a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA)



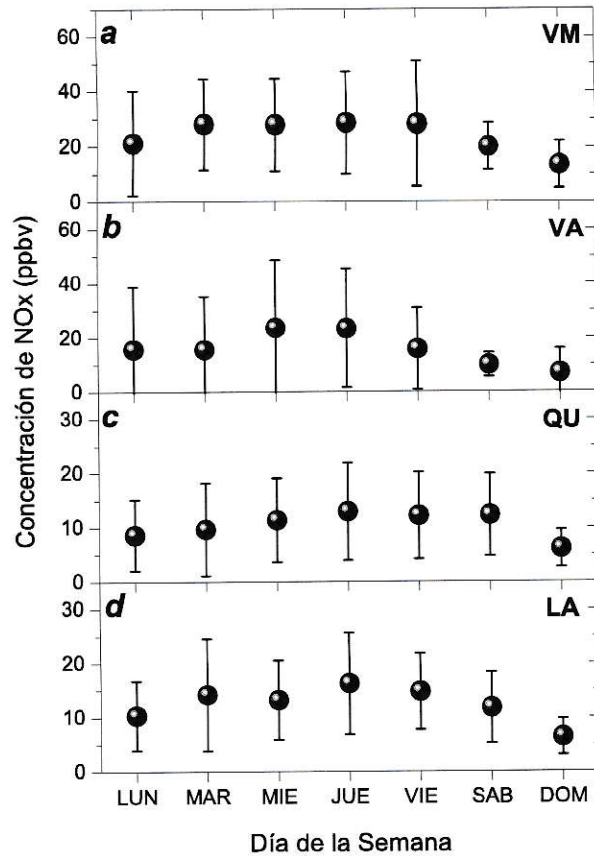


Figura 13: Perfil semanal de concentración de NO<sub>x</sub> (ppb) para cada uno de los sitios de estudio.

(a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA)

Para establecer si existen diferencias significativas entre las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> entre los sitios de muestreo y los días de la semana se realizó un análisis de varianza (ANOVA), ver Tabla 7. Este análisis indica que tanto para O<sub>3</sub> como para NO<sub>x</sub> sólo existen diferencias significativas entre las concentraciones para ambos contaminantes entre los diferentes sitios de muestreo y que no existen diferencias estadísticamente significativas con respecto de los días de la semana.

Tabla 7: Tabla resumen de análisis de varianza o ANOVA realizado entre sitios y días de monitoreo

Parámetro	Fuente	F (F <sub>Crítico</sub> )	P
O <sub>3</sub>	Entre sitios	64,4(3,29)	0,00
	Entre días	0,760(2,90)	2,90
NO <sub>x</sub>	Entre sitios	64,4(3,287)	0,00
	Entre días	0,760(2,90)	0,59

La relación para los niveles de concentración de COV totales (TCOV) se tienen en las Figuras 14, 15 y Tabla 8. En la Figura 14 se comparan gráficamente los niveles de los principales precursores de la contaminación fotoquímica como son los NO<sub>x</sub> y COV con la concentración de O<sub>3</sub> en cada una de las localidades estudiadas. Aquí es posible apreciar que la concentración de TCOV presenta variabilidad respecto del día y sitio. Para este estudio se realizaron muestreos simultáneos en los diferentes sitios, a excepción de QU donde se realizó un muestreo parcial, pues los COV sólo fueron determinados los días 24 y 25 de marzo. La variabilidad de las concentraciones de TCOV, como se aprecia en la Figura 15 y Tabla 7, va desde 1,44±5,24 ppb hasta 3,25±3,09 ppb las que se observan en QU y VA, respectivamente. En general se observa una mayor dispersión de las concentraciones TCOV medidas en las localidades de VM y VA respecto de las de QU y LA.

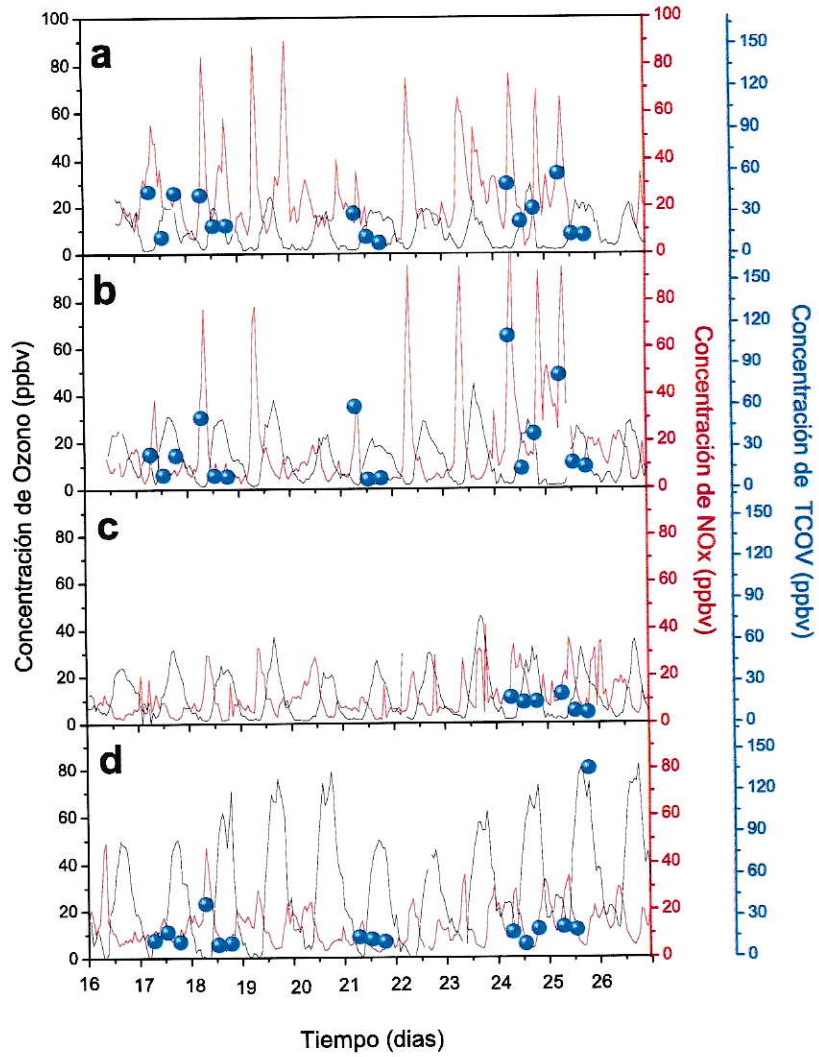


Figura 14: Gráfico serie de tiempo para los parámetros de O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> y TCOV (ppb) para cada uno de los sitios de estudio. (a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA).  
 — O<sub>3</sub>, — NO<sub>x</sub>, • TCOV

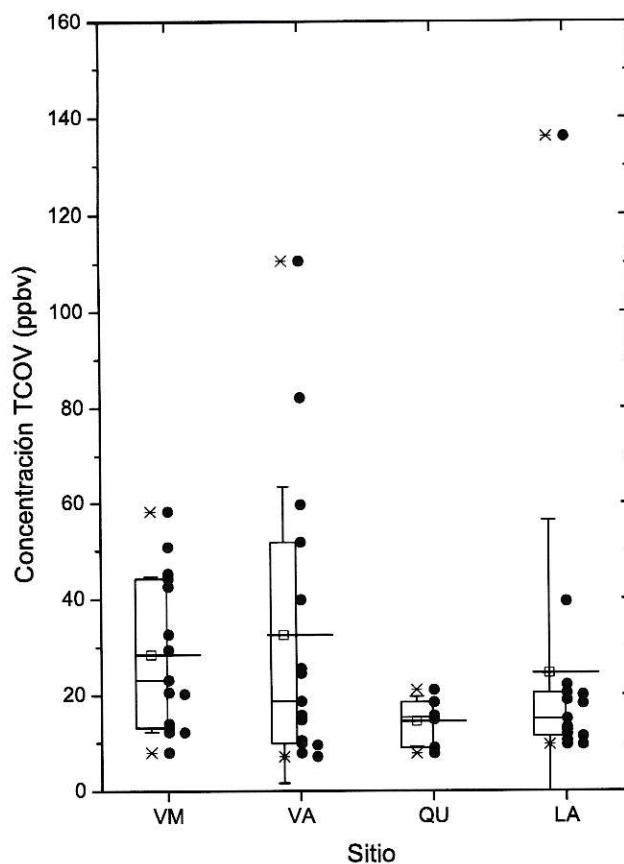


Figura 15: Gráfico de cajas para la concentración de TCOV (ppb) para cada uno de los sitios de estudio Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Tabla 8: Concentración promedio, desviación estándar, número de mediciones, valores máximos y mínimos de concentración de TCOV para cada uno de los sitios de estudio.

Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Sitio	N total	Promedio $\pm$ SD	Min	Max
VM	15	28,5 $\pm$ 16,2	7,98	58.20
VA	15	32,5 $\pm$ 30,9	7,13	110.5
QU	6	14,4 $\pm$ 52,4	7,72	21.06
LA	15	24,6 $\pm$ 31,8	9,56	136.1

La Tabla 9 presenta la matriz de correlación para las concentraciones de TCOV y los diferentes sitios. Como se observa, las localidades de VM, VA y QU resultan tener índices de correlación positivos y con valores entre 0,59 y 0,94, mientras que para el caso de LA los coeficientes de correlación con las otras localidades son negativos y varían entre -0,33 y -0,04. Esto resulta ser indicativo de que las emisiones de TCOV en LA en mayor medida no siguen el mismo patrón que en las otras localidades (VM, VA y QU) y su origen podría estar en el transporte regional.

Tabla 9: Matriz de correlación entre concentraciones de TCOV entre cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

<b>Sitio</b>	<b>VM</b>	<b>VA</b>	<b>QU</b>	<b>LA</b>
<b>VM</b>	1,00			
<b>VA</b>	0,78	1,00		
<b>QU</b>	0,94	0,59	1,00	
<b>LA</b>	-0,17	-0,04	-0,33	1,00

### 3.2 Concentración de compuestos orgánicos volátiles totales por familias químicas.

Dada la amplia variedad de naturaleza química entre los COV medidos es que agruparlos por familias químicas de compuestos resulta muy conveniente. Los grupos correspondientes a cada una de las familias a trabajar son 7, ver Tabla 10: (1) alquinos, (2) alquenos, (3) n\_alcanos, (4) alcanos cíclicos y ramificados, (5) biogénicos, (6) BTX, y finalmente, (7) aromáticos.

Tabla 10: Agrupación por familias químicas de COV especiados, por abreviatura

<b>Alquinos (ALI)</b>				<b>n-alcanos (nAL)</b>				
acetyl				ethane	lpropa	lbutan	lnpent	
<b>Alquenos (ALE)</b>				n_hex	n_hept	n_oct	n_non	
ethene	lprope	lbud13	lbut1e	n_dec	n_unde			
lc2but	ibute	lt2but	lbud12	<b>Alcanos cíclicos y ramificados (c&amp;rAL)</b>				
pente1	b1e2m	t2pene	c2pene	libuta	lipent	bu22dm	cpenta	
b2e2m	cpente	p1e2me	t2hexe	bu23dm	pena2m	pena3m	mcpyna	
c2hexe	hxd13	cyhexe	hep1e	pen24m	hexa2m	pen23m	hexa3m	
p2e23m				cpa13m	pa224m	mecyhx	pa234m	
<b>Biogénicos (BIO)</b>				hep2me	hep4me	hepp3me		
ipren	a_pine			<b>Aromáticos (ARO)</b>				
<b>Benceno, Toluenos y Xilenos (BTX)</b>				etbz	styr	iprbz	n_prbz	
benze	tolue	mp_xyl	o_xyl	m_etol	p_etol	bz135m	o_etol	
				bz124m	bz123m	indan	detbz13	
				detbz14	n_bubz			

\* Para nomenclatura de compuestos, ver Anexo.

La Figura 16 muestra la concentración de COV total y por familia para cada uno de los horarios y días muestreados. Aquí se puede apreciar claramente la diferencia entre las concentraciones de cada sitio y la heterogénea contribución de cada familia al total de COV.

Por lo general, las concentraciones correspondientes al horario de la mañana son mayores que los de la tarde y la noche, aun cuando se presentan excepciones como en LA en el horario de la noche del último día de muestreo. En el horario de la mañana, VA presenta los mayores niveles de la zona.

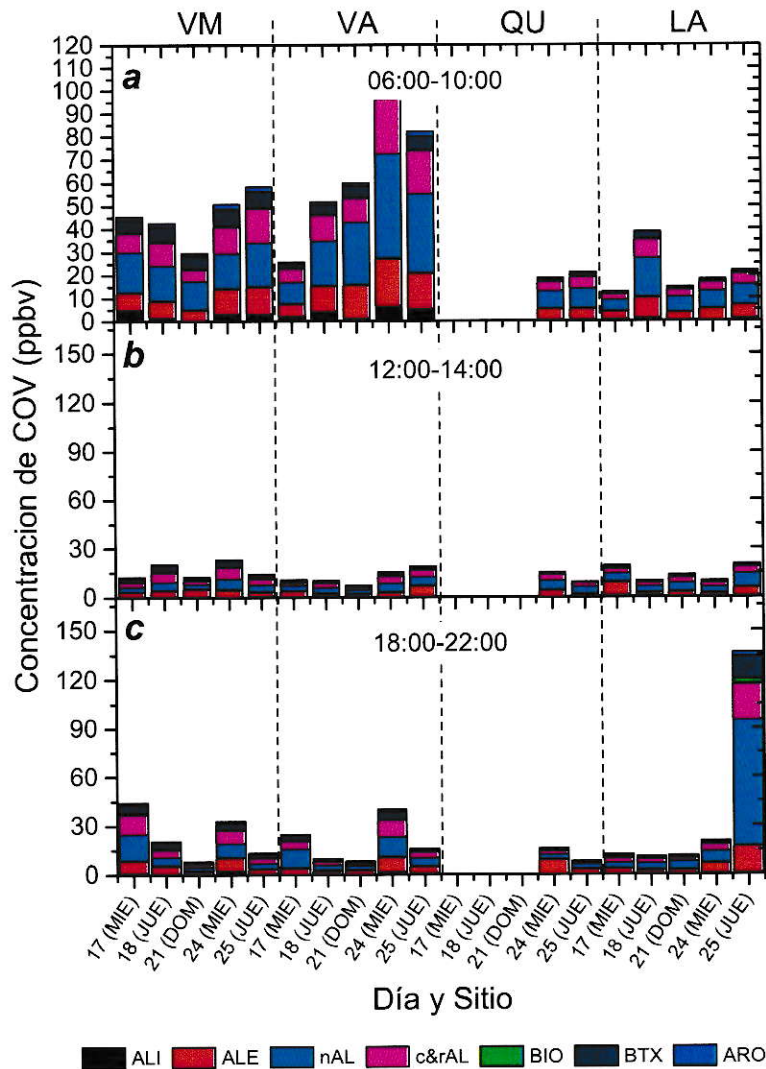


Figura 16: Gráficos de concentración por familias de COV para cada uno de los días, horarios y sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA). Mañana: 06:00 – 10:00, Tarde: 12:00 – 16:00, Noche: 18:00 – 22:00

En la Tabla 11, se presentan los aportes porcentuales de cada familia de concentraciones promedio de COV en los días de muestreo. Se puede apreciar que la contribución relativa de los n-alcanos (nAL) es mayor con alrededor de un 37%, le siguen los Alquenos (ALE) y alcanos cíclicos y ramificados (r&cAL) con una contribución del 23%, luego están los BTX con una contribución de alrededor del 10% y finalmente con contribuciones menores al 5% los alquinos (ALI), compuestos aromáticos (ARO) y biogénicos (BIO).



