

H-FC
Ambiental
YS
J



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Escuela de Ciencias

**ANÁLISIS DE SONDEOS DE OZONO EN ISLA DE
PASCUA (27°S 109°W 51 m.s.n.m.):
REPRESENTATIVIDAD Y TENDENCIAS**

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

QUIMICO AMBIENTAL

RAFAEL ALEJANDRO VALDÉS GUARDA

Directora de seminario de Título: Dra. Laura Gallardo K.

Junio, 2003

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO

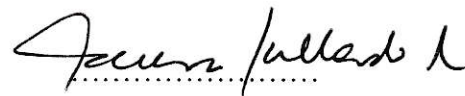
Se informa a la escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el alumno

Rafael Alejandro Valdés Guarda

ha sido aprobado por la comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental

Directora de Seminario de Título:

Dra. Laura Gallardo



Comisión de Evaluación:

Dra. Laura Gallardo K.

Dr. Manuel Leiva.

Dr. Jorge Carrasco.



*Dedicada a mis padres Rafael e Isabel
y especialmente a Lucia*

AGRADECIMIENTOS

Doy las gracias a todos aquellos que colaboraron en el resultado de este trabajo, especialmente a la Dra. Laura Gallardo y a Sr. Juan Quintana, por el apoyo, guía y sobre todo paciencia conmigo. Mis agradecimientos al CMM y a la DMC, por la información e infraestructura entregada en este trabajo. También, gracias a todos los profesores que me dieron formación durante la carrera.

Agradezco a mis Padres, ya que gracias a ellos estoy en el camino que me gusta. Gracias por el apoyo, enseñanza y sobre todo por que con su ejemplo aprendí a ser. Gracias a mis hermanos, Isabel, Miguel y Francisco, por ser quienes son.

Mención especial para mis amigos, Juan José, Álvaro's, Roxana, Ely, Pedro, Rodrigo, Vicente, Osvaldo, José, Marcelo, a la comunidad ULA ULA y a todos los que compartieron conmigo este largo camino de aprendizaje. Gracias a Claudio por las conversaciones estadísticas y a Ruiz por su preocupación internacional.

Finalmente quiero dar las gracias a una persona muy especial para mí, por la que todo tiene sentido. Con amor, gracias Pilu.

INDICE DE CONTENIDO

INDICE DE CONTENIDO.....	iv
INDICE DE TABLAS	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	x
SUMMARY	xi
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 MARCO TEÓRICO	6
2.1 El ozono	6
2.1.2 Ozono estratosférico	9
2.1.3 Ozono troposférico	12
2.2 Medición de ozono.....	19
2.2.1 Principios de medición.....	20
2.3 Mediciones	29
2.3.1 Monitoreo.....	29
2.3.2 Campañas.....	35
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1 Estación monitora de Isla de Pascua	36

3.2	Entorno y paisaje de la estación.....	37
3.3	Meteorología y clima	39
3.4	Instrumentación.....	44
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1	Representatividad y Tendencias.....	51
4.1.1	Análisis de representatividad.....	51
4.1.2	Tendencias	67
5	CONCLUSIONES	75
6	BIBLIOGRAFÍA	78
	Bibliografía citada	78
	Bibliografía consultada.....	81
	Páginas web consultadas	83
	ANEXO A: El radical OH en la química de la tropósfera	85
	ANEXO B: Campaña JOSIE	89
	ANEXO C: Operación, mantenimiento y protocolo de calibración.....	93
	ANEXO D: Análisis de componentes principales y de conglomerado.....	96
	ANEXO E: Análisis utilizando el método de Montecarlo	100

INDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Inventario de emisiones globales de NO _x (IPCC, 2001).....	14
Tabla 2-2 Diferencia en la estimación de modelos del influjo de ozono estratosférico (IPCC, 2001).....	17
Tabla 2-3 Balance de ozono troposférico calculado por un modelo de química y transporte global. Unidad: 10 ¹⁰ moléculas · cm ⁻² · s ⁻¹ Las regiones son tropósfera global (TG), tropósfera del hemisferio norte (THN), tropósfera del hemisferio sur (THS), tropósfera continental (TC) y tropósfera marina (TM). El transporte neto esta dado en términos del intercambio tropósfera-estratósfera y el intercambio entre los hemisferios, mientras que P(O ₃) es la producción fotoquímica de ozono y L(O ₃) es la destrucción fotoquímica. P(O ₃) _{neto} = P(O ₃) - L(O ₃) (Crutzen, 1999).....	19
Tabla 3-1 Rango en el tiempo de respuesta (Komhyr, 1969)	48
Tabla 3-2 Sensibilidad y precisión del método (Väisälä, 1991)	49
Tabla 3-3 Características de las partes de la radiosonda. (Väisälä, 1991).....	50
Tabla 4-1 Número de sondeos por estación y por año (DMC)	52
Tabla 4-2 Número de sondeos por estación y por año. Vuelos NASA	55
Tabla 4-3 Varianza explicada para cada componente	59
Tabla B-1 Primera campaña JOSIE (fuente JOSIE, página web)	91
Tabla B-2 Segunda campaña JOSIE (fuente JOSIE, página web).....	91
Tabla D-1 Fecha de los Vuelos	99

INDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Esquema de una molécula de ozono (fuente Kleinberg y otros, 1914).....	6
Figura 2-2 Esquema de hibridaciones de las moléculas de ozono (fuente Kleinberg	7
Figura 2-3 Espectro de absorción electromagnética de O ₂ , O ₃ , H ₂ O y CO ₂ (Fuente Seinfeld y Pandis, 1998)	8
Figura 2-4 Perfil experimental de la campaña JOSIE (fuente Smit y otros, 1998).....	24
Figura 2-5 Espectro DOAS (fuente Pitts y Pitts, 1986).....	28
Figura 2-6 Red de estaciones de Monitoreo Automatico de la Calidad del Aire y Meteorología (fuente SESMA, 2003, página web).....	30
Figura 2-7 Red de vigilancia mundial (fuente GAW, 2003 página web).....	31
Figura 2-8 Climatología TOMS (1979-1992) (fuente NASA-TOMS, 2003 página web)	33
Figura 2-9 Climatología TOR (1979-2000) (fuente Fishman y otros, 2002).....	34
Figura 3-1 Mapa de ubicación de Isla de Pascua.	36
Figura 3-2 Mapa de Isla de pascua (fuente IGM, 2003).....	38
Figura 3-3 Climatograma Isla de Pascua período 1961-2000.....	40
Figura 3-4 Presión, temperatura y humedad relativa promedio para las cuatro estaciones de acuerdo a los perfiles medidos en Isla de Pascua.....	42
Figura 3-5 Perfil de vientos zonales sobre Isla de Pascua (fuente NCEP-NCAR, 2003 página web)	43

Figura 3-6 Esquema de la sonda tipo celda de concentración electroquímica CCE (fuente Smith, 1998).	44
Figura 4-1 Mediciones de Ozono por mes - Isla de Pascua, período 1995 – 2001	53
Figura 4-2 Perfiles estacionales con los datos de la DMC.....	54
Figura 4-3 Histogramas de muestreos	56
Figura 4-4 Perfil mediante promedio aritmético	58
Figura 4-5 Perfil de la primera componente principal que explicar el 50,3% de la varianza de los datos	59
Figura 4-6 Perfil del primer grupo y que reúne al 20,7 % del total de sondeos analizados.	60
Figura 4-7 Perfiles promedio para los tres grupos obtenidos mediante análisis de conglomerado.	61
Figura 4-8 Distribución estacional de sondeos.....	62
Figura 4-9 Vorticidad potencial generada entre el 2 y el 7 de Mayo de 1997, debido al paso de una vaguada profunda.....	64
Figura 4-10 Perfil de ozono en ocurrencia de una intrusión de aire estratosférico para el día 4 de Mayo de 1997.....	64
Figura 4-11 Variación estacional de ozono en mPa, para cuatro niveles de altura que corresponden a los niveles de presión 1000, 500, 150 y 70 hPa.	65
Figura 4-12 Comparación medición de ozono en Isla de Pascua y Santiago Los datos de Santiago fueron obtenidos de la página web del ministerio de salud.	67

Figura 4-13 Tendencia en la tropósfera baja a 1000 hPa.....	69
Figura 4-14 Tendencia en la tropósfera media a 500 hPa.....	69
Figura 4-15 Tendencia en la tropósfera alta a 150 hPa	70
Figura 4-16 Tendencia en la estratósfera baja a 70 hPa	70
Figura 4-17(a) Frecuencia de anomalías en la tropósfera baja	71
Figura 4-17(b) Frecuencia de anomalías en la tropósfera baja	71
Figura 4-18(a) Frecuencia de anomalías en la tropósfera media	71
Figura 4-18(b) Frecuencia de anomalías en la tropósfera media	73
Figura 4-19(a) Frecuencia de anomalías en la tropósfera alta	71
Figura 4-19(b) Frecuencia de anomalías en la tropósfera alta	71
Figura 4-20(a) Frecuencia de anomalías en la estratósfera baja	71
Figura 4-20(b) Frecuencia de anomalías en la estratósfera baja	71
Figura B-1 Esquema del instrumento utilizado en el experimento JOSIE (fuente Smith, 1998)	89
Figura D-1 Relación Varianza externa e interna.....	97

RESUMEN

En Isla de Pascua (27°S, 109°O, 51 m.s.n.m.) se registran desde 1996 sondeos de ozono (O₃) por parte de la Dirección Meteorológica de Chile (DMC) bajo el Programa Global de Vigilancia de la Atmósfera de la Organización Mundial de Meteorología (OMM). Estos constituyen una fuente única y valiosa de información en un área del mundo muy desprovista de observaciones y cuyo análisis fue el objeto de este trabajo. El análisis se orientó hacia la determinación de tendencias temporales y la evaluación de la representatividad de los datos recolectados en Pascua y fue abordado a través de herramientas de análisis estadístico y la interpretación de campos meteorológicos para la zona de interés.

Los resultados muestran que la estación de Isla de Pascua es representativa de las condiciones regionales del Pacífico subtropical. Se observa un máximo primaveral en las razones de mezcla de O₃, a todas las alturas, asociado, por una parte, a intrusiones de aire estratosférico en conjunción con la presencia sobre Pascua de la corriente en chorro subtropical y, por otra parte, la subsidencia de aire enriquecido en O₃ desde la alta tropósfera y que se asocia a la quema de biomasa en África y América del Sur. También se distingue un mínimo estival que se explica, por un lado, por la influencia de masas de aire tropicales, típicamente pobres en óxidos de nitrógeno y en las cuales prevalece la destrucción fotoquímica de O₃ y, por otro lado, por la menor frecuencia de procesos que favorezcan el intercambio entre estratósfera y tropósfera. Respecto de tendencias en temporales en el O₃ medido en Pascua, éstas resultan no ser significativas. No obstante, hay evidencia de variabilidad interanual asociada al fenómeno El Niño Oscilación del Sur.