Tabla 11: Concentraciones promedio y desviación estándar porcentual de contribución por familia al total de COV.  
Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA).  
Mañana: 06:00 – 10:00, Tarde: 12:00 – 16:00, Noche: 18:00 – 22:00

Hora	Familia de COV						
	ALI ± SD	ALE ± SD	nAL ± SD	c&rAL ± SD	BIO ± SD	BTX ± SD	ARO ± SD
<b>VM</b>							
06:00-10:00	5,6 ± 3,6	18,0 ± 2,7	36,1 ± 4,8	21,6 ± 3,5	0,4 ± 0,1	14,7 ± 3,1	3,7 ± 0,4
12:00-16:00	3,2 ± 1,4	23,3 ± 7,9	26,4 ± 3,1	25,8 ± 4,6	1,5 ± 1,8	16,3 ± 4,0	3,5 ± 0,7
18:00-22:00	4,8 ± 2,0	22,0 ± 3,5	28,7 ± 4,6	25,0 ± 1,8	1,1 ± 0,8	14,8 ± 3,9	3,6 ± 0,7
<b>VA</b>							
06:00-10:00	6,4 ± 2,5	20,7 ± 2,1	40,6 ± 3,5	21,7 ± 2,4	0,4 ± 0,2	7,9 ± 0,4	2,5 ± 0,4
12:00-16:00	3,1 ± 1,3	24,9 ± 7,6	34,1 ± 4,1	24,4 ± 3,7	2,2 ± 1,0	8,8 ± 1,5	2,6 ± 0,6
18:00-22:00	4,4 ± 2,2	22,3 ± 5,8	36,3 ± 6,9	22,7 ± 2,5	1,2 ± 0,7	10,1 ± 2,2	3,0 ± 0,6
<b>QU</b>							
06:00-10:00	4,3 ± 1,9	24,4 ± 1,9	41,0 ± 0,5	21,9 ± 2,0	0,4 ± 0,1	6,7 ± 0,4	1,2 ± 1,0
12:00-16:00	3,9 ± 3,0	27,7 ± 12,4	37,9 ± 10,4	22,4 ± 5,2	1,1 ± 0,9	5,7 ± 1,0	1,2 ± 0,2
18:00-22:00	3,9 ± 1,6	38,1 ± 15,9	29,9 ± 8,3	17,3 ± 4,3	1,6 ± 1,5	7,4 ± 3,1	1,9 ± 1,0
<b>LA</b>							
06:00-10:00	3,5 ± 1,5	24,6 ± 2,8	43,4 ± 1,7	21,0 ± 0,3	0,7 ± 0,5	6,9 ± 0,9	0,0 ± 0,0
12:00-16:00	5,3 ± 2,7	20,1 ± 2,8	41,0 ± 0,6	23,1 ± 1,9	1,5 ± 0,6	7,4 ± 0,9	1,5 ± 0,3
18:00-22:00	2,8 ± 1,5	19,9 ± 6,7	44,1 ± 9,4	20,4 ± 3,2	1,8 ± 0,5	8,9 ± 0,8	2,0 ± 0,4

La Tabla 12, presenta los valores promedio y la desviación estándar de los COV agrupados por familia para los días de la semana y fin de semana. De un análisis de varianza (ANOVA) se deduce que existen diferencias significativas entre familias de COV ( $F_{\text{calculado}} = 84 > 3 = F_{\text{crítico}}$ ) y entre los días muestreados ( $F_{\text{calculado}} = 11 > 4 = F_{\text{crítico}}$ ).

Tabla 12: Concentración promedio y desviación estándar por familia, según día de la semana.  
Miércoles: 17 y 24 de marzo; Jueves: 18 y 25 de marzo; Domingo: 21 de marzo

<b>Familia de COV</b>	<b>Miércoles</b>		<b>Jueves</b>		<b>Domingo</b>	
<b>ALI</b>	1,50	± 1,76	1,2	± 1,4	0,4	± 0,3
<b>ALE</b>	6,30	± 4,30	5,2	± 3,8	4,1	± 3,9
<b>nAL</b>	10,2	± 9,61	9,1	± 8,0	7,4	± 8,0
<b>c&amp;rAL</b>	6,59	± 5,66	5,7	± 4,6	3,5	± 2,7
<b>BIO</b>	0,21	± 0,21	0,1	± 0,0	0,2	± 0,1
<b>BTX</b>	2,95	± 2,39	2,5	± 2,0	1,8	± 1,9
<b>ARO</b>	0,91	± 0,83	0,6	± 0,6	0,4	± 0,4

Resulta de interés este análisis de los COV por familias químicas, toda vez que en general la reactividad química resulta ser similar y finalmente sus aportes pueden ser significativos; es por esto que este análisis será realizado más adelante de forma cualitativa a partir de la estimación del índice de propileno-equivalente y de potencial de formación de ozono de cada COV, para con ello establecer una relación entre su concentración ambiental y su reactividad química respecto del radical OH y a su capacidad de formar ozono.

### 3.3 Descripción de las variables meteorológicas

El gráfico correspondiente a las series de tiempo y perfil diario de Temperatura y Humedad Relativa, Figuras 17 y 18, y los valores promedios, máximos y mínimos se presentan en la Tabla 13.

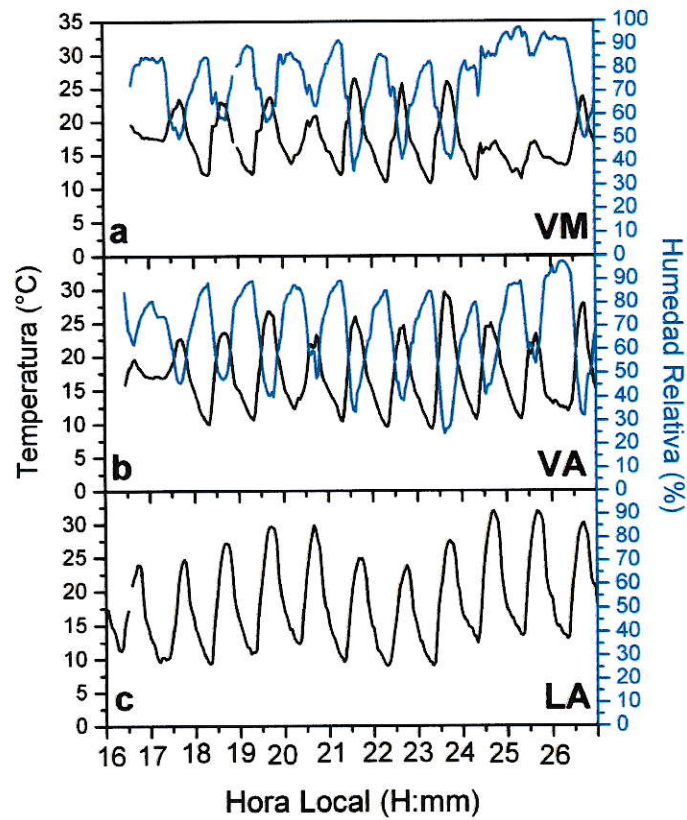


Figura 17: Gráfico serie tiempo para los parámetros de Temperatura (°C) y Humedad Relativa (%) para los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA) y Los Andes (LA);  
\_\_\_\_ T, \_\_\_\_ HR

Se observa que la temperatura máxima aumenta de costa a cordillera, como también lo hace la amplitud térmica; confirmando la capacidad termorreguladora del océano. El comportamiento de la temperatura responde a un patrón cíclico, con mínimas entre las 6:00-8:00 hrs, y máximos en la tarde, entre las 14:00-18:00 hrs. Se observa una mayor temperatura promedio en LA respecto de los otros sitios.

En cuanto a la humedad relativa, también responde a un patrón cíclico, con mínimos al momento de la máxima de temperatura, y con máximos cuando la temperatura es mínima (relación inversa).

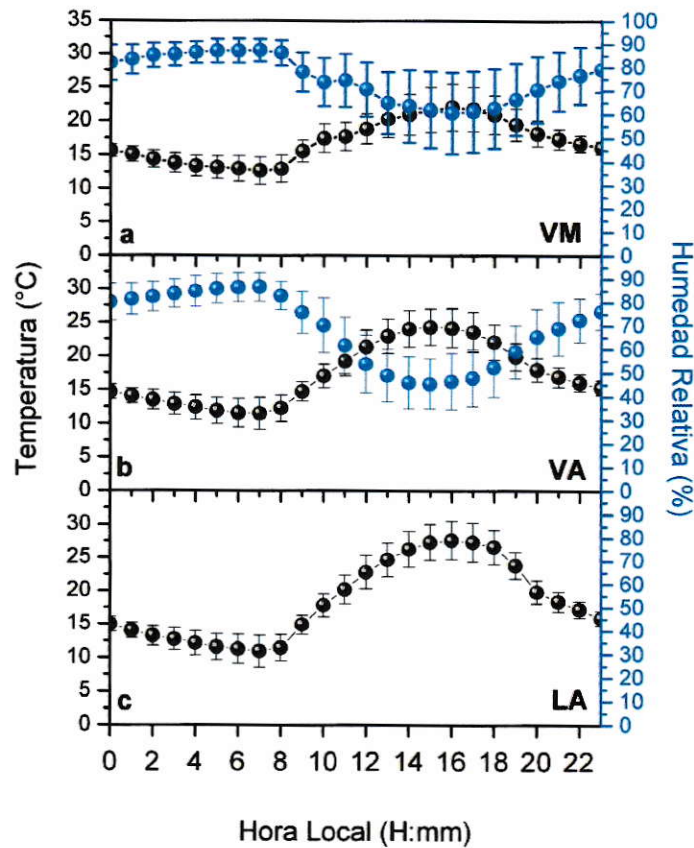


Figura 18: Perfil diario para los parámetros de Temperatura (°C) y Humedad Relativa (%) para los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA) y Los Andes (LA);  
 — T, — HR

Tabla 13: Valores promedio, desviación estándar y valores máximos y mínimos durante el periodo de estudio para las variables meteorológicas de Temperatura (°C) y Humedad Relativa (%).  
Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Sitio	Variable	Promedio	±	SD	Min	Max
VM	Temperatura (°C)	17,4	±	4,8	9,3	29,6
	Humedad Relativa (%)	68	±	17	24	97
VA	Temperatura (°C)	17,1	±	3,7	10,7	26,4
	Humedad Relativa (%)	75	±	15	36	97
QU	Velocidad del viento	1,5	±	1,3	0,2	5,8
LA	Temperatura (°C)	18,4	±	6,4	9,0	32,0

Los coeficientes de correlación de la temperatura y humedad relativa entre los sitios, Tabla 14, muestran que para la temperatura se presentan coeficientes de 0,89 entre VM vs. VA y disminuye a 0,66 entre VM vs LA, lo que es indicativo de la ubicación de los sitios con influencia costera (VM y VA) y rural cordillerana como LA. Por otra parte, para la relación entre temperatura y humedad en todos los sitios se observa un coeficiente de correlación negativo.

Tabla 14: Matriz de correlación entre Temperatura y Humedad Relativa para cada uno de los sitios de estudio

		T			
		VM	VA	QU	LA
T	VM	1,00			
	VA	0,89	1,00		
	QU	-	-	1,00	
	LA	0,66	0,86	-	1,00
HR	VM	-0,87	-0,69	-	-0,45
	VA	-0,85	-0,93	-	-0,75
	QU	-	-	-	-
	LA	-	-	-	-

El análisis de la velocidad del viento, en sus formatos de serie de tiempo (Figura 19) y perfil diario (Figura 20) muestran que las velocidades siguen un patrón cíclico con máximos durante la tarde, alcanzando su mayor desarrollo entre las 13:00 y las 18:00 horas. Las mayores velocidades se alcanzan en Villa Alemana, mientras que las mínimas corresponden a Viña del Mar, ver Tabla 15.

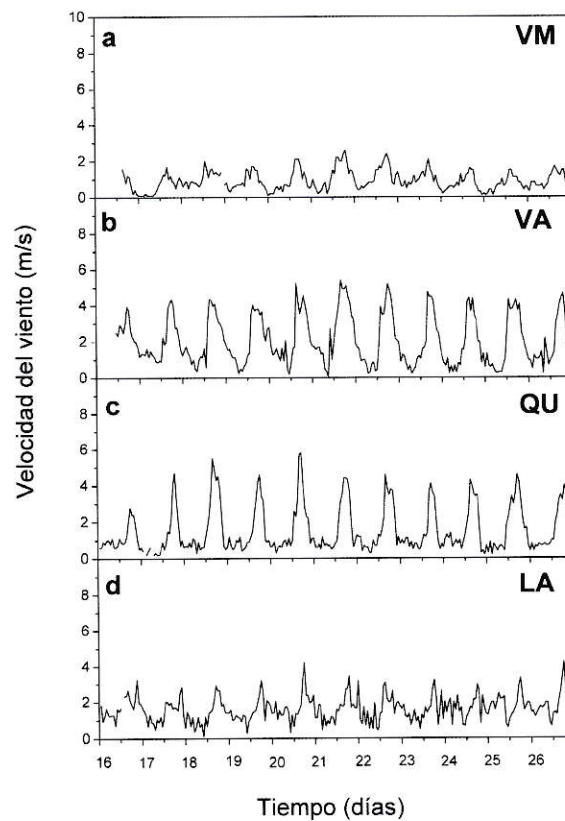


Figura 19: Gráficos de serie de tiempo para velocidad del viento (m/s) para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

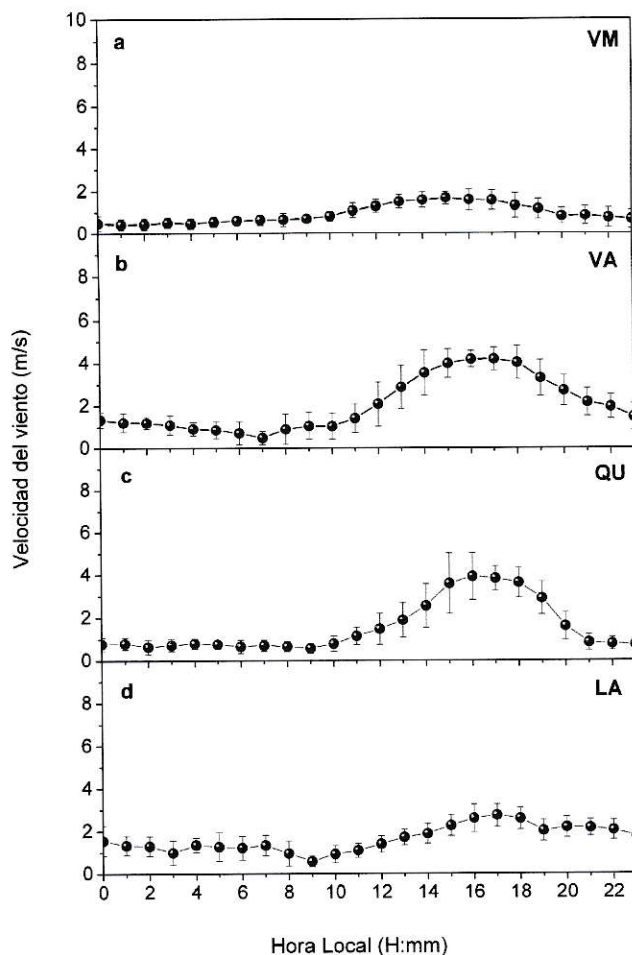


Figura 20: Perfil diario de velocidad del viento (m/s) para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA)

Tabla 15: Valores promedio, desviación estándar y valores máximos y mínimos durante el periodo de estudio para las variables meteorológicas de velocidad del viento en (m/s) para cada uno de los sitios de estudio. Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA), Quillota (QU) y Los Andes (LA).

Sitio	Promedio $\pm$ SD	Min	Max
VM	0,9 $\pm$ 0,5	0,1	2,6
VA	2,1 $\pm$ 1,4	0,06	5,4
QU	1,5 $\pm$ 1,3	0,2	5,8
LA	1,6 $\pm$ 0,7	0,12	4,3

Con respecto a la dirección de los vientos (Figura 21), tenemos que la estación de Viña del Mar no presenta una componente direccional predominante, contrario al resto de las estaciones del estudio. En Villa Alemana podemos ver una serie de direcciones predominantes, desde WNW hasta SW, pero con una notoria predominancia hacia el oriente; El caso de Quillota es aún más claro, pues aquí en viento es mayoritariamente SW y de gran magnitud; y por último, en Los Andes, encontramos una alta predominancia de vientos NE, pero con una muy baja magnitud, mientras que se observa un mínimo de vientos W, pero con una mayor magnitud.

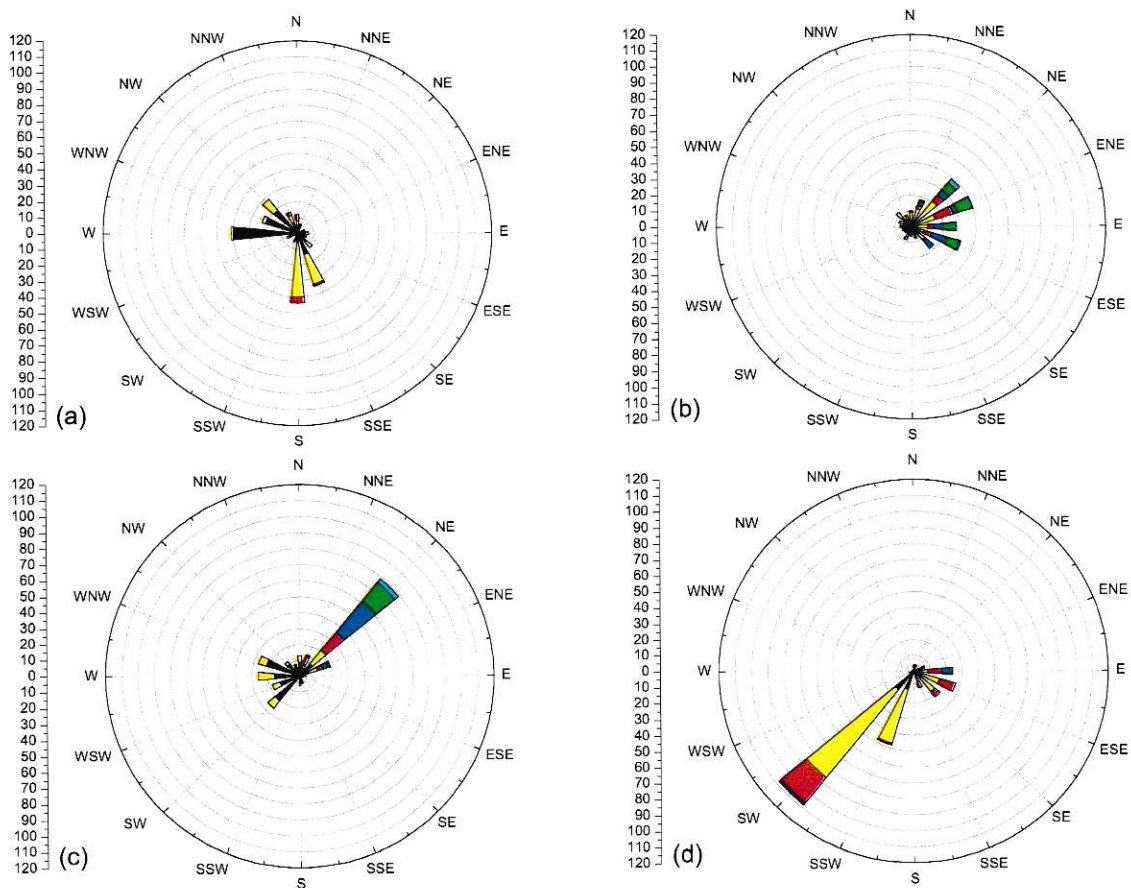


Figura 21: Rosas de vientos para cada uno de los sitios de estudio.  
 (a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA).  
 ■ 0-1, ■ 1-2, ■ 2-3, ■ 3,4, ■ 4-5, ■ 5-6, ■ > 6



### 3.4 Variables meteorológicas y contaminantes atmosféricos

Para cuantificar las relaciones observadas entre las concentraciones de  $O_3$  y  $NO_x$  en función de las variables meteorológicas, se correlacionaron las concentraciones horarias de todo el periodo de muestreo con las variables de temperatura y humedad relativa.

En el análisis de correlación entre  $O_3$  y los parámetros de T y HR, se pudo apreciar una correlación positiva con la temperatura, presentando valores que variaron desde los 0,63 para VM, 0,90 para VA y hasta 0,96 en LA. Este comportamiento está relacionado a la naturaleza fotoquímica del ozono, pues la temperatura está relacionada a la intensidad de radiación, así, a una mayor temperatura le corresponde una mayor intensidad y por ende una mayor concentración de ozono.

Para el caso de la humedad relativa, esta relación, aunque inversa, es consistente con la relación inversa que siguen la T y la HR. Así, mientras las máximas de HR se presentan durante horas de la noche, la concentración de ozono es menor comparativamente a la presentada durante el día. Los coeficientes de correlación mostraron variaciones entre -0,48 para VM y -0,86 para VA.

Para los resultados de las correlaciones entre el NO<sub>x</sub> y la temperatura, se observaron correlaciones negativas menores que 0 y mayores que -0,5 (-0,15; -0,37; y -0,45 para VM, VA y LA respectivamente). Este comportamiento se puede explicar al analizar el comportamiento de las concentraciones de NO<sub>x</sub>, las que son mayores en el transcurso de la mañana y luego en la tarde-noche, no correspondiendo con el máximo de temperatura. En el caso de la humedad relativa ocurre algo similar, solo que se observan correlaciones positivas mayores que 0 y menores que 0,31 (0,13 y 0,31 para VM y VA respectivamente).

La dirección y velocidad del viento y su relación con la concentración de ozono se puede apreciar en la Figura 22, que muestra la concentración de ozono en una rosa de vientos para cada uno de los sitios en estudio. De esta figura se podría deducir que existe transporte de ozono desde otras zonas con respecto del sitio de muestreo si se observa que a bajas velocidades de viento las concentraciones de ozono son bajas también, mientras que a mayores velocidades del viento la concentración de ozono se ve incrementada.

Del análisis de la dirección del viento, se puede apreciar que para VM el transporte ocurre en mayor medida desde el NW, presentando una segunda componente importante proveniente del SW; para VA el transporte ocurriría desde NOW y SW; mientras que para QU es del SW y, finalmente, en LA es del W. Patrones coincidentes con el comportamiento de los vientos en la región.

Este resultado permite vincular el transporte de ozono en LA desde la localidad de VA; y muy posiblemente de VM, aun cuando las componentes encontradas a esta última

localidad pueden estar influenciadas por componentes costeras y encajonamiento por la geografía de la ciudad en donde cae muy abruptamente al mar.

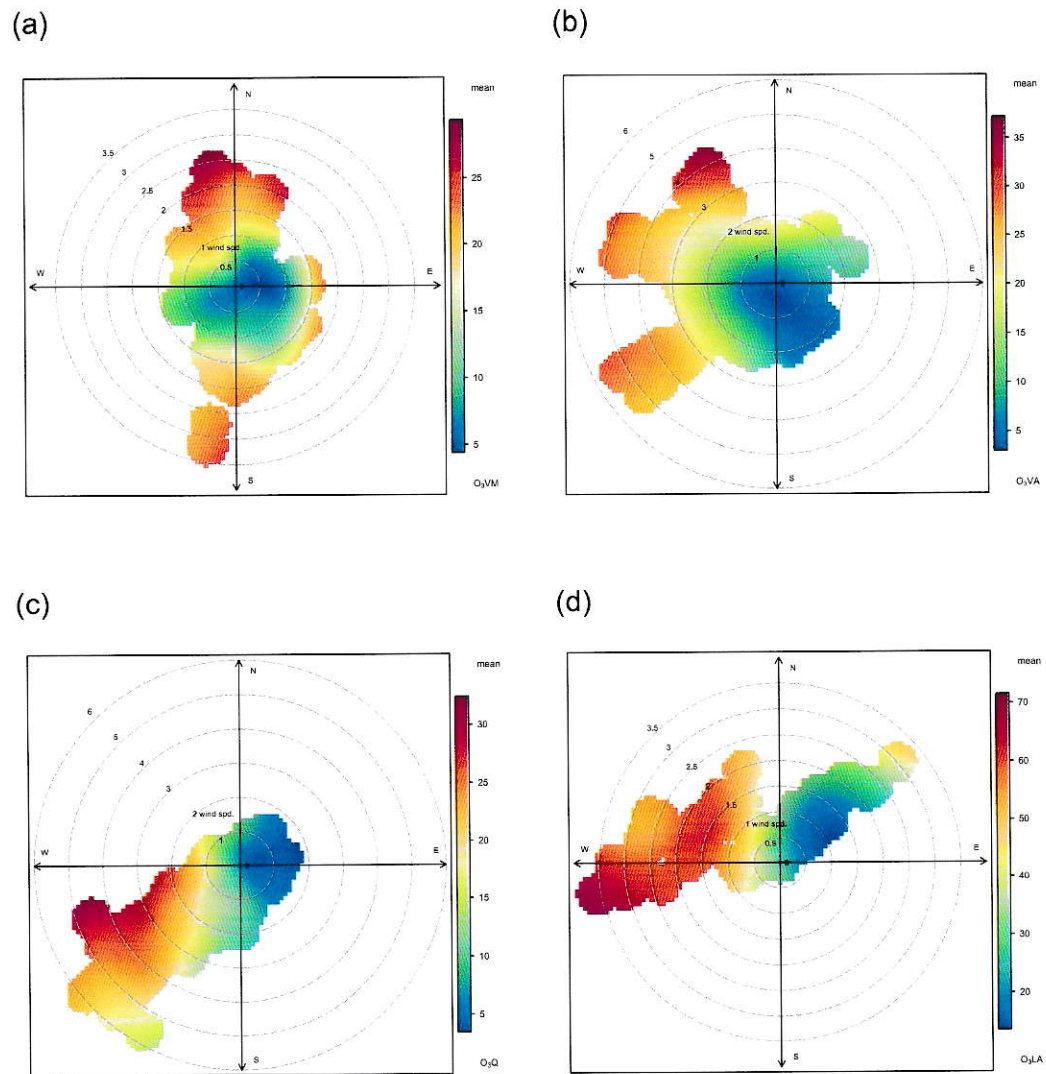


Figura 22: Concentración de ozono en función de velocidad y dirección del viento para cada uno de los sitios de estudio.  
(a) Viña del Mar (VM), (b) Villa Alemana (VA), (c) Quillota (QU) y (d) Los Andes (LA)

### 3.5 Producción de O<sub>3</sub> por COV y relación entre sus precursores

Para analizar la concentración de los COV considerando su reactividad, estimaremos la participación de cada uno de ellos en la formación de los productos de las reacciones en que ellos se involucren. Específicamente calcularemos la concentración de propileno-equivalente según la ecuación /1/, además, se evaluará el OFP para cada uno de los COV, según la ecuación /2/.