Palabras clave: *Isla de Pascua, sondeos de ozono.*

SUMMARY

At Easter Island (27°S, 109°W, 51 m.a.s.l.) ozone (O₃) soundings have been collected since early 1996 by the Chilean Weather Office (DMC) under the Global Atmospheric Watch (GAW) program of the World Meteorological Organization (WMO). These soundings constitute a unique and valuable source of information in an area of the world badly covered by observations. The analysis of these data has been the purpose of this work. This analysis has focused on the determination of temporal trends and the evaluation of the representativity of the data collected on Easter Island. The tools used for this purpose are statistical analyses and interpretation of weather fields for the area of interest.

The results show that the Easter Island station is representative of the background conditions of the subtropical Pacific. There is a spring maximum in O₃ mixing ratios, at all altitudes, associated with, on the one hand, intrusions of stratospheric air in conjunction with the presence over Easter Island of the subtropical jet stream (STJ), and, on the other hand, with the subsidence of O₃-rich air from the upper troposphere linked to the biomass burning over tropical areas of South America and Africa. There is also a summer minimum explained, on the one hand, by the arrival of tropical air masses, typically poor in nitrogen oxides, in which photochemical O₃ destruction prevails, and, on the other hand, due to the lesser frequency of processes that induce stratosphere-troposphere exchange (STE). Regarding the temporal trends in O₃ measured over Easter Island, these are not significant. Nevertheless, there is evidence of interannual variability associated to El Niño Southern Oscillation (ENSO).

Key-words: *Easter Island, Ozone Soundings.*

1 INTRODUCCIÓN

La presencia de ozono (O_3) en la tropósfera se encuentra a nivel de trazas, normalmente inferiores a 100 ppbv. Sin embargo, éste desempeña un papel importante en los procesos oxidativos de gases reducidos de la baja atmósfera (*Crutzen, 1995*), particularmente a través de la formación de radicales hidroxilo (OH):



El ozono es fotolizado y escindido por radiación solar con longitudes de onda inferiores a 315 nm (1.1). Como producto de ello, se genera un oxígeno en un estado electrónico excitado que, al reaccionar con vapor de agua, forma radicales hidroxilo (1.2). El OH es responsable de la oxidación en fase gaseosa de la mayor parte de las trazas atmosféricas (Anexo A).

El balance troposférico de ozono está determinado por cuatro flujos principales: la producción y la destrucción fotoquímica, la intrusión de ozono desde la estratósfera y la deposición a la superficie (e.g. *Lelieveld y Dentener, 2000*).

En la tropósfera el O_3 se produce a partir de la fotólisis del NO_2 :

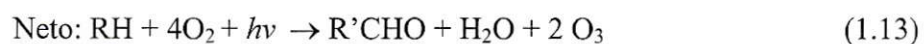




Por otro lado, el O_3 es consumido en el proceso de oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido nítrico (NO_2):



En ausencia de otros agentes oxidantes, se establece un equilibrio fotoquímico entre la producción y destrucción de ozono. Sin embargo, la presencia de otros agentes oxidantes, denominados genéricamente RO_2 , provenientes de la oxidación de hidrocarburos, rompe este balance teniéndose una producción neta de O_3 . Lo que sucede es que los otros agentes oxidantes (RO_2) son capaces de oxidar el NO a NO_2 sin consumo de ozono lo cual resulta en un incremento neto de las concentraciones de ozono de acuerdo a las siguientes reacciones:



donde RH representa un hidrocarburo no metánico (HCNM) y R' es un compuesto orgánico reactivo, en este caso, aldehído proveniente de la oxidación de un hidrocarburo y RO₂ un peróxido.

Los mecanismos de destrucción de ozono tienen lugar, principalmente, como ya se indicó, por la radiación de energía suficiente para generar la ruptura del enlace formado entre los átomos de oxígeno y por la presencia de agua generándose radicales OH. Además de estos procesos, hay que considerar la destrucción de ozono cerca de la superficie por deposición seca (*e.g. Seinfeld y Pandis, 1998*).

Con el aumento de la producción industrial y la quema de combustibles fósiles durante los últimos 30 años, aumentó la emisión de gases que promueven la formación de ozono, tales como NO_x, CH₄ y CO, aumentando la producción de ozono troposférico, principalmente en el hemisferio norte, zonas industrializadas como Europa, América y Asia. Es así como mediciones realizadas entre 1979 y 1992 por el instrumento satelital TOMS (*Fishman, 1997*) indican un aumento de 1,5 % anual en las concentraciones de ozono sobre el Océano Pacífico tropical y América del sur y un aumento de 2 % anual en lugares remotos en Europa. Este aumento ha motivado estudios en busca de encontrar planes de control de emisiones contaminantes y la búsqueda de tecnologías de abatimiento o alternativas al petróleo. Dentro de este marco, para cuantificar los cambios en la distribución de ozono se ha implementado una red de vigilancia mundial de ozono la cual se ve en la figura 2-7.

La presencia de ozono en altas concentraciones, mayores a $120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ N en un promedio de 8 horas según la legislación chilena (Decreto Supremo N° 112/02), es considerada un contaminante, debido a sus efectos negativos en la salud de las personas. Si bien no se ha establecido todavía una norma secundaria en Chile, esto es, destinada a proteger a la vegetación, el ozono puede ser muy dañino para la vida vegetal (*e.g.*, *García-Huidobro, 1999*). En las urbes y viento abajo de ellas, dadas las altas concentraciones de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, se da lugar, en general, a la formación de ozono y otros compuestos oxidantes. Esto es lo que se conoce como "smog fotoquímico" (*e.g.*, *Brasseur y otros., 1999*). También en zonas tropicales donde grandes extensiones de pastizales y bosques son quemados también se da lugar a la formación de ozono viento abajo de dichas emanaciones (*e.g.*, *Crutzen, 1995*).

En vista de los antecedentes indicados y para entender y cuantificar la relación entre cambios de la composición atmosférica, cambios regionales y globales del clima, la Organización Mundial de Meteorología (OMM) ha establecido la Red de Vigilancia de la Atmósfera Global (En Inglés, GAW "*Global Atmospheric Watch*"). Esta red, a su vez, está compuesta de varias subredes que se preocupan de varios aspectos regionales. Desde fines de 1995, como parte del proyecto "Red del Cono Sur" de GAW, se instalaron tres estaciones monitoras en Chile:

- En las dependencias del Observatorio Astronómico Interamericano de Cerro Tololo se instalaron monitores meteorológicos, de radiación total y ultravioleta y un sensor de ozono superficial.

- En dependencias de la Universidad Austral de Valdivia se instaló un monitor de alta resolución de radiación ultravioleta.
- En Isla de Pascua se instalaron instrumentos meteorológicos y un sondeador de ozono.

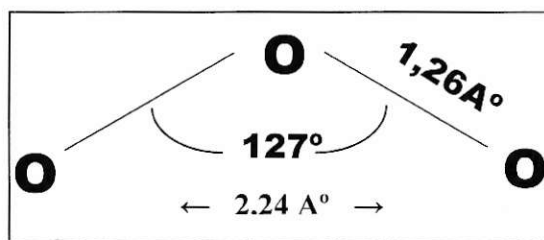
Los datos que aportan las estaciones como Cerro Tololo (30°S 70°W 2200 m.s.n.m.), Isla de Pascua y Valdivia (39°S 73°W) son importantes para establecer y evaluar los cambios en la concentración de ozono derivados de las variaciones de las condiciones naturales de la atmósfera y de las actividades antrópicas, tanto en el ámbito global como en el regional (*e.g.*, Logan, 1985; Logan, 1999; Thompson, 2002 *en prensa*). Hasta ahora, sólo los datos recopilados en Tololo y Valdivia han sido analizados sistemáticamente (*e.g.*, Gallardo y otros., 2000; Kalthoff y otros., 2002; Rondanelli y otros., 2002). Los datos de Isla de Pascua, alrededor de 68 sondeos desde la superficie hasta unos 40 Km de altitud, con frecuencia semanal o mensual, entre los años 1995 y 2002, son el tema de esta tesis y de trabajo de investigación en curso (Gallardo y otros., 2003). Este trabajo evalúa los sondeos realizados en Isla de Pascua, con énfasis en su representatividad y en la determinación de tendencias temporales.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 El ozono

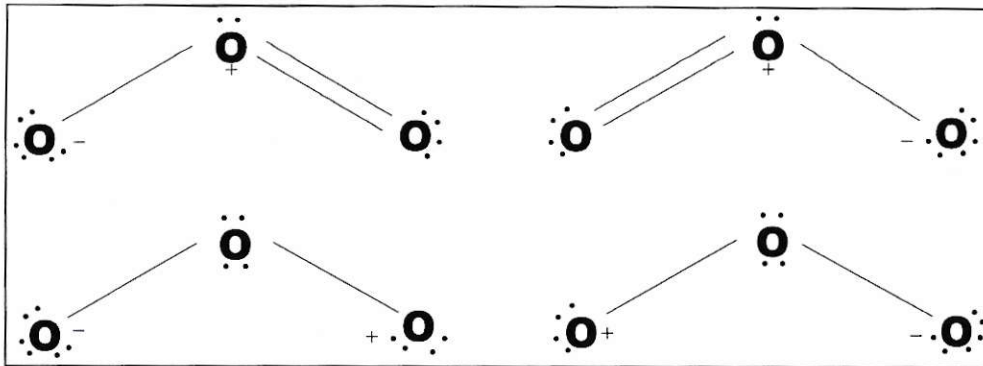
El ozono (O_3 , figura 2-1) es un gas ligero de color azul, su punto de fusión y ebullición son de $-249,6^\circ C$ y $-111,5^\circ C$ respectivamente.