Tabla 16: Valor de  $k_{OH}$  ( $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) y MIR (g O<sub>3</sub> / g COV) para cada uno de los 71 COV especiados en el estudio

Nº	COV	$k_{OH}$ ( $\times 10^{-12}$ )	MIR	Nº	COV	$k_{OH}$ ( $\times 10^{-12}$ )	MIR	Nº	COV	$k_{OH}$ ( $\times 10^{-12}$ )	MIR
1	acetyl	0,76	0,93	25	bu23dm	5,79	0,91	49	hep4me	8,59	1,16
2	ethene	8,15	8,76	26	pena2m	5,2	1,41	50	hepp3me	8,59	1,15
3	ethane	0,25	0,26	27	pena3m	5,2	1,7	51	n_oct	8,16	0,82
4	lprope	26	11,37	28	p1e2me	63	5,12	52	etbz	7	2,93
5	lpropa	1,11	0,46	29	n_hex	5,25	1,15	53	mp_xyl	18,7	7,61
6	lbud13	65,9	12,21	30	t2hexe	66	8,37	54	styr	58	1,65
7	lbut1e	31,1	9,42	31	c2hexe	66	8,06	55	o_xyl	13,6	7,44
8	lc2but	55,8	13,89	32	hxd13		10,03	56	n_non	9,75	0,71
9	libute	50,8	6,14	33	mcypna	5,68	2,06	57	iprbz	6,3	2,43
10	lt2but	63,2	14,79	34	pen24m	4,77	1,46	58	n_prbz	5,8	1,95
11	lbutan	2,38	1,08	35	benze	1,22	0,69	59	a_pine	51,8	4,38
12	libuta	2,14	1,17	36	hexa2m	6,89	1,1	60	m_etol	18,6	7,21
13	lipent	3,6	1,36	37	pen23m	7,15	1,26	61	p_etol	11,8	4,32
14	lnpent	3,84	1,23	38	cyhexe	67,7	4,81	62	bz135m	56,7	11,44
15	lbud12	26	9,03	39	hexa3m	7,17	1,51	63	o_etol	11,9	5,43
16	pente1	31,4	6,97	40	cpa13m	6,82	1,82	64	bz124m	32,5	8,64
17	b1e2m	61	6,23	41	hep1e	40	4,25	65	n_dec	11	0,62
18	ipren	99,6	10,28	42	pa224m	3,38	1,2	66	bz123m	32,7	11,66
19	t2pene	67	10,25	43	n_hept	6,81	0,99	67	indan		3,2
20	c2pene	65	10,07	44	p2e23m	103	9,45	68	detbz13	25,5	6,92
21	b2e2m	86	13,72	45	mecyhx	9,64	1,58	69	detbz14	16,4	4,31
22	bu22dm	2,27	1,11	46	pa234m	6,6	0,96	70	n_bubz	9,58	2,27
23	cpente	67	6,55	47	tolue	5,58	3,88	71	n_unde	12,3	0,55
24	cpenta	5,02	2,25	48	hep2me	8,31	0,99				

De los resultados de concentración de carbono, propileno equivalente y del potencial de formación de ozono calculado para cada uno de los COV en todos los horarios, días y sitios de estudio, es posible analizar y listar los COV que contribuirían, en mayor medida, a la fotoquímica del ozono en términos de su formación, según cada una de las aproximaciones seguidas.

Según lo anterior, las Tablas 17, 18, 19 y 20 presentan los 10 compuestos que mayormente aportarían a la formación de ozono como promedio entre los días de estudio.

El análisis de los 3 diferentes rankings resulta ser diferente en cuanto a los compuestos en que ella se presentan y al ranking que éstos ocupan dentro de los Top 10.

Para VM, con respecto al top 10 de concentración, los COV correspondientes a la familia de los alcanos, tanto lineales como cíclicos y ramificados, son los más repetidos dentro del ranking; aportando en promedio 7 compuestos al top 10 (6, 7 y 7, para mañana, tarde y noche, respectivamente).

Por otra parte, y con respecto al top 10 del propileno equivalente, 8 de 10 compuestos se repiten a lo largo de los 3 horarios: m,p\_xyl, b2e2m, libute, tolue, lprope, bz124m, t2pene y lipent; principalmente compuestos pertenecientes a la familia de los alquenos y aromáticos. Además, se observa que el i\_pren, representando a la familia de los biogénicos, ingresa al ranking en los horarios de tarde y noche, en el 1er y 7mo lugar, respectivamente.

Y finalmente, con respecto al top 10 del OFP, 7 de 10 compuestos se repiten a lo largo de los 3 horarios (m,p\_xyl, tolué, bz124m, o\_xyl, lprope, b2e2m, ethene; mayoritariamente alquenos) lo que indica prácticamente una inmutabilidad de éstos a lo largo del día.

Para VA, con respecto al top 10 de concentración, los COV correspondientes a la familia de los alcanos, tanto lineales como cíclicos y ramificados, son los más repetidos dentro del ranking; aportando en promedio 5 compuestos al top 10 (6, 7 y 7, para mañana, tarde y noche, respectivamente).

Con respecto al top 10 del propileno-equivalente, observamos que los compuestos más significativos para esta aproximación son: m,p\_xyl, b2e2, libute, tolué, lprope, bz124, y el t2pen; además el i\_pren, al igual que en VM, ingresa al ranking en los horarios de tarde y noche (en 1er y 2do lugar, respectivamente).

Por último, con respecto al top 10 según el OFP el m,p\_xyl y el tolué son los 3 compuestos que se adjudican el 1er y 2do lugar del ranking, respectivamente, para los 3 horarios de estudio. Además a estos 2 compuestos, el lprope, el bz124, el o\_xyl, y el ethene, aparecen repetidamente, aunque en diferentes lugares dentro del ranking, en los 3 horarios.

Para QU, con respecto al top 10 de concentración, los COV correspondientes a la familia de los alcanos, tanto lineales como cíclicos y ramificados, son los más repetidos dentro del ranking; aportando en promedio 6 compuestos al top 10. En adición a esto, los primeros 5 puestos del ranking, representan los compuestos más significativos a lo largo de los horarios de muestreo durante los días.

Con respecto al top 10 del propileno equivalente, vemos que por primera vez en el estudio entre las localidades de estudio, el i\_pren aparece dentro de los 10 primeros lugares del ranking tanto en la mañana, como en la tarde y en la noche. En adición, podemos observar que la familia de los alquenos resulta ser la que en más repetidas ocasiones se repite a lo largo del ranking.

Finalmente, con respecto a los compuestos que presentan un rol más importante para el potencial de formación de ozono, existen 7 COV que se repiten sistemáticamente a lo largo de los diferentes horarios: m,p\_xyl, ethene, toluene, bz124m, o\_xyl y lprope.

Para LA, con respecto al top 10 de concentración, los COV correspondientes a la familia de los alcanos, tanto lineales como cíclicos y ramificados, son los más repetidos dentro del ranking; aportando en promedio 6 compuestos al top 10.

Con respecto al top 10 del propileno equivalente, se observa que al igual que en Quillota, el i\_pren aparece sistemáticamente dentro del ranking en los horarios de mañana, tarde y noche, sin embargo, adicionalmente el a-pine (ambos únicos compuestos pertenecientes a la familia de los biogénicos dentro del estudio) también ingresa al top 10. Por otro lado, la familia más significativa en cuanto a repeticiones dentro del ranking es la de los alquenos.

Y finalmente, según el top 10 de los compuestos más importantes en cuanto a la potencial formación de ozono se refiere, se observa que el toluene ocupa el primer lugar del ranking en los 3 horarios, seguido por el m,p\_xyl y el ethene.

Tabla 17: Ranking Top 10 para COV en Viña del Mar, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O<sub>3</sub>), como promedios.  
Mañana: 06:00 – 10:00, Tarde: 12:00 – 16:00, Noche: 18:00 – 22:00

Nº	Top Concentración						Top prop-equiv						Top OFP					
	mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche	
	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom
1	tolue	24,68	tolue	11,82	tolue	14,11	mp_xyl	10,23	l_pren	3,76	lloute	6,01	mp_xyl	239,46	tolue	88,07	tolue	105,06
2	lprope	17,98	llpent	7,99	llpent	9,75	o2e2m	6,53	mp_xyl	3,75	mp_xyl	4,09	tolue	183,83	mp_xyl	87,82	mp_xyl	95,72
3	llpent	16,55	mp_xyl	5,22	lmpent	8,00	lloute	5,59	o2e2m	3,33	o2e2m	3,49	o2124m	71,78	o2124m	27,96	o2124m	37,35
4	lbutan	15,72	lbutan	4,14	llouta	6,70	tolue	5,30	tolue	2,54	a_pine	3,33	o_xyl	70,06	o_xyl	25,36	o_xyl	30,24
5	mp_xyl	14,22	ethene	4,14	lprope	6,49	lprope	4,98	lloute	2,43	tolue	3,03	lprope	49,60	ethene	21,18	o2123m	24,39
6	lmpent	10,65	lmpent	3,68	mp_xyl	5,68	o2124m	4,15	o2124m	1,62	lprope	2,36	o2e2m	39,59	o2e2m	20,19	lprope	23,57
7	llouta	9,75	lprope	3,42	lbutan	5,40	l2pene	3,30	l2pene	1,62	l_pren	2,23	ethene	38,83	llpent	16,32	ethene	22,73
8	ethene	7,59	pens2m	3,03	ethene	4,44	ethene	2,38	lprope	1,30	o2124m	2,16	llpent	33,84	l_pren	14,32	lloute	22,08
9	pens2m	6,09	llouta	2,84	pens2m	3,95	llpent	2,29	ethene	1,30	l2pene	1,70	o2e2m	30,00	lprope	12,98	o2e2m	21,17
10	acetyl	5,32	pens3m	1,71	n_hak	3,33	o_xyl	2,23	llpent	1,11	l2out	1,39	o2123m	29,69	o2e2m	10,59	a_pine	20,76



Tabla 18: Ranking Top 10 para COV en Villa Alemana, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O<sub>3</sub>), como promedios.  
Mañana: 06:00 – 10:00, Tarde: 12:00 – 16:00, Noche: 18:00 – 22:00

N°	Top Concentración						Top prop-equiv						Top OFP					
	mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche	
	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom
1	lprope	36,35	lprope	4,82	lpcnt	8,31	llbut	9,94	l_pren	4,64	llbut	3,74	mp_xyl	168,40	mp_xyl	38,77	mp_xyl	68,08
2	lbutan	32,18	llpcnt	4,70	tolue	8,21	lprope	8,82	llbut	2,77	l_pren	3,05	tolue	133,70	tolue	27,21	tolue	61,18
3	llbut	26,23	lbutan	4,22	lbutan	7,28	mp_xyl	7,19	mp_xyl	1,66	mp_xyl	2,91	lprope	87,87	ethene	18,85	bz124m	29,13
4	tolue	17,95	llbut	4,16	lprope	6,50	c2e2m	6,42	lprope	1,18	lprope	2,30	bz124m	82,06	l_pren	17,66	o_xyl	24,70
5	llpcnt	16,95	ethene	3,68	llpcnt	6,34	lt2out	5,47	ethene	1,15	c2e2m	1,90	o_xyl	60,76	bz124m	14,64	lprope	22,89
6	lpcnt	13,85	tolue	3,66	llbut	5,29	bz124m	4,74	bz124m	0,85	tolue	1,76	ethene	60,14	o_xyl	14,20	ethene	19,55
7	ethene	11,75	mp_xyl	2,30	mp_xyl	4,04	tolue	3,85	tolue	0,78	bz124m	1,68	lbutan	42,09	lprope	11,77	bz123m	16,77
8	mp_xyl	10,00	pens2m	1,67	ethene	3,82	ethene	3,68	c2e2m	0,73	lt2out	1,40	c2e2m	38,91	llbut	10,18	lpcnt	15,37
9	lprope	8,82	lpcnt	1,66	pens2m	2,71	lt2out	3,39	llpcnt	0,65	lpcnt	1,23	lt2out	38,89	llpcnt	9,61	llbut	13,73
10	scetyl	7,96	llbut	1,42	lprope	2,30	lt2pens	3,11	lt2out	0,55	ethene	1,20	llbut	37,16	llbut	5,89	llpcnt	12,96

Tabla 19: Ranking Top 10 para COV en Quillota, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O<sub>3</sub>), como promedios.  
Mañana: 06:00 – 10:00, Tarde: 12:00 – 16:00, Noche: 18:00 – 22:00

N°	Top Concentración						Top prop-equiv						Top OFP					
	mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche	
	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom
1	lprope	10,34	loutan	5,12	ethene	3,25	lprope	3,11	l_pren	3,55	ethene	2,90	mp_xyl	37,18	ethene	13,32	ethene	47,36
2	loutan	7,92	lprope	5,07	lpcnt	2,80	loute	2,60	loute	1,66	loute	1,63	tolue	32,25	tolue	15,64	tolue	15,64
3	loute	6,38	lpcnt	4,92	lprope	2,69	mp_xyl	1,59	ethene	1,22	l_pren	1,47	lprope	30,99	mp_xyl	15,56	mp_xyl	15,62
4	lpcnt	6,34	loute	3,95	loutan	2,47	ethene	1,55	lprope	0,91	lprope	1,38	ethene	25,28	l_pren	13,53	lprope	13,76
5	ethene	4,94	ethene	3,89	tolue	2,10	cbz2m	1,36	lpcnt	0,68	lout13	0,67	cbz124m	15,58	lpcnt	10,05	cbz124m	6,82
6	lpcnt	4,57	lpcnt	3,35	lpcnt	2,01	l_pren	1,22	mp_xyl	0,66	mp_xyl	0,67	o_xyl	14,55	lprope	9,08	loute	5,99
7	tolue	4,33	tolue	2,10	loute	1,90	l2out	1,19	lpcnt	0,49	loutte	0,48	lpcnt	12,95	loutan	6,70	o_xyl	5,93
8	lprope	3,11	ethene	1,97	ethene	1,70	loutte	0,94	loutan	0,47	tolue	0,45	loutan	10,36	o_xyl	6,32	lpcnt	5,73
9	ethene	2,62	cbz2m	1,51	lprope	1,38	tolue	0,93	tolue	0,45	l2out	0,42	loute	9,55	lpcnt	6,19	l_pren	5,62
10	cbz2m	2,57	n_hex	1,06	benze	1,17	cbz124m	0,90	hepte	0,36	cbz2m	0,41	loute	9,04	cbz124m	6,13	loutte	4,38

Tabla 20: Ranking Top 10 para COV en Los Andes, según: concentración (ppbC), índice propileno-equivalente (ppbC) y OFP (ppb O<sub>3</sub>), como promedios.  
Mañana: 06:00 – 0:00; Tarde: 12:00 – 16:00; Noche 18:00 – 22:00

N°	Top Concentración						Top prop-equiv						Top OFP					
	mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche		mañana		tarde		noche	
	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom	COV	prom
1	lpropa	11,68	lpropa	7,22	lncpent	54,98	lloute	3,81	lloute	6,40	lloute	15,87	tolue	42,63	tolue	29,18	tolue	160,18
2	loutan	10,87	llpent	4,93	tolue	21,51	lprope	2,72	l_pren	2,63	a_pine	11,83	mp_xyl	35,32	lloute	23,51	lncpent	101,65
3	lloute	8,80	loutan	4,52	lpropa	10,85	lt2but	2,23	ethene	1,37	lncpent	8,12	ethene	27,36	ethene	22,43	a_pine	73,77
4	tolue	5,72	ethene	4,38	n_hept	9,91	ethene	1,68	lprope	1,04	l_pren	4,80	lprope	27,11	mp_xyl	18,24	bz123m	68,17
5	ethene	5,35	lloute	4,08	lloute	8,12	mp_xyl	1,51	tolue	0,84	tolue	4,62	bz124m	19,20	lprope	10,35	lloute	58,30
6	lncpent	4,83	tolue	3,92	loutan	6,89	lbutfe	1,43	mp_xyl	0,78	cyhaxe	3,51	lt2but	15,85	llpent	10,09	mp_xyl	37,39
7	llpent	4,68	lloute	3,28	hexa3m	6,67	lt2but	1,37	o2e2m	0,74	o2e2m	3,02	loutan	14,21	l_pren	10,01	bz124m	22,59
8	lprope	2,72	lncpent	2,70	llpent	6,11	l_pren	1,31	a_pine	0,71	hepte	2,98	lloute	13,98	bz124m	8,41	hexa3m	21,01
9	mp_xyl	2,10	n_hex	2,41	a_pine	5,94	tolue	1,23	llpent	0,68	bz123m	2,94	o_xyl	13,96	bz123m	7,99	n_hept	20,48
10	ethene	2,01	o2e2m	2,07	n_hex	5,06	a_pine	1,19	n_hex	0,49	n_hept	2,60	lbutfe	13,18	o_xyl	7,69	ethene	19,60

Las Figuras 23, 24, 25 y 26, presentan de manera gráfica las concentraciones ambientales y de propileno equivalente para cada uno de los COV como promedio para localidad estudiada, Además se muestra el índice  $(\text{prop-equiv} - \text{conc.})/\text{conc.}$  que presenta valores negativos si la concentración ambiental del compuesto resulta ser mayor que la concentración de propileno equivalente y valores positivos si es que el propileno equivalente es mayor que la concentración ambiental.

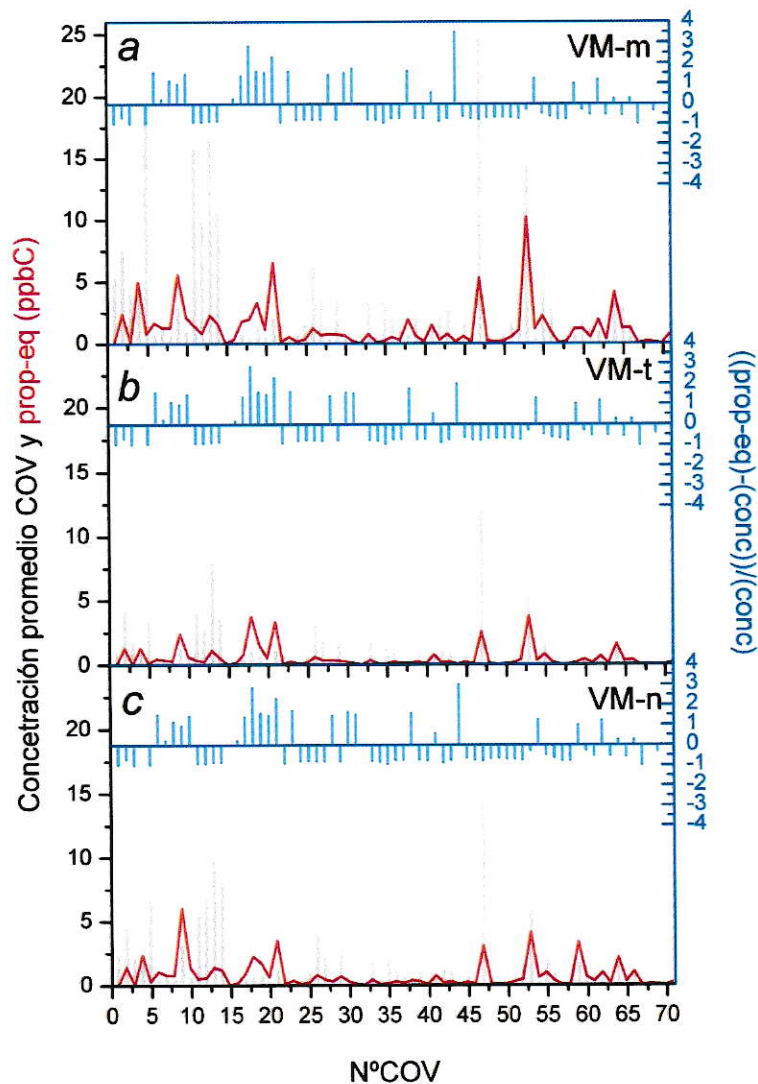


Figura 23: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC).  
Estación Viña del Mar.

(a) Mañana: 06:00 – 10:00; (b) Tarde: 12:00 – 16:00; (c) Noche: 18:00 – 22:00

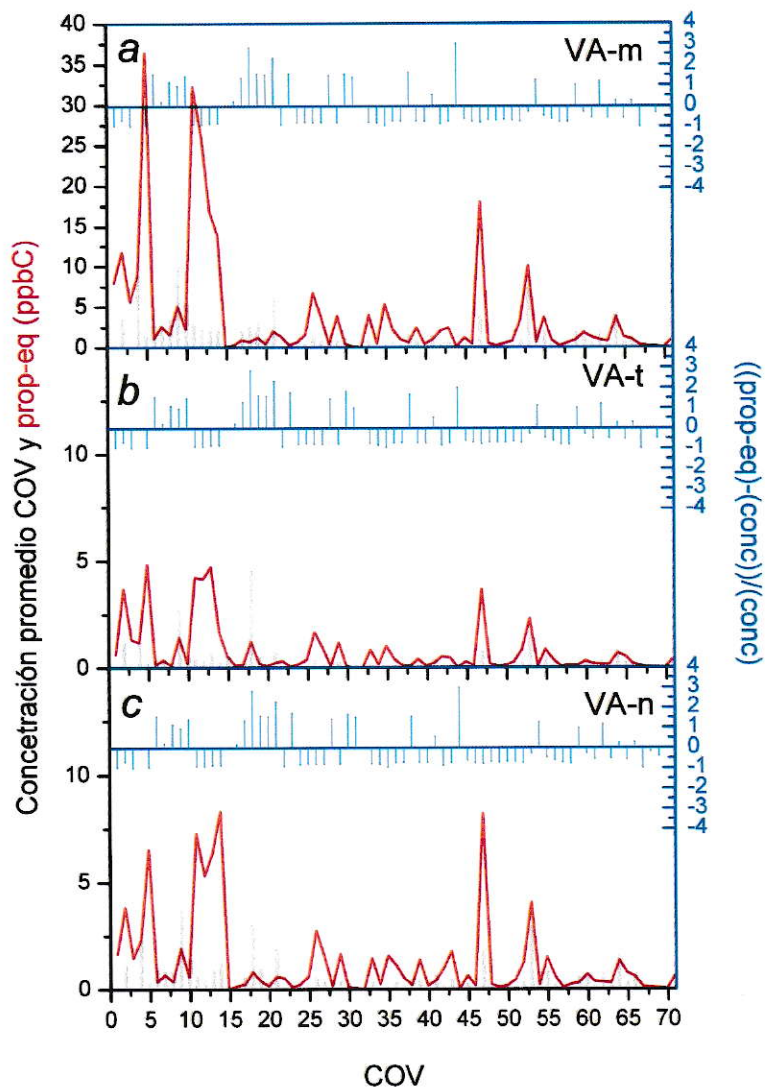


Figura 24: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC).  
Estación Villa Alemana.

(a) Mañana: 06:00 – 10:00; (b) Tarde: 12:00 – 16:00; (c) Noche: 18:00 – 22:00

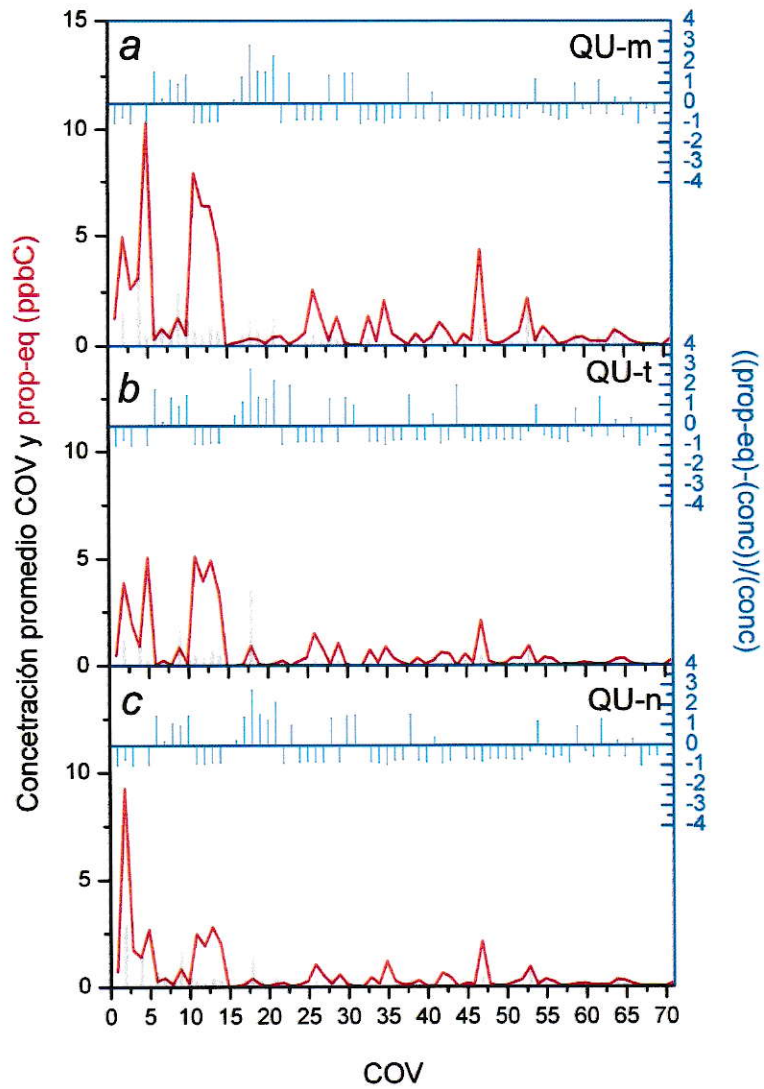


Figura 25: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC).  
Estación Quillota.

(a) Mañana: 06:00 – 10:00; (b) Tarde: 12:00 – 16:00; (c) Noche: 18:00 – 22:00

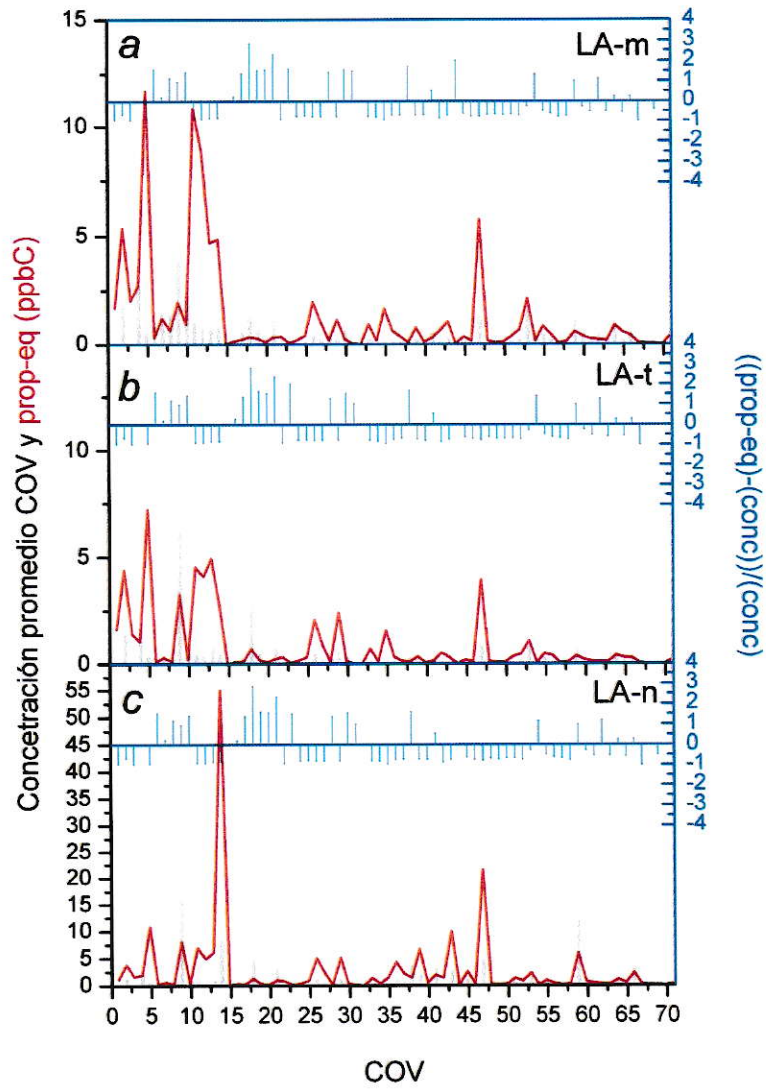


Figura 26: Gráfico concentración promedio COV y propileno-equivalente (ppbC).  
Estación Los Andes.