Figura 2-1 Esquema de una molécula de ozono (fuente Kleinberg y otros, 1914)



El ozono es un agente oxidante reactivo, con un potencial de reducción de 2,07 V, siendo solo superado por el fluor en disolución ácida (Kleinberg y otros, 1914). La estructura de la molécula de ozono es triangular, de acuerdo a datos de difracción de electrones y el espectro infrarrojo (Kleinberg y otros, 1914). La distancia entre los átomos de oxígeno es intermedia entre los valores teóricos de $1,48 \text{ \AA}$ para un enlace simple y de $1,10 \text{ \AA}$ para un enlace doble, siendo finalmente de $1,26 \text{ \AA}$. Esto se ha interpretado en el sentido de admitir que la molécula original es un híbrido por resonancia de las siguientes formas (figura 2-2; Kleinberg y otros, 1914):

Figura 2-2 Esquema de hibridaciones de las moléculas de ozono (fuente Kleinberg y otros, 1914)



El ozono es producido en forma natural en la atmósfera en cantidades traza. Fue descubierto por C. F. Shönbein a mediados del siglo XIX (*Brasseur y otros, 1999*), nombrándolo de esta forma por su particular olor (en griego la palabra olor es *ozein*).

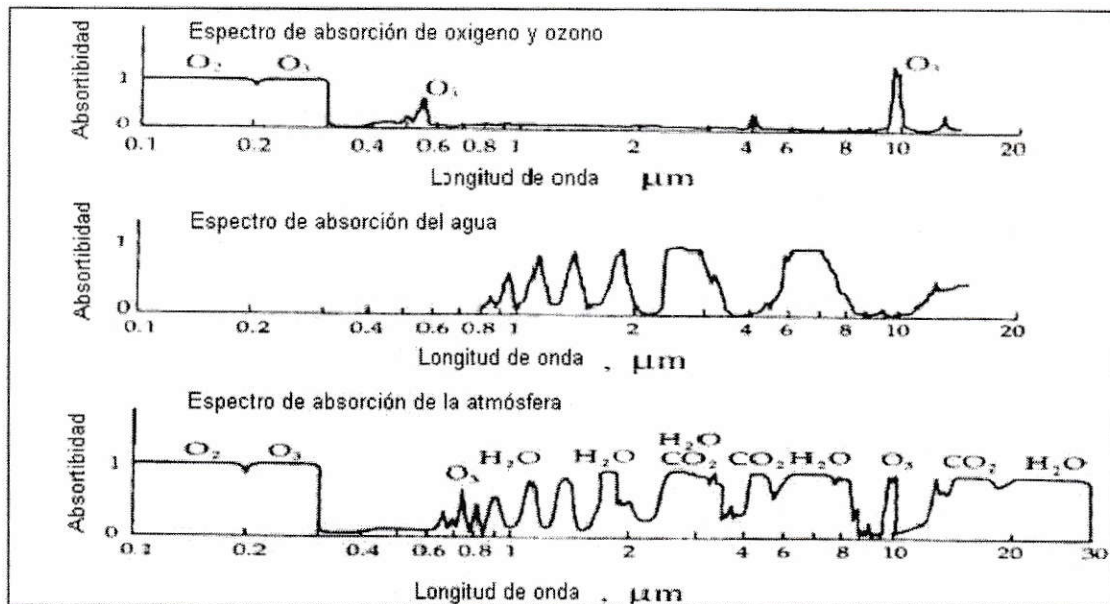
El O_3 , gracias a su capacidad de absorber radiación electromagnética en diferentes longitudes de onda del espectro electromagnético (figura 2-3), cumple cuatro (4) roles principales:

a. Filtro de la radiación ultravioleta (UV)

Alrededor del 90 % del ozono se encuentra en la estratósfera cumpliendo como rol principal el control de la radiación electromagnética (REM) que llega a la superficie de la tierra, ya que absorbe prácticamente toda la REM de onda corta ó ultravioleta entre 240 a 320 nm, tal como se muestra en la figura 2-3. La radiación entre 240 y 290 nm, denominada UV-C es dañina para organismos unicelulares, mientras que la radiación

comprendida entre los 290 a 320 nm, llamada UV-B es biológicamente activa, lo cual puede causar cáncer en organismos susceptibles (Rowland, 1995).

Figura 2-3 Espectro de absorción electromagnética de O₂, O₃, H₂O y CO₂ (Fuente Seinfeld y Pandis, 1998)



b. Gas de efecto invernadero

El ozono participa del balance térmico del planeta absorbiendo radiación electromagnética en el espectro infrarrojo (IR), de longitud de onda menor a 10 μm aproximadamente. El ozono como gas invernadero, es 2000 veces más efectivo que el dióxido de carbono (CO₂) medido sobre una base de comparación molecular (IPCC, 2001).

c. Precursor de la capacidad oxidativa de la atmósfera

Otra función que cumple el ozono en la tropósfera es controlar indirectamente los procesos oxidativos que ocurren en la tropósfera mediante su participación en la formación del radical hidroxilo (OH). En efecto, la mayor parte de los compuestos naturales y antropogénicos son capaces de reaccionar con el radical OH (*e.g. Crutzen y Lawrence, 1999*).

d. Motor de la circulación de la estratósfera

La absorción de radiación UV por el ozono es la principal fuente de energía de la estratósfera (*Brasseur y otros, 1999*). El balance entre esta absorción y el enfriamiento radiativo explica la estructura térmica de la estratósfera y su estabilidad y el movimiento de las masas de aire desde el polo que recibe radiación (verano) hacia el polo oculto del sol (invierno).

2.1.2 Ozono estratosférico

El ozono es el elemento traza más importante de la estratósfera alcanzando una razón de mezcla de entre 10 y 20 ppm. Chapman propuso en 1930, un mecanismo para la producción de ozono en la estratósfera. En este mecanismo predice que la mayor parte de la acumulación y formación del ozono ocurre alrededor de los 30 Km de altura en presencia de radiación solar de longitud de onda menor a 242 nm. La energía producida

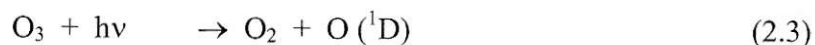
por un fotón a esa longitud de onda es suficiente para fotolizar una molécula de oxígeno, la cual posee una energía de enlace de $498 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La reacción que describe este proceso es:



donde el oxígeno atómico está en estado de triplete y reacciona con O_2 para formar ozono mediante la reacción:



donde M es una molécula inerte, la cual puede ser O_2 o N_2 . Esta estabiliza la energía del átomo de oxígeno electrónicamente excitado, absorbiendo el exceso de energía. El ozono formado en la reacción 2.2 absorbe radiación solar entre 240 y 320 nm descomponiéndose de acuerdo a la reacción:



también puede reaccionar con oxígeno atómico para dar dos moléculas de oxígeno según:



este mecanismo es un ciclo cuyo efecto neto es la absorción de radiación UV.

Sin embargo, el mecanismo de Chapman no explica el balance neto en la concentración de ozono. Reacciones adicionales en el consumo de ozono fueron agregadas, pero no fue

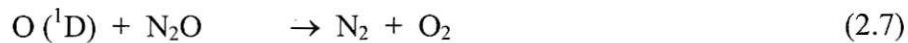
hasta 1970 en que se aclaró la importancia de los óxidos de nitrógeno NO_x en la destrucción de ozono en la estratosfera (Seinfeld y Pandis, 1998).

a. Óxidos de nitrógeno y ozono

La principal fuente de NO_x en la estratosfera es el óxido nitroso (N_2O), el cual es inyectado desde la tropósfera gracias a masas de aire que atraviesan la tropopausa en los trópicos (Seinfeld y Pandis, 1998). Aproximadamente el 90 % del N_2O es destruido por fotólisis según:



el resto reacciona formando NO o recuperándose el nitrógeno molecular:



La primera reacción ocurre en un 58% de la veces, mientras que la segunda en un 42 %.

El NO producido reacciona rápidamente con ozono produciendo el ciclo:



La reacción entre NO y O₃ tiene un tiempo característico de 100 s (*Crutzen, 1995*). Si la concentración de O atómico es suficientemente abundante como para reaccionar con NO₂, puede controlar la destrucción de ozono, por lo que la mayor destrucción de O₃ ocurre con luz de día, al aumentar la concentración de O atómico.

Desde 1980 aproximadamente se ha detectado una marcada disminución del ozono estratosférico en los polos antártico y ártico en los meses de primavera al aparecer el sol en los polos (*Brasseur y otros, 1999*). Esto se debe principalmente a la emisión de compuestos clorofluorcarbonados (CFCs), los cuales, junto con la luz solar y nubes polares e estratosféricas, catalizan la destrucción de ozono por mecanismos análogos al descrito (*Solomon, 1999*).

2.1.3 Ozono troposférico

La abundancia troposférica del ozono alcanza entre 10 y 200 ppb de razón de mezcla, lo que representa alrededor de un 10 % del ozono total de la atmósfera. Aunque este porcentaje es pequeño, juega un rol importante en la química de la tropósfera al promover la formación del radical OH (Anexo A).

En un principio, se creía que la existencia de ozono en la tropósfera se debía a la entrada de este desde la estratósfera, a través de procesos de intercambio entre ambos reservorios (en inglés STE, “Stratosphere-Troposphere Exchange”), producto de quiebres en la tropopausa debido por ejemplo, a la ocurrencia de corrientes en chorro. Esta creencia obedecía a la observación de los perfiles verticales de ozono que, en

general, muestran un aumento de la razón de mezcla en altura sugiriendo una fuente estratosférica y mecanismos de remoción en superficie. Sin embargo investigaciones ulteriores han mostrado que la producción y destrucción fotoquímicas son procesos claves para el balance de ozono troposférico (*Crutzen y otros, 1995*). A continuación se revisa cada uno de los flujos que explican la presencia de ozono en la tropósfera.

a. Producción y destrucción fotoquímica de ozono

Seguida de la producción de radical OH (Anexo A), se inicia una serie de reacciones que pueden llevar a la producción o destrucción de ozono, dependiendo de la concentración de NO. Un ejemplo es la cadena oxidativa del monóxido de carbono que da lugar a la formación de O₃ en lugares ricos en NO. La misma cadena oxidativa en ausencia de NO (razones de mezcla menores a 1 ppbv; *Crutzen, 1995*) promueve la destrucción de 2 moléculas de ozono en cada ciclo (ver anexo A).

Las mayores fuentes antropogénicas de NO_x son la quema de combustibles fósiles y la quema de biomasa, según se especifica en el último reporte del Panel Intergubernamental de Cambio Global (*IPCC, 2001*). Las fuentes naturales, como son emisiones desde el suelo y descargas eléctricas, son más inciertas pero comparables en magnitud. Las estimaciones de estos flujos se muestran en la tabla 2-1.