(a) Mañana: 06:00 – 10:00; (b) Tarde: 12:00 – 16:00; (c) Noche: 18:00 – 22:00

De acuerdo a las figuras anteriores, se tiene que para todas las estaciones aproximadamente un 32% de los COV estudiados presentan una reactividad frente al OH relativa al propileno que supera a lo que establece su concentración ambiental. Según la aproximación del propileno equivalente, y a pesar de que los valores de la relación (propileno equivalente – concentración)/concentración) negativos corresponden a un 68%, sus índices son numéricamente menores, lo que indica que estos son menos reactivos y su contribución a la fotoquímica atmosférica por ende es menor.

Específicamente, para el análisis de la localidades de VM y VA, son los mismos 23 compuestos, los que a través de los 3 horarios estudiados presentan relaciones positivas. Los compuestos con las mayores relaciones positivas son el 18, el 21 y el 44, correspondientes a isopreno, 2-metil-2-buteno, y al 2,3-dimetil-2-penteno.

Para la localidad de QU, existen 22 compuestos que presentan un valor positivo para la relación (propileno equivalente – concentración)/concentración), y que se repiten a lo largo de los 3 horarios de estudio. Adicionalmente en el horario de la tarde se presencia un compuesto adicional, alcanzando un total de 23.

El caso de Los Andes es muy similar a Quillota, pues aquí también se encuentra que 22 compuestos que presentan un valor positivo para la relación (propileno equivalente – concentración)/concentración), y que se repiten a lo largo de los 3 horarios de estudio, sin embargo, aquí es el horario de la mañana el que agrega uno más a su lista. Para ambas localidades, el compuesto es el 2,3-dimetil-2-penteno.



### 3.6 Régimen de producción de ozono

Para estudiar el régimen de formación de ozono, analizaremos la relación COV/NO<sub>x</sub>. Tabla 21. De los resultados podemos observar que los valores son menores a 4 (excepto para 2 horarios en la localidad de Los Andes, en donde los valores se encuentran entre 4 y 15) lo que indica que la razón entre estos compuestos se encuentra en razones menores que 4:1, indicadas como limitación por COV.

Tabla 21: Valores para la relación COV/NO<sub>x</sub>, estudio del régimen de formación de ozono para los horarios, días y sitios de estudio (ppbC/ppb).  
Mañana: 06:00 – 10:00; Tarde: 12:00 – 16:00; Noche: 18:00 – 22:00

Fecha	Horario	VM	VA	QU	LA
17/03/2010	Mañana	0,2	1,0	-	1,0
	Tarde	1,4	1,6	-	1,9
	Noche	2,2	3,4	-	1,1
18/03/2010	Mañana	1,0	1,2	-	1,3
	Tarde	0,9	1,4	-	1,7
	Noche	1,2	1,6	-	0,8
21/03/2010	Mañana	1,8	3,3	-	0,9
	Tarde	1,8	3,9	-	5,4
	Noche	1,7	2,3	-	1,7
24/03/2010	Mañana	1,1	1,6	0,7	0,8
	Tarde	3,1	1,0	1,0	1,9
	Noche	0,8	0,7	1,1	0,8
25/03/2010	Mañana	1,4	1,2	0,9	0,7
	Tarde	-	1,7	0,9	3,4
	Noche	-	0,7	0,3	10,1

Es posible revisar también la evolución los diferentes regímenes de producción de ozono a través de los tres diferentes horarios estudiados, tal como lo indica la Figura 27.

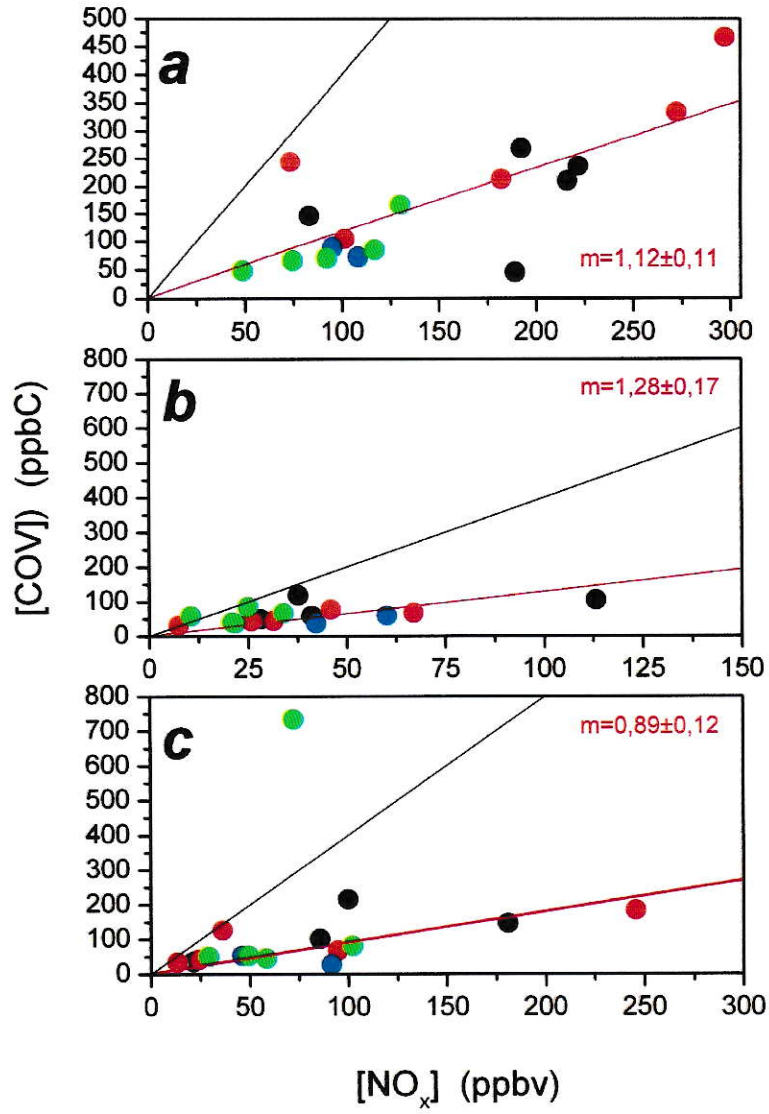


Figura 27: Gráfico Régimen de producción de ozono, por horario y sitio de muestreo.

● VM; ● VA; ● QU; ● LA.

— Línea 4:1; — Línea de tendencia, y su respectiva pendiente.

(a) Mañana: 06:00 – 10:00; (b) Tarde: 12:00 – 16:00; (c) Noche: 18:00 - 22:00.

Según lo observado en la Figura 27, es posible reafirmar que el régimen de producción de ozono estaría limitado por COV para todos los horarios, pues las líneas

de tendencia (rojas) trazadas con los puntos de las 4 estaciones para un mismo horario muestran pendientes menores que la línea (negra) que indica la relación 4:1.

Resulta necesario mencionar que la línea de tendencia para el horario entre 18:00 – 22:00, no considera el punto correspondiente a la noche del 25 de marzo para la Estación de Los Andes, pues éste corresponde a un comportamiento anómalo.

Una vez que la condición de limitación por COV para todas los sitios de estudio resulta ser un hecho evidente, por lo observado en la Tabla 20 y en la Figura 27, es posible afirmar que la aplicación del MIR al cálculo del OFP es lo correcto, pues como tal como se planteó en el apartado Materiales y Métodos, Reactividad y producción de ozono por COV individuales, existen otros indicadores, como el MOIR y el EBIR que se aplican al cálculo del OFP para ajustar las condiciones de limitación por  $\text{NO}_x$  y para situaciones de igualdad entre COV y  $\text{NO}_x$ .

De acuerdo a lo planteado anteriormente, la Tabla 22 y la Figura 28 presentan la contribución por familia al OFP promedio para cada uno de los horarios y estaciones.

Tabla 22: Valores porcentuales de contribución por familia al OFP promedio por localidad.

ALI: Alquinos; ALE: Alquenos; n\_AL: n\_alcanos; c&rAL: Alcanos cíclicos y ramificados; BIO: Biogénicos; BTX: BTX; ARO: Aromáticos.

m: 06:00 – 10:00; t: 12:00 – 16:00; n: 18:00 – 22:00

Sitio	horario	ALI	ALE	nAL	c&rAL	BIO	BTX	ARO
VM	m	0,2	21,4	6,6	10,5	1,2	41,8	18,2
	t	0,1	21,3	4,8	12,1	3,3	42,4	16,0
	n	0,2	22,8	6,1	11,4	4,6	36,4	18,5
VA	m	0,3	30,9	8,2	12,0	1,7	29,1	17,9
	t	0,1	27,3	6,5	12,7	7,0	30,7	15,6
	n	0,2	24,5	8,4	11,8	3,3	33,1	18,7
QU	m	0,2	34,6	9,0	15,1	2,6	25,2	13,4
	t	0,1	27,7	12,1	19,5	8,1	21,9	10,6
	n	0,2	47,6	6,3	10,9	3,7	20,2	11,1
LA	m	0,2	35,7	9,5	11,8	3,2	24,5	15,0
	t	0,3	33,9	9,2	14,0	6,1	23,9	12,5
	n	0,1	20,5	17,6	11,6	10,7	24,9	14,6

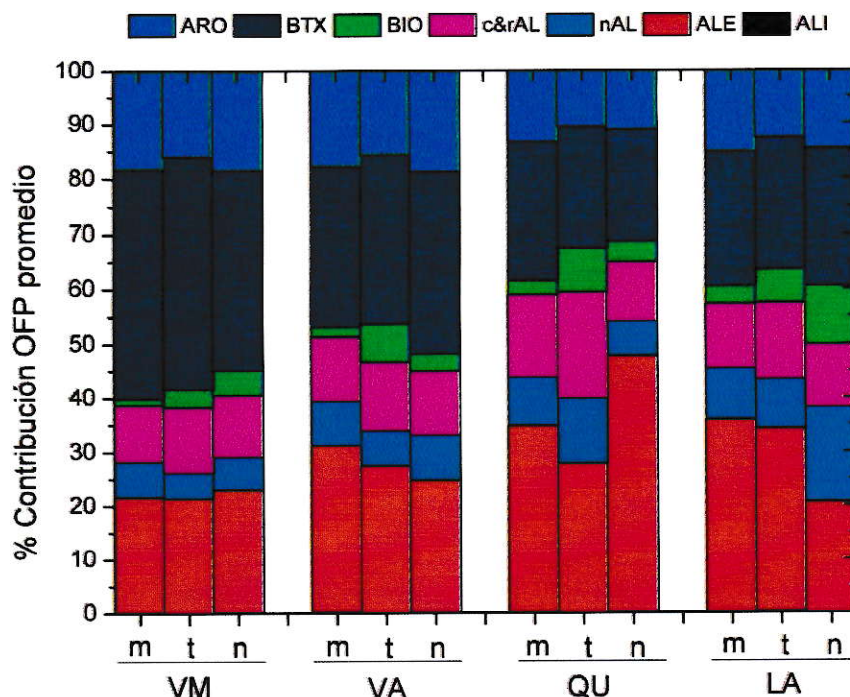


Figura 28: Gráfico de contribución porcentual por familia al OFP promedio por localidad.

- Alquinos; ● Alquenos; ● n\_alcanos; ● Alcanos cíclicos y ramificados;
- Biogénicos; ● BTX; ● Aromáticos.

m: 06:00 – 10:00; t: 12:00 – 16:00; n: 18:00 – 22:00

De la Tabla 22 y la Figura 28, se tiene que para todas las localidades, los BTX, seguidos de los alquenos, son las familias con mayor contribución al OFP, para todo horario; mientras que los alquinos, seguidos de los biogénicos, son las familias menos contribuyentes.

Con respecto a la variación por horario para cada sitio encontramos diferencias menores a un 9% para todas las familias, excepto para Quillota que presenta una diferencia de un 20% para alquenos entre el mínimo durante la tarde, y el máximo durante la noche, y para Los Andes, que presenta una diferencia de alrededor de un 16% también para alquenos entre su mínimo en la noche, y su máximo en la mañana.

### 3.7 Envejecimiento y Transporte

En la Tabla 23 se muestran los coeficientes de correlación entre las concentraciones de m,p\_xileno y etilbenceno. Se puede observar de los resultados que presentan una alta correlación, que varía entre 0,981 hasta 0,999. Esto indica que tienen una fuente de emisión común. Las emisiones vehiculares y el uso de solventes son las principales fuentes de estos compuestos. De este modo el índice etilbenceno/m,p\_xileno es un buen indicador del transporte de masas de aire urbanas y del envejecimiento fotoquímico. Así la razón etilbenceno/m,p\_xileno se incrementa cuando el sitio de monitoreo recibe masas de aire envejecidas.

Tabla 23: Coeficientes de Pearson promedio entre m,p\_xileno/etilbenceno, para cada uno de los sitios de estudio, Mañana: 06:00 – 10:00, Tarde: 12:00 – 16:00, Noche: 18:00 – 22:00

	<b>mañana</b>	<b>tarde</b>	<b>noche</b>
<b>VM</b>	0,995	0,999	0,999
<b>VA</b>	0,988	0,982	0,997
<b>LA</b>	0,999	0,977	0,979

En la Figura 29 se presentan las relaciones de etilbenceno/m,p\_xileno para tres sitios en estudio: Viña del Mar (VM), Villa Alemana (VA) y Los Andes (LA). Se puede observar que las pendientes, Tabla 24, se incrementan desde VM a LA, en dos de los horarios de medición - tarde (12:00 – 16:00) y noche (18:00 – 22:00). lo que da cuenta del transporte desde la costa a la zona rural cordillerana. Por su parte en la mañana el patrón correspondería a un periodo de máximas emisiones de estos compuestos asociados a un incremento del flujo vehicular.

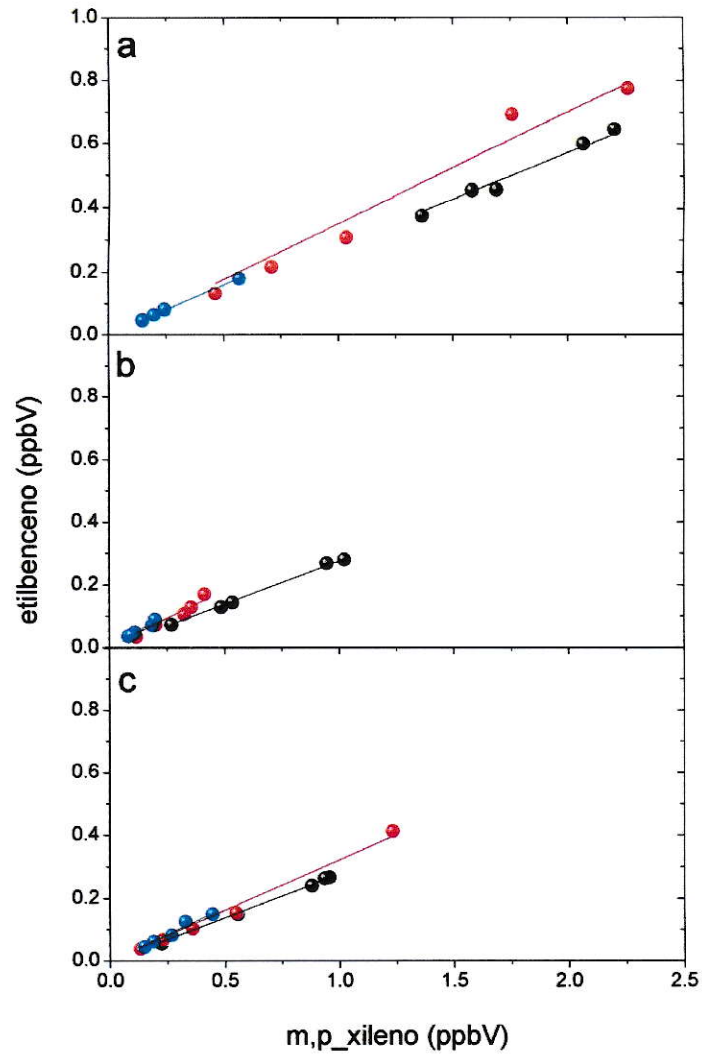


Figura 29: Gráficos para la relación m,p\_xyl/etbz para cada uno de los sitios de estudio.  
 (a) Mañana: 06:00 – 10:00, (b) Tarde: 12:00 – 16:00, (c) Noche: 18:00 – 22:00.  
 ● Viña del Mar, ● Villa Alemana, ● Los Andes

Tabla 24: Valor de la pendiente de las líneas de tendencia de gráfico m,p\_xyl/etbz.  
(a) Mañana: 06:00 – 10:00, (b) Tarde: 12:00 – 16:00, (c) Noche: 18:00 – 22:00

	<b>VM</b>	<b>VA</b>	<b>LA</b>
<b>Mañana</b>	0,28	0,34	0,31
<b>Tarde</b>	0,27	0,35	0,41
<b>Noche</b>	0,27	0,31	0,33



## IV. CONCLUSIONES

Este estudio determinó las concentraciones de ozono y sus precursores para un período comprendido entre el 16 y el 26 de marzo del año 2010 en 4 localidades de la V Región de Valparaíso: Viña del Mar, Villa Alemana, Quillota y Los Andes. Esto, ha permitido caracterizar el régimen de formación de ozono a partir de sus precursores y establecer fenómenos reactividad asociada a la formación de ozono troposférico, y de transporte.

Como principales conclusiones podemos mencionar:

- La contaminación por ozono en la V región se configura en una problemática medio ambiental en la zona. En el período bajo estudio, se observó que en las mayores concentraciones de ozono se localizan en la zona de Los Andes. Lo anterior pone en evidencia la posible existencia de fenómenos de transporte a escala regional de los contaminantes fotoquímicos y sus precursores; de allí que la caracterización de estos precursores resulta relevante.
- Del análisis de las concentraciones de los precursores de ozono, se destacan que las máximas concentraciones  $\text{NO}_x$  se observan en Viña del Mar, seguido de Villa Alemana, mientras que las menores se encuentran en Los Andes. Para el análisis de los COV según su aproximación por concentración, se encuentra que las familias químicas que más aportan son los alcanos, tanto en su forma lineal como cíclicos y ramificados.

- Del análisis del régimen de formación de ozono, se encontró que todas las localidades en estudio presentan un régimen limitado por COV. Esta conclusión es relevante al momento de estudiar medidas de control y abatimiento para este foto-oxidante.
- Por otra parte, el estudio de reactividad de los COV, mediante el índice de propileno equivalente y de los potenciales de formación de ozono, estimados mediante la escala MIR, resulta ser relevante debido a que dan luces del aporte relativo de los COV en la fotoquímica atmosférica asociado a la formación de ozono. Así, el aporte neto de cada uno de los COV estaría limitado por su reactividad, y no sólo por su concentración ambiental.

De este modo, basado en la escala del propileno equivalente se puede indicar que las familias químicas de COV que lideran la actividad fotoquímica son los alquenos y aromáticos, en general para todas las localidades y horarios. Igual resultado mediante la aplicación del MIR para el potencial de formación de ozono.

- Las variables meteorológicas desempeñan un papel fundamental en la química atmosférica del ozono. Es así que se encuentra una relación directa entre la concentración de ozono y la temperatura e inversa con la humedad relativa. Puesto que un aumento de la temperatura tiende a incrementar las emisiones por evaporación de los precursores de ozono, además de favorecer la cinética de las reacciones de formación de ozono. Por otra parte, la interpretación y el efecto de la humedad relativa no resulta trivial, ya que se observa que disminuye durante el día (período de máxima actividad fotoquímica), y aumenta durante la noche, período en

que el ozono es titulado y además sus precursores pueden ser removidos de la atmósfera por deposición húmeda.

En cuanto a la dirección y velocidad de los vientos, fue posible establecer que éstos inciden directamente en el transporte atmosférico de los contaminantes. Se observó que las altas concentraciones de ozono en la zona de Los Andes no se deben a altas concentraciones de sus precursores, sino por direcciones de vientos predominantes desde sitios con altas concentraciones de precursores superpuestos a una alta velocidad de ellos. De este modo, el transporte regional podría ser la gran explicación a las grandes concentraciones de ozono presentes en la zona urbana de Los Andes, desde el punto de vista meteorológico del análisis de vientos.

- En lo que respecta a la evaluación del transporte de masas de aire desde la costa al interior de la región fue posible establecer que el transporte es real y efectivo, debido a que el análisis de la razón etilbenceno/m,p\_xileno indica que durante el período comprendido entre la tarde y noche (período en el que se presentan también las mayores velocidades del viento) Los Andes recibe masas de aire envejecido. Esto pone en evidencia que en el análisis de calidad del aire de ciudades o localidades se deben considerar las cuencas atmosféricas como “una atmosfera” debido a la posibilidad de transporte y como se evidencia en el presente estudio.

Finalmente, este estudio permitió obtener información útil sobre la distribución y las repercusiones de las concentraciones ambientales de los precursores de formación de ozono. En el caso de los Compuestos Orgánicos Volátiles, fue posible establecer el régimen de formación de ozono, además de analizarlos en términos de su reactividad y capacidad de formación de ozono; lo cual permite enfrentar la problemática de la contaminación fotoquímica en cuanto a estrategias de abatimiento y planificación urbana se refiere.

## V. REFERENCIAS

Apte, J.S., Kirchstetter, T.W., Reich, A.H., Deshpande, S.J., Kaushik, G., Chel, A., Marshall, J.D., Nazaroff, W.W., 2011. Concentrations of fine, ultrafine, and black carbon particles in auto-rickshaws in New Delhi, India. *Atmospheric Environment* 45, 4470-4480.

Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Review* 103, 4605-4638.

Brasseur, G.P., Prinn, R.G., Pszenny, A.A.P.E., 2003. *Atmospheric Chemistry in a Changing World, An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research. The International Global Atmospheric Project of the International Geosphere-Biosphere Programme.* Ed. Springer.

Cai, C.J., Geng, F.H., Tie, X.X., Yu, Q.O., Peng, L., Zhou, G.Q., 2010. Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in Shanghai, China. *Sensors* 10, 7843-7862.

Carter, W.P.L., 2010. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment* 44, 5324-5335.

Castell, N., Stein, A.F., Mantilla, E., Salvador, R., Millan, M., 2009. Evaluation of the use of photochemical indicators to assess ozone-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity in the Southwestern Iberian Peninsula. *Journal of Atmospheric Chemistry* 63, 73-91.

CENMA, 2010. Estudio Fotoquímico Regional.

Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson, J., Kiang, C.S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* 241. 1473-1474.

Chang, H.H., Zhou, J.W., Fuentes, M., 2010. Impact of Climate Change on Ambient Ozone Level and Mortality in Southeastern United States. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 7, 2866-2880.

Chapman, S., 1930. A Theory of Upper-Atmospheric Ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society* 3(26), 103-25.

Choi, E., Heo, J.B., Hopke, P.K., Jin, B.B., Yi, S.M., 2011. Identification, Apportionment, and Photochemical Reactivity of Non-methane Hydrocarbon Sources in Busan, Korea. *Water Air and Soil Pollution* 215, 67-82.

D.S.N°112, 2002. Decreto Supremo N°112 SEGPRES "Norma de Calidad Primaria de Aire para Ozono".

Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S., J., H., 2008. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. *Atmospheric Research* 88, 25-35.

Elichegaray, C., Bouallala, S., Maitre, A., Ba, M., 2010. Development and current status of atmospheric pollution. *Revue Francaise D Allergologie* 50, 381-393.

Elshorbany, Y.F., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Rubio, M., Lissi, E., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A.R., Pilling, M.J., Wiesen, P., 2009. Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 43, 6398-6407.

Fenger, J., 1999. Urban air quality. *Atmospheric Environment* 33, 4877-4900.

Foucaud, L., Bennisroune, A., Klestadt, D., Laval-Gilly, P., Falla, J., 2006. Oxidative stress induction by short time exposure to ozone on THP-1 cells. *Toxicology in Vitro* 20, 101-108.

Fuhrer, J., 2009. Ozone risk for crops and pastures in present and future climates. *Naturwissenschaften* 96, 173-194.

Grunhage, L., Bender, J., Jager, H.J., Matyssek, R., Weigel, H.J., 2011. Environmental assessment levels for ozone effects on vegetation. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft* 71, 79-89.

Hobbs, C.H., Mauderly, J.L., 1991. Risk Assessment for Diesel Exhaust and Ozone - the Data from People and Animals. *Journal of Toxicology-Clinical Toxicology* 29, 375-384.

Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V., Balachandran, S., 2008. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science of the Total Environment* 392, 30-40.

Hsieh, C.C., Tsai, J.H., 2003. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere* 50, 545-556.

Hutzell, W.T., Luecken, D.J., Appel, K.W., Carter, W.P.L., 2012. Interpreting predictions from the SAPRC07 mechanism based on regional and continental simulations. *Atmospheric Environment* 46, 417-429.

INE, 2001. CHILE: División Político-Administrativa y Censal 2000, Instituto Nacional de Estadísticas. Disponible en línea: [http://www.ine.cl/canales/chile\\_estadistico/territorio/division\\_politico\\_administrativa/pdf/dpa2001.pdf](http://www.ine.cl/canales/chile_estadistico/territorio/division_politico_administrativa/pdf/dpa2001.pdf) visitado Diciembre 2011.

INE, 2007. División Político-Administrativa y Censal 2007. Region de Valparaiso, Instituto Nacional de Estadísticas. Disponible en línea: <http://www.inevalparaiso.cl/archivos%5Cfiles%5Cpdf%5CDivisionPoliticoAdministrativa%5Cvalparaiso.pdf> visitado Diciembre 2011.

INE, 2010. Informe Economico regional 2010. Instituto Nacional de Estadísticas. Disponible en línea [http://www.ine.cl/canales/chile\\_estadistico/territorio/iner/2010/pdf/informe\\_economico\\_regional\\_enero\\_marzo\\_2010.pdf](http://www.ine.cl/canales/chile_estadistico/territorio/iner/2010/pdf/informe_economico_regional_enero_marzo_2010.pdf); visitado Diciembre 2011.

Jacob, D.J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34, 2131-2159.

Kang, D.W., Aneja, V.P., Mathur, R., Ray, J.D., 2004. Observed and modeled VOC chemistry under high VOC/NOx conditions in the Southeast United States national parks. *Atmospheric Environment* 38, 4969-4974.

Kawamoto, T., Pham, T.T.P., Matsuda, T., Oyama, T., Tanaka, M., Yu, H.S., Uchiyama, I., 2011. Historical review on development of environmental quality standards and guideline values for air pollutants in Japan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 296-304.

Kucera, V., Fitz, S., 1995. Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments. *Water Air and Soil Pollution* 85, 153-165.

Lawrence, M.G., Butler, T.M., Steinkamp, J., Gurjar, B.R., Lelieveld, J., 2007. Regional pollution potentials of megacities and other major population centers. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 3969-3987.

Martilli, A., Neftel, A., Favaro, G., Kirchner, F., Sillman, S., Clappier, A., 2002. Simulation of the ozone formation in the northern part of the Po Valley. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107.

Matsunaga, S.N., Chatani, S., Morikawa, T., Nakatsuka, S., Suthawaree, J., Tajima, Y., Kato, S., Kajii, Y., Minoura, H., 2010. Evaluation of non-methane hydrocarbon (NMHC) emissions based on an ambient air measurement in Tokyo area, Japan. *Atmospheric Environment* 44, 4982-4993.

Mentel, T.F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Dal Maso, M., Fisseha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Griffiths, P.T., Dinar, E., Rudich, Y., Wahner, A., 2009. Photochemical production of aerosols from real plant emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4387-4406.

Molina, M.J., Molina, L.T., 2004. Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54, 644-680.