Tabla 2-1 Inventario de emisiones globales de NO_x (IPCC, 2001)

	Hemisferio norte	Hemisferio sur	Global	Rango
NO _x (Tg N/ año)	32	9	41	----
Quema de combustible fósil	20	1,1	21	----
aviones	0,54	0,04	0,58	0,4-0,9
quema de biomasa	3,3	3,1	6,4	2-12
Suelos	3,5	2	5,5	3-12
suelos agrícolas	----	----	2,2	0-4
suelos naturales	----	----	3,2	3-8
Descargas eléctricas	4,4	2,6	7	2-12

b. Intrusión de ozono estratosférico

La transferencia de ozono desde la estratósfera hacia la tropósfera ocurre a través de la tropopausa, principalmente en latitudes extratropicales, o sea latitudes mayores a los 35° a 40° de latitud norte y sur. La tropopausa está definida como el nivel más bajo de altura en el cual la razón de descenso de la temperatura es $2\text{ }^{\circ}\text{K} \cdot \text{Km}^{-1}$ o menos y el promedio entre este nivel y cualquier otro nivel en los siguientes 2 Km, en el cual no se exceda la disminución de temperatura de $2^{\circ}\text{K} \cdot \text{Km}^{-1}$. Una forma alternativa de definir la tropopausa es el nivel en el cual la razón de mezcla de ozono es de 100 ppbv. Mientras la concentración de O₃ se mantiene constante en la tropósfera con niveles menores a 100 ppbv, la concentración de O₃ aumenta fuertemente en la estratósfera, con valores más altos que 100 ppbv. En este contexto se ha mostrado práctico definir la tropopausa en términos de la vorticidad potencial (VP) (Rondanelli, 2001 y en referencias allí citadas).

La VP es una variable conservativa en movimientos adiabáticos sin fricción y caracteriza la rotación de un fluido sobre superficies isentrópicas. De esta forma VP es:

$$VP = -g(\zeta_0 + f) \frac{d\theta}{dp} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

donde $\theta = T (1000/p)^{R/C_p}$, es la temperatura potencial o la temperatura que tendría una parcela de aire, la cual al descender se comprime adiabáticamente hasta el nivel de presión de 1000 hPa; T es la temperatura, p es la presión, g es la aceleración de gravedad, R es la constante específica para el aire seco, C_p es la capacidad calórica del aire, ζ_θ es la vorticidad relativa, f es la vorticidad planetaria. Usando valores típicos de flujo de escala sinóptica, se tienen valores típicos de VP del orden de $-10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{K kg}^{-1}$ lo que es igual a -1 UVP para la tropopausa (el valor negativo es propio del hemisferio sur debido a que la vorticidad planetaria domina sobre la vorticidad relativa), donde UVP es la abreviatura de unidad de vorticidad potencial. La VP en la estratósfera es mayor que en la tropósfera, por lo que se puede definir la tropopausa en términos de VP, y así relacionar la VP y los flujos de O_3 , en la tropopausa, la cual se inclina al interceptar superficies isentrópicas permitiendo intrusiones de aire estratosférico. El transporte entonces puede ser a lo largo (adiabáticamente) o a través (diabáticamente) de superficies isentrópicas. Así fenómenos de escala sinóptica y de pequeña escala deben ser considerados en el estudio de estos procesos.

La utilización de trazadores de aire estratosférico ayuda a cuantificar la intrusión de dicho aire en la tropósfera (Logan, 1985). De esta forma, elementos como el isótopo 90 de estroncio, ^{90}Sr o el isótopo 40 de potasio, ^{40}K que fueron inyectados en la tropósfera

por vía de las explosiones nucleares, han sido utilizados para hacer tales estimaciones (*Crutzen, conversación personal*). Es así que correlaciones entre la VP y la entrada de ^{90}Sr , y entre ^{90}Sr y ^{40}K , resultan útiles para la estimación de la entrada de ozono desde la estratósfera. También el isótopo 7 de berilio, ^7Be , originado en la ionósfera puede ser utilizado como trazador al atravesar la tropopausa y ser cuantificado.

Otros métodos de estimación de la intrusión del ozono desde la estratósfera incluyen el análisis simultáneo de las concentraciones de la familia de los óxidos de nitrógeno reactivos $\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{PANs} + \dots$ excepto en N_2O (*Brasseur y otros, 1999*). Este análisis incluye el conocimiento de las reacciones de producción de NO_y en la baja estratósfera, vía la reacción:



El transporte global de ozono a través de la tropopausa está acotado durante el transcurso de un año. Este flujo es aproximadamente igual a la diferencia entre la producción fotoquímica neta de ozono en la tropósfera y la deposición seca y húmeda (*e.g. Lelieveld y Dentener, 2001*). Sin embargo, hay una diferencia considerable en las estimaciones del flujo de O_3 que cruza la tropopausa en varios modelos (*IPCC, 2001*). Esta distancia es aún mayor cuando se estima la contribución de O_3 de la estratósfera a la tropósfera en tiempo y ubicaciones particulares (Tabla 2-2). Por lo tanto, es crucial mejorar el entendimiento de los aspectos regionales del intercambio entre estratósfera y tropósfera, particularmente en zonas subtropicales donde ocurren procesos de transporte

de masas de aire hacia abajo a gran escala (subsistencia), mezclas turbulentas, fotólisis y deposición de ozono.

Tabla 2-2 Diferencia en la estimación de modelos del influjo de ozono estratosférico (IPCC, 2001)

Modelo	STE (Tg año ⁻¹)
MATCH	1440
MATCH-MPIC	1103
ECHAM/TM3	768
ECHAM/TM3 ^a	740
HARVARD	400
GCTM	696
UIO	846
ECHAM4	459
MOZART	391
STOCHEM	432
KNMI	1429
UCI	473

c. Remoción del ozono troposférico

Por largo tiempo se creyó que la remoción de ozono en la superficie era el sumidero más significativo de ozono en la tropósfera (*Crutzen, 1995*). Sin embargo la destrucción fotoquímica del ozono es el proceso más importante en su disminución, siendo a escala

global cuatro veces más eficiente en la pérdida de O₃ que la deposición seca (*Lelieveld y Dentener, 2000*).

La deposición seca depende principalmente de la química y fisiología de la superficie y procesos micrometeorológicos como difusión y sedimentación, cercanos a la superficie. En el caso del ozono, la estabilidad atmosférica es el parámetro clave (*Ganzeveld y Lelieveld, 1995*). La tasa de deposición seca calculada por Hauglustaine y otros, (1994) es de 0,4 cm · s⁻¹ sobre continente, mientras que sobre océano y hielo o nieve, esta disminuye a 0,07 cm · s⁻¹ (*Ganzeveld y Lelieveld, 1995*).

d. Balance de ozono en la tropósfera

La discusión de las secciones anteriores se puede resumir e ilustrar mostrando las estimaciones del balance de los flujos de entrada y salida de ozono en la tropósfera discutido por Crutzen y otros (1999). Estos autores usaron un modelo de química y transporte atmosférico, para obtener una estimación del balance de ozono en la tropósfera.

La tabla 2-3 presenta las concentraciones de ozono que se estiman en los dos hemisferios, así como su producción y destrucción fotoquímica, transporte estratosférico-troposférico y deposición seca en la superficie de la tierra.

Tabla 2-3 Balance de ozono troposférico calculado por un modelo de química y transporte global. Unidad: 10^{10} moléculas \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹ Las regiones son tropósfera global (TG), tropósfera del hemisferio norte (THN), tropósfera del hemisferio sur (THS), tropósfera continental (TC) y tropósfera marina (TM). El transporte neto esta dado en términos del intercambio tropósfera-estratósfera y el intercambio entre los hemisferios, mientras que $P(O_3)$ es la producción fotoquímica de ozono y $L(O_3)$ es la destrucción fotoquímica. $P(O_3)_{neto} = P(O_3) - L(O_3)$ (Crutzen, 1999).

Proceso	TG	THN	THS	TC	TM
Transporte neto	11,2	12,8	9,6	---	---
Deposición seca	-4,9	-6,5	-3,2	---	---
$P(O_3)_{neto}$	-6,3	-6,3	-6,4	8,2	-12,3
$P(O_3)$	19,4	23,8	15	39,5	11,2
$L(O_3)$	-25,7	-30,1	-21,4	-31,3	-23,5
$Tg(O_3) \cdot \text{año}^{-1}$					
Transporte neto	1440	820	620	---	---
Deposición seca	-620	-420	-210	---	---
$P(O_3)_{neto}$	-810	-400	-410	310	-1120
$P(O_3)$	2490	1530	960	1480	1020
$L(O_3)$	-3300	-1930	-1370	-1170	-2130

2.2 Medición de ozono

La medición de las concentraciones de ozono puede ser de dos tipos. *In situ* (en el lugar), es decir, se mide la concentración de ozono en la porción de aire en que se

encuentra el instrumento. Y *percepción remota*, es decir, se mide en la atmósfera a distancia del instrumento. Estos dos tipos de medición, involucran diferentes técnicas de medición, las cuales se verán a continuación.

2.2.1 Principios de medición

a. Instrumentación *In situ*

Las mediciones *in situ* pueden realizarse por diferentes métodos, como son, mediciones espectroscópicas, fluorescencia, quimioluminiscencia, etc. Algunos de los métodos para medir ozono se resumen a continuación.

a.1. Mediciones espectroscópicas.

Este tipo de mediciones se basa en una propiedad de los compuestos químicos según la cual cada uno absorbe radiación electromagnética a una longitud de onda específica. De esta manera la atenuación de la intensidad de la radiación es directamente proporcional a la concentración del compuesto químico en análisis, cercano al instrumento. En el caso de la medición de ozono, el máximo de absorción coincide con la línea de resonancia del mercurio a 253,7 nm (*Brasseur y otros, 1999*). De esta forma, una lámpara de mercurio de baja presión y filtrada para emitir solo esta longitud de onda, es usada para la medición de ozono. El sistema de medición consta de dos tubos paralelos de 50 cm de largo por donde fluye aire, el cual a sido dividido en dos corrientes. A una de las corrientes se le elimina todo el ozono para determinar el cero instrumental. Esto se

realiza haciendo pasar la muestra por una solución de yoduro de potasio. La razón entre las intensidades se relaciona directamente con la concentración de ozono de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

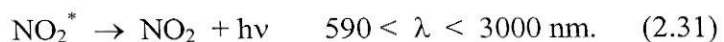
$$\frac{P}{P_0} = e^{(kLc)} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

donde P_0 es la potencia del haz de luz inicial y P es la potencia del haz después de haber realizado la medida, $k = 308 \text{ cm}^{-1}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atmósfera de presión y a 254 nm , L es el largo de la celda en cm y c es la razón de mezcla de ozono en partes por millón en volumen. Un cambio de $0,002\%$ en la intensidad de la lámpara, implica un cambio de concentración de 1 ppbv , por lo que la fuente de radiación debe ser estable al menos con un $0,002\%$ de desviación. La radiación restante es detectada por fotodiodos de silicona (*Brasseur y otros, 1999*). Un instrumento de estas características es empleado en la estación de Cerro Tololo (*Gallardo y otros, 2000*).

a.2. Quimioluminiscencia

La quimioluminiscencia ocurre cuando los productos de una reacción química exotérmica se encuentran un estado electrónico o vibracional excitado de modo que cuando se desactivan al estado electrónico fundamental producen emisión de radiación electromagnética. Un ejemplo de esta clase es la detección de O_3 mediante la reacción con NO en exceso de la forma:





El asterisco indica que la molécula está electrónicamente excitada, y al decaer de este estado, al estado electrónico fundamental, emite un fotón en el rango de 590 a 3000 nm. La radiación electromagnética puede ser detectada mediante fotomultiplicadores adecuados a la longitud de onda.

a.3. Celdas de concentración electroquímica

Las celdas de concentración electroquímica (CCE) han sido desarrolladas desde mediados del siglo XIX, utilizándose para diferentes propósitos como la determinación de la actividad iónica, coeficientes de difusión, etc. (*Komhyr, 1969*). En el caso de la medición de ozono, ésta se realiza cuantificando la corriente eléctrica generada entre dos celdas. Ambas celdas poseen reactivos de distinta concentración, los cuales se encuentran en equilibrio electrónico. Una de las celdas recibe el aire a muestrear y modifica su concentración por lo que se altera el equilibrio electrónico comenzando un flujo de corriente que es detectado por un amperímetro. En este caso la concentración es proporcional a la corriente generada. Otros detalles acerca de este método de determinación de ozono se discutirán en el Capítulo 3, ya que es el método empleado en la estación de Isla de Pascua que se analiza aquí.

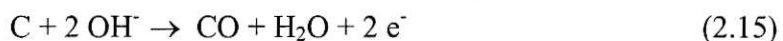
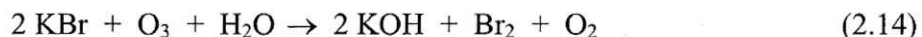
a.4. Otras formas de detección de ozono

Actualmente, existe en el mercado una variedad de equipos para la detección de ozono que, en su mayoría funcionan sobre la base del principio de detección de ozono, descrito

por Komhyr (1969), explicado en el Capítulo 3. Algunos de estos equipos son, ENSCI-Z, SPC-6A, OS815-N, etc.

La sonda BREWER-MAST (*OMM, pág. web*) por ejemplo, consiste en una única celda electroquímica, en la cual se encuentran sumergidos un ánodo de plata y un cátodo de platino, en una solución alcalina de yoduro de potasio.

Otro método desarrollado es la JAPANESE KC96 SONDE (*JOSIE, pág. web*), el cual consiste en un ánodo de carbón activo y un cátodo de platino sumergidos en una solución neutra de bromuro de potasio. En este caso, el ozono oxida al Br^- a Br_2 , similar al método desarrollado por Komhyr, explicado en el Capítulo 3. Luego el Br_2 es reducido en el cátodo, mientras el carbón es oxidado a CO, mediante la reacción:

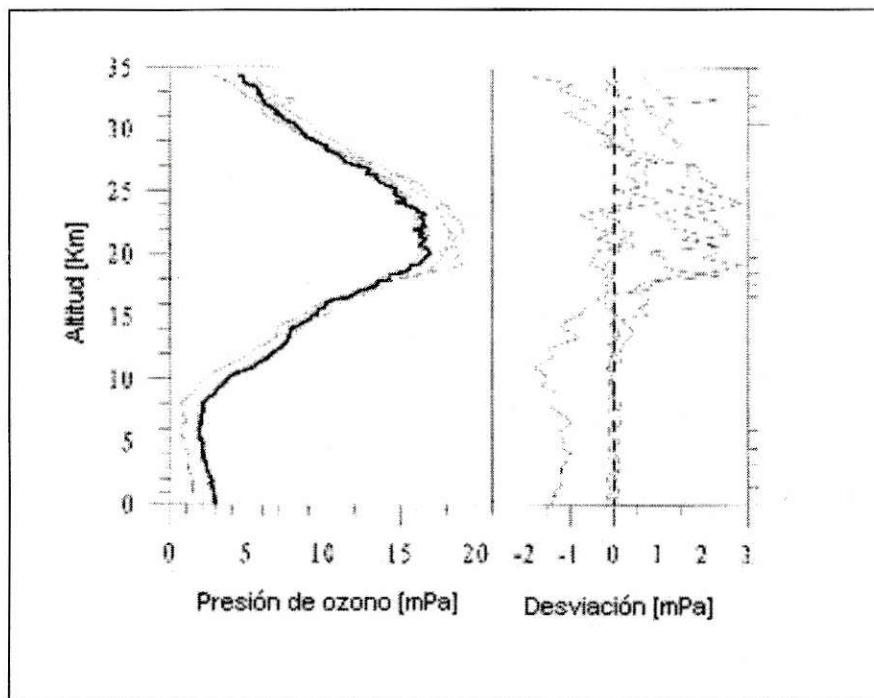


De esta manera se generan 2 electrones por molécula de ozono que entra en la solución.

Debido a la diversidad de celdas electroquímicas, se han llevado a cabo intercomparaciones. La más exhaustiva es el experimento de sigla JOSIE (Jülich Ozone Sonde Intercomparison Experiment, para mas detalles ver Anexo B). Los resultados de la campaña JOSIE 1996, simulando una atmósfera tropical, revelan que la medición de ozono estratosférico entrega resultados de concentración mayores que el estándar mientras que las mediciones de ozono troposférico, no mostraron diferencias

significativas (OMM, JOSIE, página web). Tampoco existen diferencias mayores entre los distintos equipos, tal como se ve en la figura 2-4 donde se aprecia la similitud de los perfiles (líneas segmentadas) al perfil patrón en la troposfera, mientras que se diferencian en la estratósfera, vale decir para presiones parciales de ozono superiores a 12 mPa.

Figura 2-4 Perfil experimental de la campaña JOSIE (fuente Smit y otros, 1998).



b. Principios de medición remota

Como se dijo, en el caso de la percepción remota el instrumento, generalmente, realiza mediciones en un lugar de la atmósfera enviando una señal que es modificada y devuelta, siendo el mismo instrumento el que capta esta señal. La información acerca de

la cantidad presente de la sustancia detectada se obtiene calculando la diferencia entre la señal emitida y la retornada. De esta forma, la concentración es proporcional a la cuantificación de una señal específica para cada molécula que se mida.

Se distinguen dos tipos de percepción remota: activa y pasiva, las que se explican a continuación.

b.1. Detección remota pasiva

La detección remota pasiva no emite ningún tipo de señal usándose como fuente de radiación la REM proveniente del sol, la luna, las estrellas y la radiación reflejada por la Tierra. En estos casos se recibe la señal y se compara con un blanco.

El ozono posee una fuerte absorción en la banda del UV, entre 200 a 310 nm, con un máximo cercano a los 253,7 nm. A longitudes de onda diferentes de ese máximo la absorción es alta pero no lo suficiente como para ser absorbida por completo por lo que parte de esta radiación alcanza la superficie, permitiendo la medición del ozono. La fracción de luz solar que alcanza a la Tierra aumenta con la longitud de onda, desde una absorción casi completa a 290 nm hasta una pequeña opacidad a 340 nm. Esta pequeña opacidad del ozono causa una desviación en el espectro solar, lo que permite la medición desde la superficie de la Tierra. Uno de los pioneros en la investigación de ozono fue G. M. B. Dobson, el cual creó el espectrómetro que lleva su nombre, en los años 20. Este instrumento mide la radiación solar incidente a longitudes de onda de a pares de 20 nm. Mediciones de tres o más pares de longitudes de onda permiten la separación de la absorción debida al ozono, de la absorción producida por aerosoles y otras moléculas,

determinando así la columna total de ozono, la cual se expresa en unidades Dobson. Una unidad Dobson equivale a $2,69 \cdot 10^{16}$ moléculas de $O_3 \cdot cm^{-2}$ (*Brasseur y otros, 1999*).

Un espectrofotómetro de estas características se emplea en la estación de Valdivia

b.2. Detección remota activa

A diferencia de la detección remota pasiva aquí es el equipo el que envía una señal a la atmósfera, la cual al interactuar con átomos y moléculas modifica su longitud de onda, absorbiéndola o reflejándola. La pequeña cantidad de radiación retornada es capturada por el equipo, realizando la comparación entre lo emitido y lo retornado.

A continuación se verán dos ejemplos de la detección remota activa y algunas de sus aplicaciones.

b.2.1. LIDAR

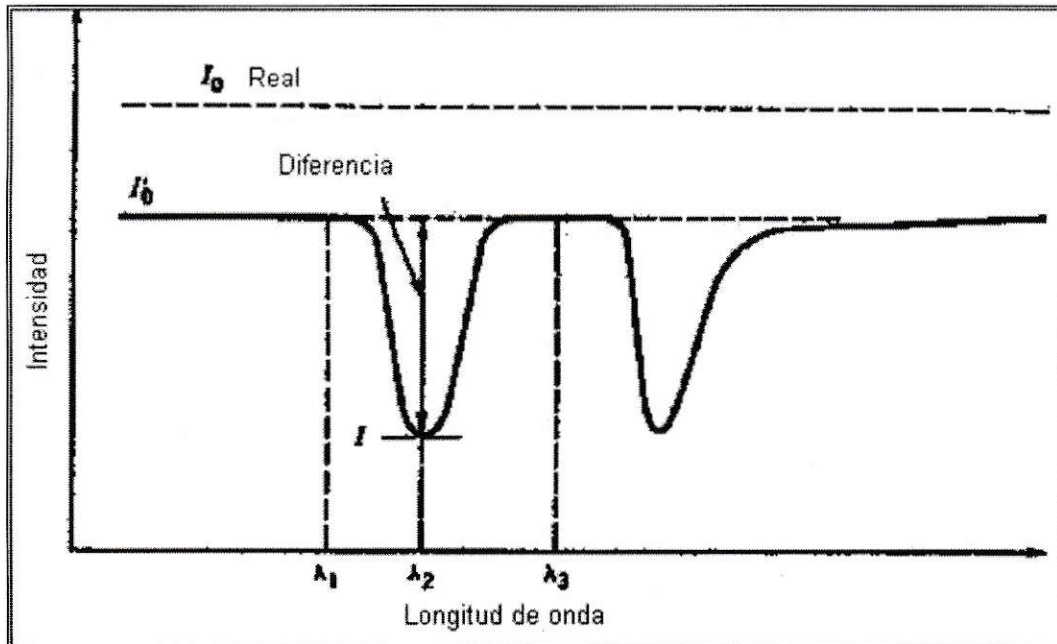
La técnica LIDAR (LIght Detection And Ranging) es una técnica de medición óptica, en la cual un pulso de luz *laser* (en Ingles “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”) es transmitido en la atmósfera, generalmente en dirección vertical. La atmósfera dispersa una pequeña fracción de esta luz y el equipo vuelve a recibirla. De la medición de la intensidad de la luz devuelta se puede determinar la concentración del compuesto en cuestión y del tiempo de retraso entre la emisión y la recepción de la señal se puede determinar la distancia de la ubicación de medición.