Morales, R.G.E., Leiva, M., 2005. Contaminación por Ozono. Distribuciones Temporales y Focales en la Ciudad de Santiago. "Contaminación Atmosférica Urbana", Editorial Universitaria, Centro de Química Ambiental, Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, ISBN: 956-11-1835-1.

Na, K., Kim, Y.P., 2001. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 35, 2603-2614.

Neffel, A., Spirig, C., Prevot, A.S.H., Furger, M., Stutz, J., Vogel, B., Hjorth, J., 2002. Sensitivity of photooxidant production in the Milan Basin: An overview of results from a EUROTRAC-2 Limitation of Oxidant Production field experiment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107.

Ostro, B.D., Tran, H., Levy, J.I., 2006. The health benefits of reduced tropospheric ozone in California. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 1007-1021.

Parrish, D.D., Singh, H.B., Molina, L., Madronich, S., 2011. Air quality progress in North American megacities: A review. *Atmospheric Environment* 45, 7015-7025.

Rahman, I.U., Massaro, G.D., Massaro, D., 1992. Exposure of Rats to Ozone - Evidence of Damage to Heart and Brain. *Free Radical Biology and Medicine* 12, 323-326.

Rappengluck, B., Oyola, P., Olaeta, I., Fabian, P., 2000. The evolution of photochemical smog in the Metropolitan Area of Santiago de Chile. *Journal of Applied Meteorology* 39, 275-290.

Rappengluck, B., Schmitz, R., Bauerfeind, M., Cereceda-Balic, F., von Baer, D., Jorquera, H., Silva, Y., Oyola, P., 2005. An urban photochemistry study in Santiago de Chile. *Atmospheric Environment* 39, 2913-2931.

Schönbein, C.F., 1840. On the Odour Accompanying Electricity and on the Probability of its Dependence on the Presence of a New Substance. *Philosophical Magazine* 17: 293–294.

Seguel, R.J., Morales S, R.G.E., Leiva G, M.A., 2012. Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution* 162, 72-79.

Selin N.E., Wu S., Nam K., Reilly J. M., Paltsev S., Prinn R., Webster M. 2009. Global Health and Economics Impacts of Future Ozone Pollution. MIT Joint Program on the Science and Policy of Global Change.

Shao, M., Zhang, Y.H., Zeng, L.M., Tang, X.Y., Zhang, J., Zhong, L.J., Wang, B.G., 2009. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO(x) in its production. *Journal of Environmental Management* 90, 512-518.

Shearer, S.M., Harley, R.A., Jin, L., Brown, N.J., 2012. Comparison of SAPRC99 and SAPRC07 mechanisms in photochemical modeling for central California. *Atmospheric Environment* 46, 205-216.

Sillman, S., West, J.J., 2009. Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 3477-3489.

So, K.L., Wang, T., 2004. C3-C12 NMHC in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity. *Science of the Total Environment* (2004) 328, 161-174.

Tang, J.H., Chan, L.Y., Chan, C.Y., Li, Y.S., Chang, C.C., Liu, S.C., Wu, D., Li, Y.D., 2007. Characteristic and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China. *Atmospheric Environmental* 41, 8620-8632.

Tang, J.H., Chan, L.Y., Chang, C.C., Liu, S., Li, Y.S., 2009. Characteristics and sources of non-methane hydrocarbons in background atmospheres of eastern,

southwestern, and southern China. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 114.

USEPA, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-14A: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency.

Utembe, S.R., Watson, L.A., Shallcross, D.E., Jenkin, M.E., 2009. A Common Representative Intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. Part 3: Development of a secondary organic aerosol module. *Atmospheric Environment* 43, 1982-1990.

Van Dingenen, R., Dentener, F.J., Raes, F., Krol, M.C., Emberson, L., Cofala, J., 2009. The global impact of ozone on agricultural crop yields under current and future air quality legislation. *Atmospheric Environment* 43, 604-618.

Vlachokostas, C., Nastis, S.A., Achillas, C., Kalogeropoulos, K., Karmiris, I., Moussiopoulos, N., Chourdakis, E., Baniyas, G., Limperi, N., 2010. Economic damages of ozone air pollution to crops using combined air quality and GIS modelling. *Atmospheric Environment* 44, 3352-3361.






Wang, D.K.W., Austin, C.C., 2006. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: canister methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 1099-1120.

Zheng, J.Y., Shao, M., Che, W.W., Zhang, L.J., Zhong, L.J., Zhang, Y.H., Streets, D., 2009. Speciated VOC Emission Inventory and Spatial Patterns of Ozone Formation Potential in the Pearl River Delta, China. *Environmental Science & Technology* 43, 8580-8586.

Zielinska B., Sagebiel J.C., Harshfield G., Gertler A.W., Pierson W. R.. 1996. Volatile organic Compunds up tp C20 from motor vehicles; measurement methods. Atmospheric Environmental 30, 2269-2286.

## **VI. ANEXOS**

### Listado de nombres y estructuras químicas de los COV especiados en el estudio

N°	Abreviatura	Nombre	Estructura
1	acetyl	etino	
2	ethene	eteno	
3	ethane	etano	
4	lprope	propeno	
5	lpropa	propano	

---

6

lbud13

1,3-butadieno



7

lbut1e

1-buteno



8

lc2but

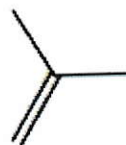
cis-2-buteno



9

libute

2-metilpropeno



10

lt2but

trans-2-buteno



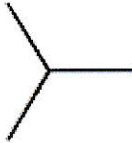
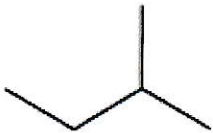



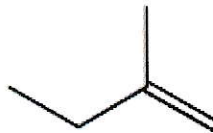
11

lbutan

butano



---

12	libuta	2-metilpropano	
13	lipent	2-metilbutano	
14	lpent	pentano	
15	lbud12	1,2-dimetilbutano	
16	pente1	1-penteno	
17	b1e2m	2-metil-1-penteno	

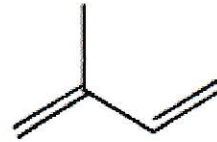
---



18

ipren

2-metil-1,3-buteno



19

t2pene

trans-2-penteno



20

c2pene

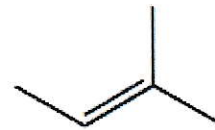
cis-2-penteno



21

b2e2m

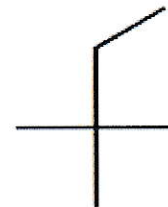
2-metil-2-buteno



22

bu22dm

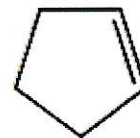
2,2-dimetilbutano



23

cpente

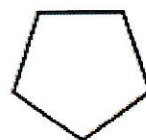
ciclopenteno



24

cpenta

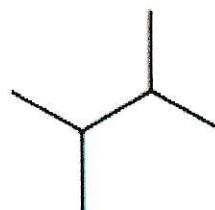
ciclopentano



25

bu23dm

2,3-dimetilbutano



26

pena2m

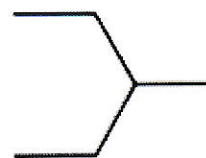
2-metilpentano



27

pena3m

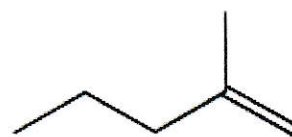
3-metilpentano



28

p1e2me

2-metil-1-penteno

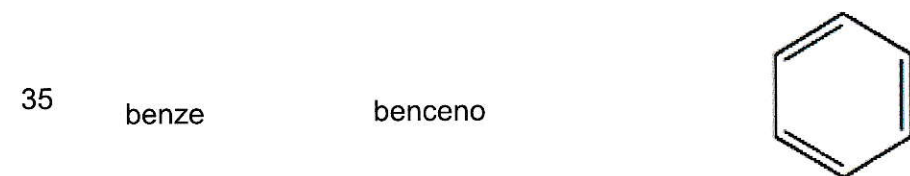
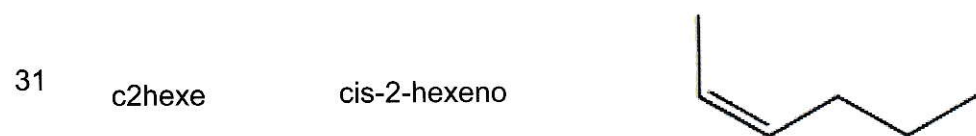


29

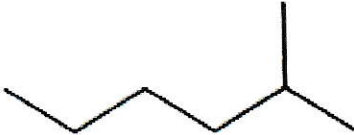
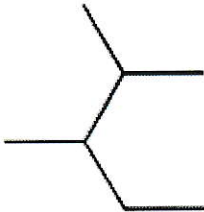


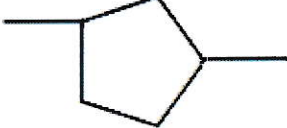

n\_hex

hexano



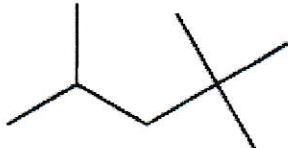

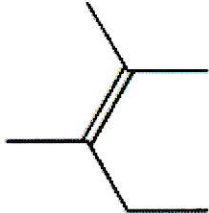
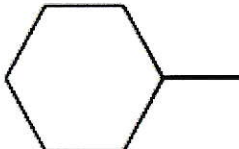
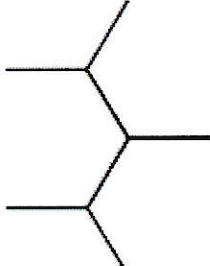
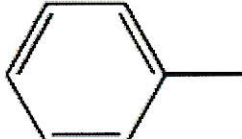


---

36	hexa2m	2-metilhexano	
37	pen23m	2,3-dimetilhexano	
38	cyhexe	ciclohexeno	
39	hexa3m	3-metilhexano	
40	cpa13m	1,3-dimetilciclopentano	
41	hep1e	1-hepteno	

---

---

42	pa224m	2,2,4-trimetilpentano	
43	n_hept	heptano	
44	p2e23m	2,3-dimetil-2-penteno	
45	mecyhx	metilciclohexano	
46	pa234m	2,3,4-trimetilpentano	
47	tolue	tolueno	

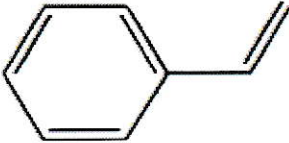
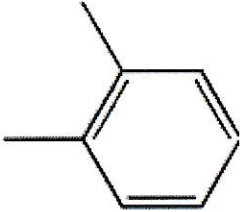


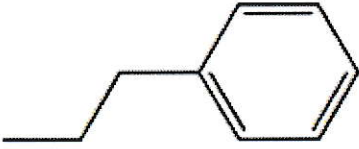
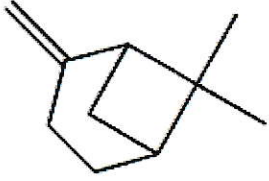
---

---

48	hep2me	2-metilheptano	
49	hep4me	4-metilheptano	
50	hep3me	3-metilheptano	
51	n_oct	octano	
52	etbz	etilbenceno	
53	mp_xyl	1,3-dimetilbenceno 1,4-dimetilbenceno	

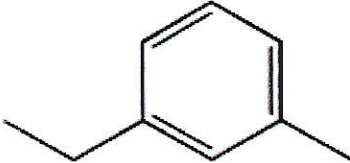
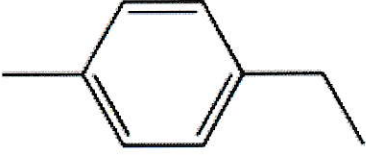
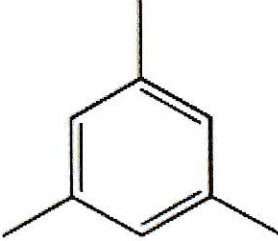
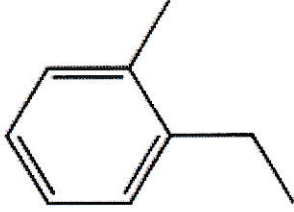
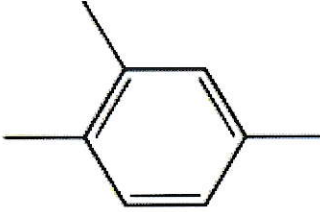

---

---

54	styr	estireno	
55	o_xyl	1,2-dimetilbenceno	
56	n_non	nonano	
57	iprbz	isopropilbenceno	
58	n_prbz	propilbenceno	
59	a_pine	(1S,5S)-6,6-dimetil-2-metilenobiciclo[3.1.1]heptano	

---

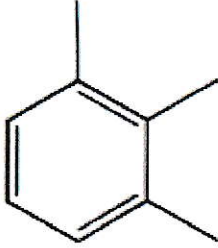
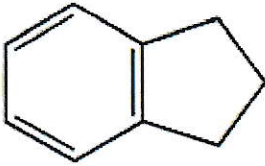
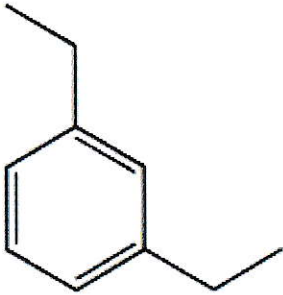
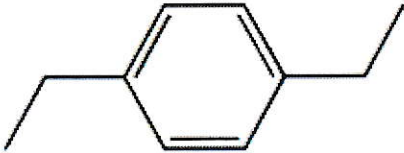
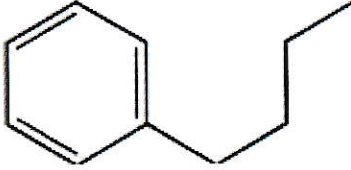

---

60	m_etol	1-etil-3-metilbenceno	
61	p_etol	1-etil-4-metilbenceno	
62	bz135m	1,3,5-trimetilbenceno	
63	o_etol	1-etil-2-metilbenceno	
64	bz124m	1,2,4-trimetilbenceno	
65	n_dec	decano	

---



---

66	bz123m	1,2,3-trimetilbenceno	
67	indan	indano	
68	detbz13	1,3-dietilbenceno	
69	detbz14	1,4-dietilbenceno	
70	n_bubz	butilbenceno	
71	n_unde	undecano	

---