Una medición LIDAR típica consiste en transmitir un *laser*, a un pequeño telescopio que emite la luz y uno más grande recibe la señal devuelta. El equipo requiere de un fotomultiplicador para cuantificar la pequeña señal retornada. El equipo puede generar entre 10 y 100 pulsaciones per segundo. Así un retardo de 1 μs significa una distancia del punto de medición de 150 m. Los límites de detección para el ozono son de $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. La técnica LIDAR ha sido utilizada para realizar perfiles de gases en la atmósfera, siendo montado en plataformas espaciales.

b.2.2. DOAS

La técnica DOAS (por su sigla en Ingles, “Differential Optical Absorption Spectrometry”), está basada en la medición de la diferencia de absorbancia entre una longitud de onda, donde la especie en interés posee un máximo de absorción (λ_2) y otra longitud de onda distinta de ese máximo (λ_1 y λ_3) (*Pitts y Pitts, 1986*).

Figura 2-5 Espectro DOAS (fuente Pitts y Pitts, 1986)



La concentración atmosférica C está dada por la ley de Lambert-Beer.

El método DOAS tiene límites de detección del orden de los ppb a ppt. Una de sus mayores ventajas es su rapidez de barrido lo que evita las fluctuaciones presentes en la atmósfera. Para el caso del ozono, el rango óptimo de medición es entre 220 y 330 nm, siendo el máximo de absorción a 328 nm. A esta longitud de onda, para un recorrido de 10 Km, el límite de detección es de 10 ppb.

2.3 Mediciones

Mediante los distintos instrumentos descritos anteriormente se pueden realizar mediciones mediante monitoreos o campañas. Esto se describirá a continuación, dando algunos ejemplos de su aplicación.

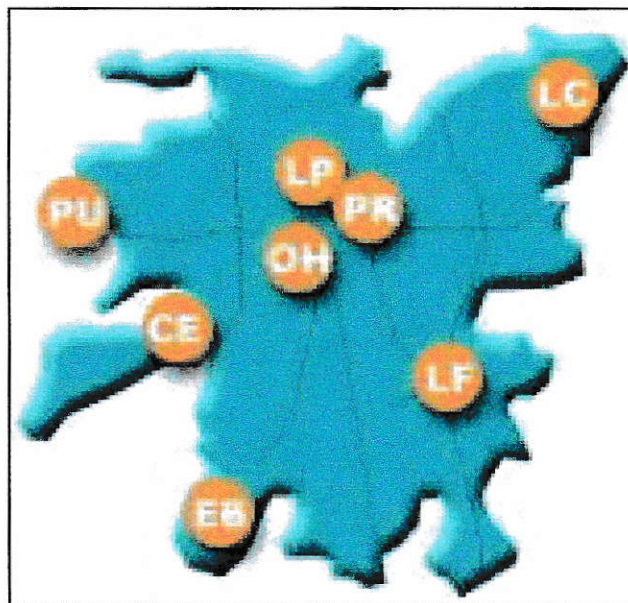
2.3.1 Monitoreo

Los monitoreos se realizan para establecer tendencias a lo largo de un período de tiempo prolongado. Dependiendo del área en estudio, estos monitoreos pueden ser desde una red urbana hasta cobertura global y el uso de satélites.

a. Redes urbanas

Las Redes urbanas están diseñadas para medir la calidad del aire de una ciudad enfocándose en la protección de la salud de las personas, midiendo conjuntamente otras variables como la temperatura, presión, humedad relativa y velocidad del viento. Un ejemplo de este tipo de redes es la red de Monitoreo Automático de la Calidad del Aire y Meteorología (MACAM), dependiente del Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente (*SESMA, página web*), encontrándose distribuida en la Región Metropolitana como se muestra en la figura 2-6 Esta red cuenta con 8 estaciones y mide ozono, monóxido de carbono (CO), material particulado total (MPT) , material particulado respirable (MP10), NO_x / NO₂ y SO₂.

Figura 2-6 Red de estaciones de Monitoreo Automatico de la Calidad del Aire y Meteorología (fuente SESMA, 2003, página web)



Otras redes similares se pueden encontrar en todas las grandes ciudades como Sao Paulo (Red de Monitoreo de la Calidad del Aire RMCA) y ciudad de México (Red Automática de monitoreo atmosférico RAMA).

b. Redes regionales

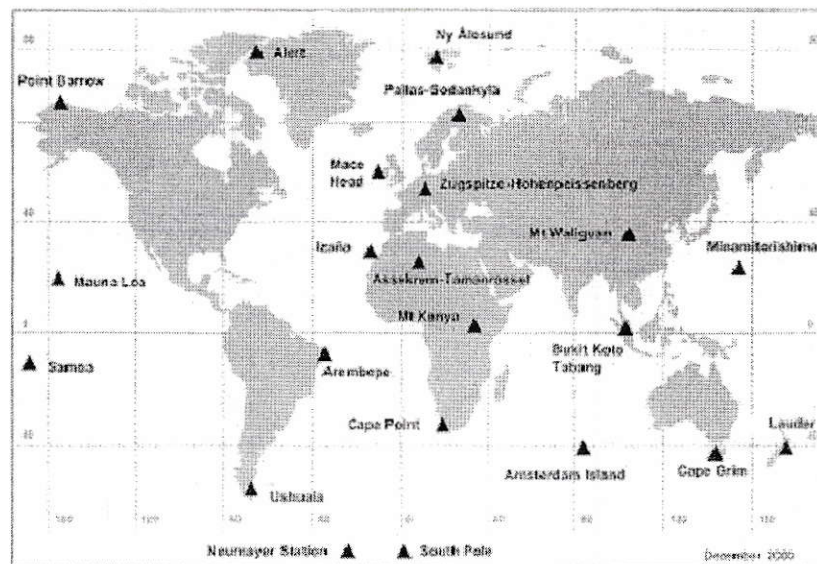
Las redes de monitoreo regionales abarcan escalas de cientos de kilómetros. Por ejemplo la red EMEP (en Ingles “Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe”), se encarga del monitoreo de la calidad de aire en Europa. En esta red se encarga de la colección de los datos, de la modelación de estos y propone medidas ante eventuales problemas de contaminación, a través de protocolos obligatorios. La red EMEP mide ozono troposférico, material

particulado, compuestos orgánico volátiles, etc, siendo su tarea principal monitorear el transporte a gran escala de los agentes contaminantes en Europa (EMEP, página web).

c. Redes globales

Las redes globales de monitoreo son las de mayor escala de cobertura, siendo de miles de kilómetros, hemisféricas o mundiales. Su enfoque es la determinación de contaminantes y su influencia planetaria o hemisférica y los procesos de producción y destrucción que involucran. Un ejemplo de este tipo de redes es la Red de Vigilancia Global de la Atmósfera (en inglés GAW, figura 2-7) dependiente de la OMM y su objetivo es proporcionar observaciones a largo plazo y confiables de la composición química de la atmósfera y de los parámetros relacionados. Parte de esta red esta a cargo de la Dirección Meteorológica de Chile (DMC), teniéndose estaciones de monitoreo en Isla de Pascua, Cerro Tololo y Valdivia.

Figura 2-7 Red de vigilancia mundial (fuente GAW, 2003 página web)



Otros ejemplos de este tipo de redes es la Iniciativa de Aire Limpio en Ciudades de América Latina, en el cual participan Santiago, Buenos Aires, Sao Paulo, Río de Janeiro, Lima-Callao y Ciudad de México (*Banco Mundial, página web*). Este programa no solo se encarga del monitoreo de contaminantes sino que además del impacto que puedan generar a escala global, por lo que han propuesto fórmulas para disminuir las emisiones, como priorizar el uso del transporte público y disminuir las distancias recorridas, entre otras. La Iniciativa de Aire Limpio en Ciudades de América Latina (IAL-CAL) esta enfocada en revertir el deterioro de la calidad del aire urbano en América Latina, que es el resultado de la creciente urbanización, aumento del transporte vehicular, y de la producción industrial.

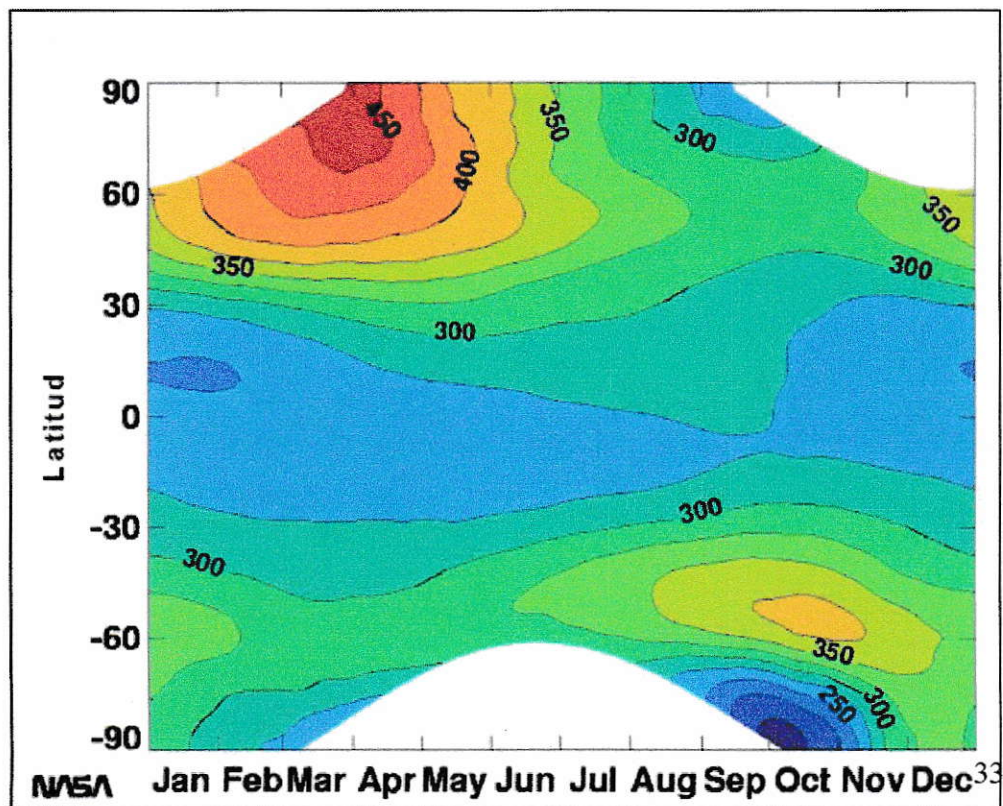
d. Satélites

Los satélites son plataformas espaciales que se usan para la observación y retransmisión de información en forma remota. Con el fin de realizar mediciones usan la radiación emitida o dispersada por la atmósfera o la radiación del sol o las estrellas que ha atravesado varias capas de la atmósfera (*Charpentier y Gómez, 2002*). También lo pueden hacer mediante el uso de equipos instalados en ellos, como por ejemplo el LIDAR. Los experimentos que se realizan en los satélites son de ocultación, de emisión o de dispersión. En el primero se mide la radiación solar incidente o el brillo de las estrellas que pasa a través de las capas de la atmósfera. Los experimentos de emisión miden la radiación reflejada por las capas de la atmósfera, mientras que en el de dispersión se mide la radiación dispersada por la atmósfera, todos entre el rango de microondas a UV.

La cobertura geográfica depende de la órbita así como de la orientación que tenga el instrumento con respecto al plano orbital. La órbita de un satélite puede ser polar o geoestacionaria.

Por ejemplo, para determinar las concentraciones de ozono se desarrolló un instrumento satelital el cual mide la cantidad de ozono en una columna. El instrumento satelital TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer, *NASA-TOMS, pág. web*) mide el total de ozono en la atmósfera en unidades Dobson, tal como se muestra en la figura 2-8, evaluando la cantidad de radiación emitida por el sol y la cantidad de radiación dispersada por la Tierra en 6 longitudes de onda determinadas por la absorción de la luz del ozono entre 213 a 380 nm, obteniéndose la columna de ozono total.

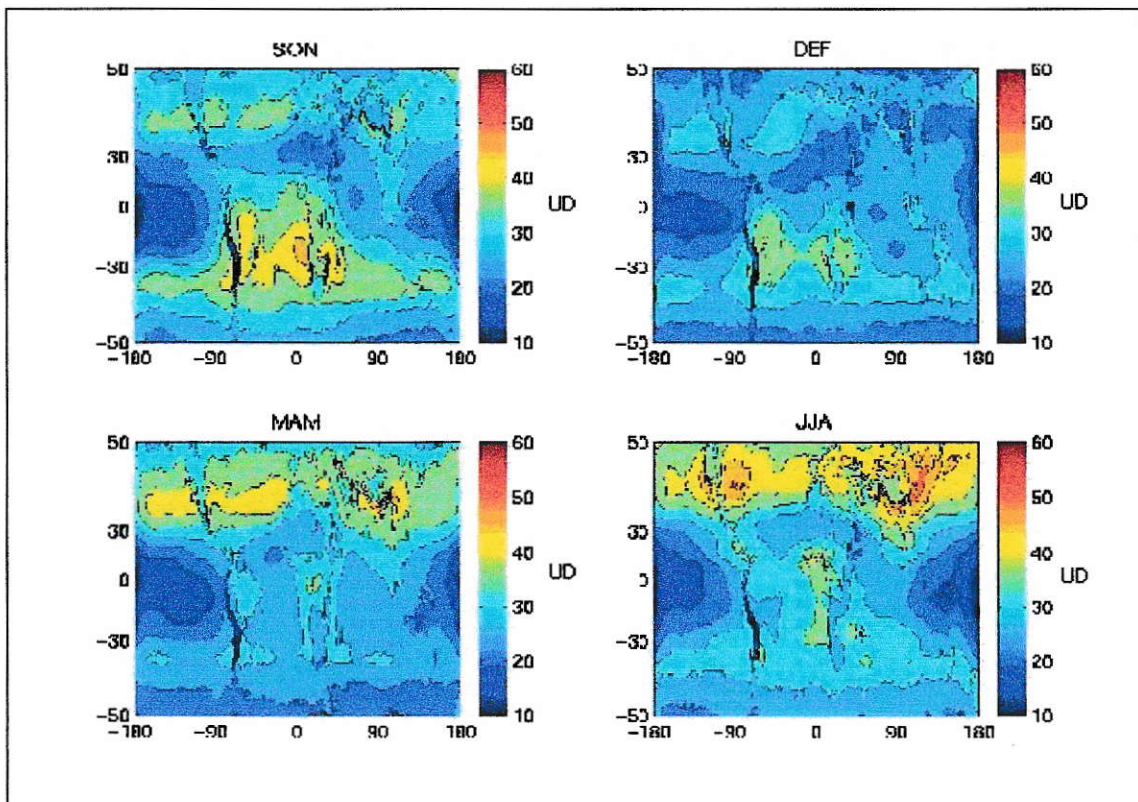
Figura 2-8 Climatología TOMS (1979-1992) (fuente NASA-TOMS, 2003 página web)



La figura 2-8, muestra el promedio de la medidas realizadas entre 1979 a 1992 y en ella se puede apreciar la mayor concentración de ozono en el hemisferio norte y la falta de información en los polos. Esto se debe a que estas zonas del planeta se encuentran ocultas del sol en invierno por lo que no se puede realizar mediciones.

Para poder determinar el ozono troposférico se ha desarrollado el método TOR (en ingles “Tropospheric Ozone Residual”), el cual estima el ozono troposférico haciendo la diferencia entre la columna de ozono total y la columna de ozono estratosférico (figura 2-9). Una de estas metodologías es la descrita por Fishman y otros (2002).

Figura 2-9 Climatología TOR (1979-2000) (fuente Fishman y otros, 2002)



En la figura 2-9 se puede apreciar la cantidad de ozono a nivel de la tropósfera en promedio entre los años 1979 a 2000. Aquí se puede ver que los cordones montañosos poseen una menor cantidad de ozono troposférico. Esto se debe a la altura de estas montañas lo que hace que la columna de ozono sea de menor tamaño para el satélite. Otro hecho observable es el aumento del ozono en el hemisferio sur en la época de primavera (SON) y en el hemisferio norte en primavera y verano (MAM, JJA). El aumento de ozono en el hemisferio sur se debe a la quema de biomasa que se produce en África y América del sur (Amazonas), lo cual provoca una gran cantidad de NO_x e HCNM.

2.3.2 Campañas

Las campañas son mediciones de gases contaminantes u otras variables que se realizan en períodos de tiempo acotados. Un ejemplo de estas campañas es la realizada en África denominada SAFARI / TRACE-A en la cual se realizaron más de cincuenta sondeos en un período de seis semanas en 1992 (*Simposio de Cambio Global, 2003*). El objetivo de las campañas de medición de ozono en este ejemplo es establecer la concentración de este gas en un lugar y tiempo específico, de manera de establecer variaciones espaciales y temporales y de este modo entender mejor los procesos que lo afectan.

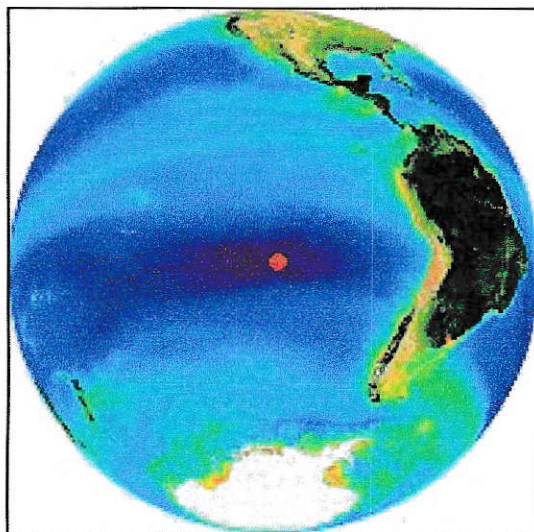
3 MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se hace una descripción de la estación de monitoreo de Isla de Pascua. A continuación de esto se describirá el equipo utilizado y la metodología empleada en el uso, mantención y calibración del equipo.

3.1 Estación monitora de Isla de Pascua

La Isla de Pascua, alejada de los grandes centros urbanos y de posibles fuentes contaminantes, se encuentra a más de 2500 Km de cualquier centro poblado (figura 3-1), ofreciendo una oportunidad para estudiar el comportamiento del ozono en atmósferas limpias y los niveles de fondo de este gas.

Figura 3-1 Mapa de ubicación de Isla de Pascua.



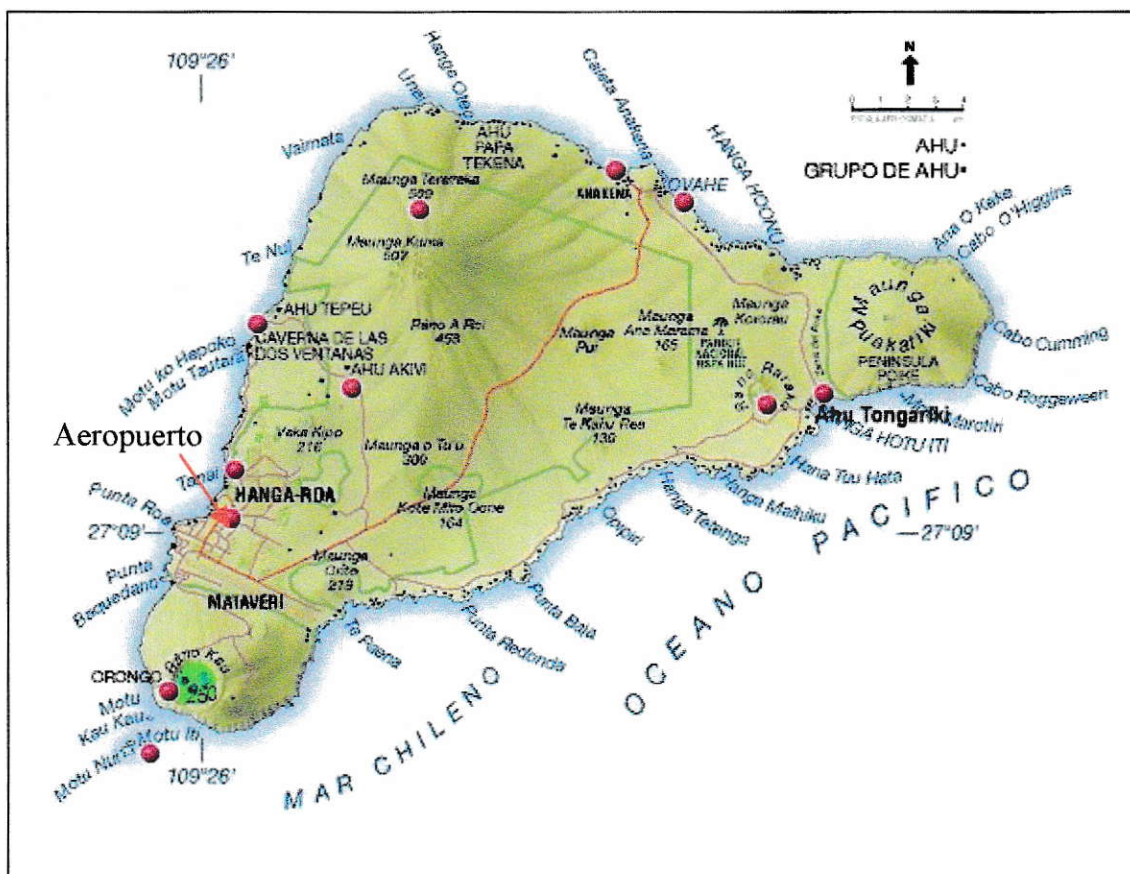
3.2 Entorno y paisaje de la estación

Isla de Pascua está ubicada en el océano Pacífico en la latitud 27°S y la longitud 109°W, con una elevación media de 51 metros sobre el nivel del mar, encontrándose a 3780 Km de Chile continental en América del sur. Actualmente Isla de Pascua posee una población de 3991 habitantes (*INE censo 2002, página web*) y su capital es el poblado de Hanga Roa.

El aspecto triangular de Isla de Pascua, tal como se observa en la figura 3-2, es el resultado de la erupción de tres centros volcánicos principales y alrededor de 70 conos volcánicos secundarios, que no superan los 400 metros de altura (*Servicio Nacional de Turismo, página web*). Estos, junto con el proceso natural de erosión marina, configuraron su actual forma de aproximadamente 173 km² de superficie.

A pesar de su origen volcánico, la Isla posee un relieve de suaves lomajes, que contrasta con sus costas rocosas y accidentadas y la distingue del resto de las islas altas de polinesia.

Figura 3-2 Mapa de Isla de pascua (fuente IGM, 2003)



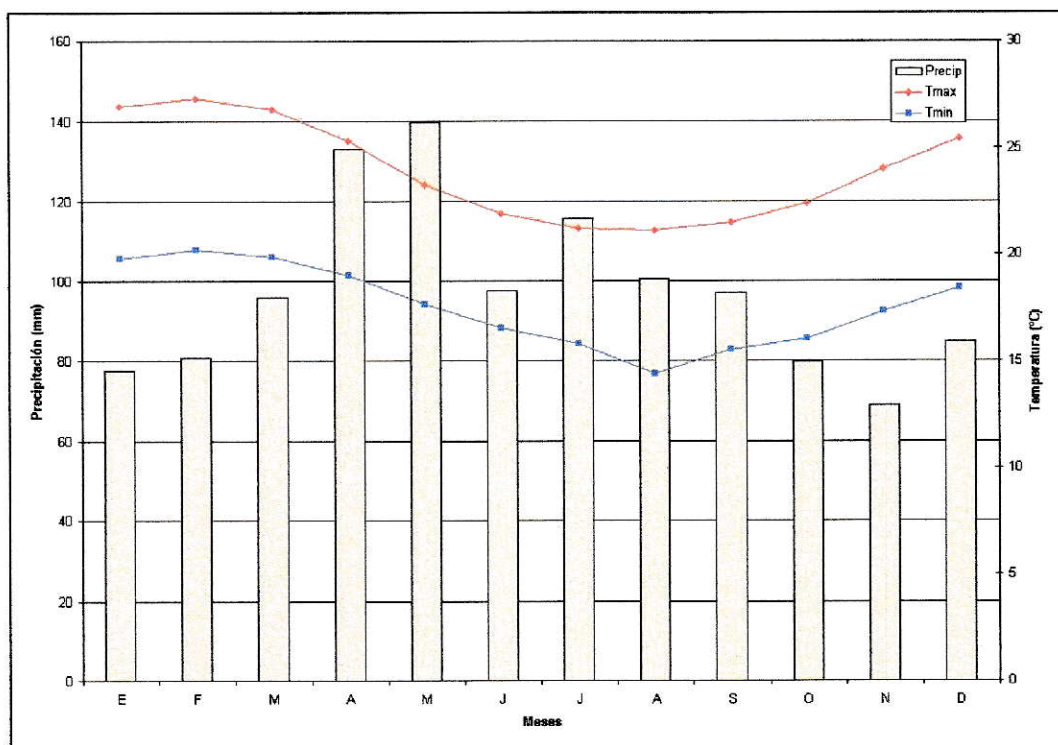
La flora y vegetación de la Isla de Pascua ha experimentando cambios en los últimos diez mil años (*SERNATUR, página web*). Antes de la llegada de los primeros colonizadores europeos en 1722, se estima que las especies arbóreas más importantes de la isla eran el Toromiro, el Hau hau, Palmas y probablemente el Mákol, además de diferentes especies herbáceas y de helechos. Actualmente, muchas de estas especies ya no se encuentran en el lugar o han disminuido en número, debido a la sobre explotación y expansión urbana.

A 500 metros del poblado de Hanga Roa, se encuentra la estación monitorea en el aeropuerto de Mataverí. El aeropuerto posee frecuencias de 8 vuelos semanales en temporada alta y 4 en temporada baja (*SERNATUR, página web*). Junto al número de habitantes y su poco desarrollo industrial, se considera que existe una mínima influencia antrópica en las mediciones que allí se realizan desde 1994.

3.3 Meteorología y clima

El clima de la isla es del tipo subtropical con influencia oceánica, con precipitaciones distribuidas a lo largo del año (*Información entregada por personal de la DMC, 2001*). La temperatura media anual es de 20,4° C, siendo la máxima absoluta de 31,1° C en Enero, aunque el mes más cálido es Febrero con 27,3° C de temperatura máxima media (Figura 3-4). La mínima absoluta es de 8,0° C en el mes de Agosto, siendo éste el mes más frío con 14,4° C de temperatura promedio mensual. Los contrastes térmicos son atenuados por la inercia térmica del océano.

Figura 3-3 Climatograma Isla de Pascua período 1961-2000



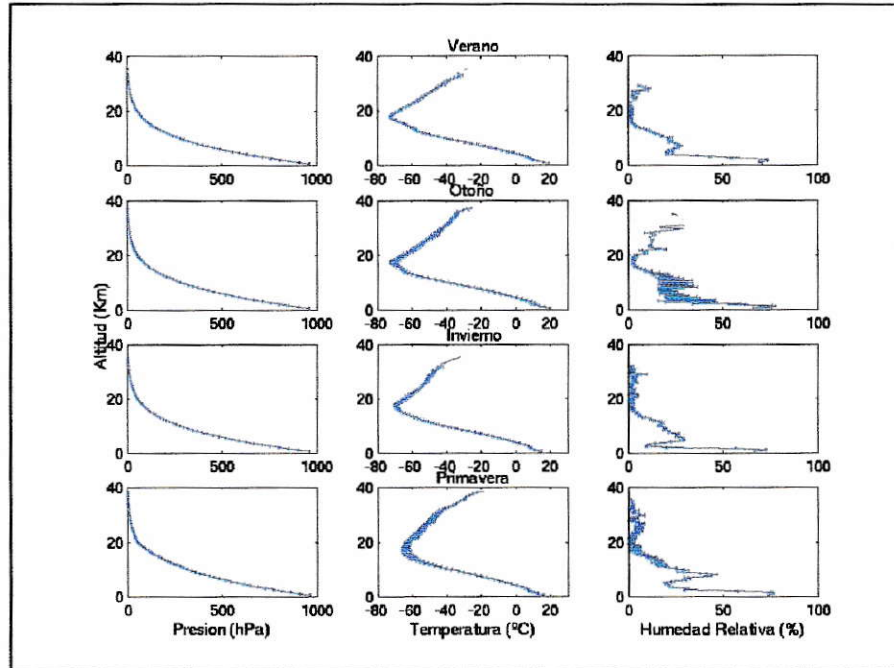
Las precipitaciones ocurren durante todo el año y están asociadas a la zona de convergencia del Pacífico sur (ZCPS), registrándose una precipitación media anual de 1170,5 mm. El máximo de precipitaciones ocurre en invierno cuando se ven incrementadas por precipitaciones de origen frontal en conexión con vaguadas profundas y bajas segregadas (Torres, 1996). A pesar de la poca superficie de la isla, es posible observar algunas variaciones en cuanto al monto de las precipitaciones en diferentes sectores de ella. Por ejemplo, en los sectores más altos de la parte noroccidental, Maunga Tere Vaka, se registra un promedio de 1500 mm. En Poike, sector oriental, más

seco, existe una media de alrededor de 1000 mm (*Información entregada por personal de la DMC, 2001*).

La presión atmosférica es relativamente alta, especialmente en primavera y verano, ya que la isla se encuentra influenciada por el borde noroccidental del anticiclón del Pacífico en verano. En invierno esta condición se ve disminuida, debido al desplazamiento del anticiclón del Pacífico hacia el norte. La humedad relativa es homogénea, entre los 76 y 81% todo el año.

En la figura 3-5, la primera columna se ve la presión para las cuatro estaciones, en la columna del medio se ve la temperatura y en la columna de la derecha se observa la humedad relativa. La presión atmosférica no muestra mayor variación durante el año, mientras que la temperatura muestra una disminución de esta en la tropopausa en verano y otoño y un aumento en invierno y primavera. Cerca de la superficie la temperatura se mantiene sin mayor variación durante el año. Lo mismo se puede decir de la humedad relativa.

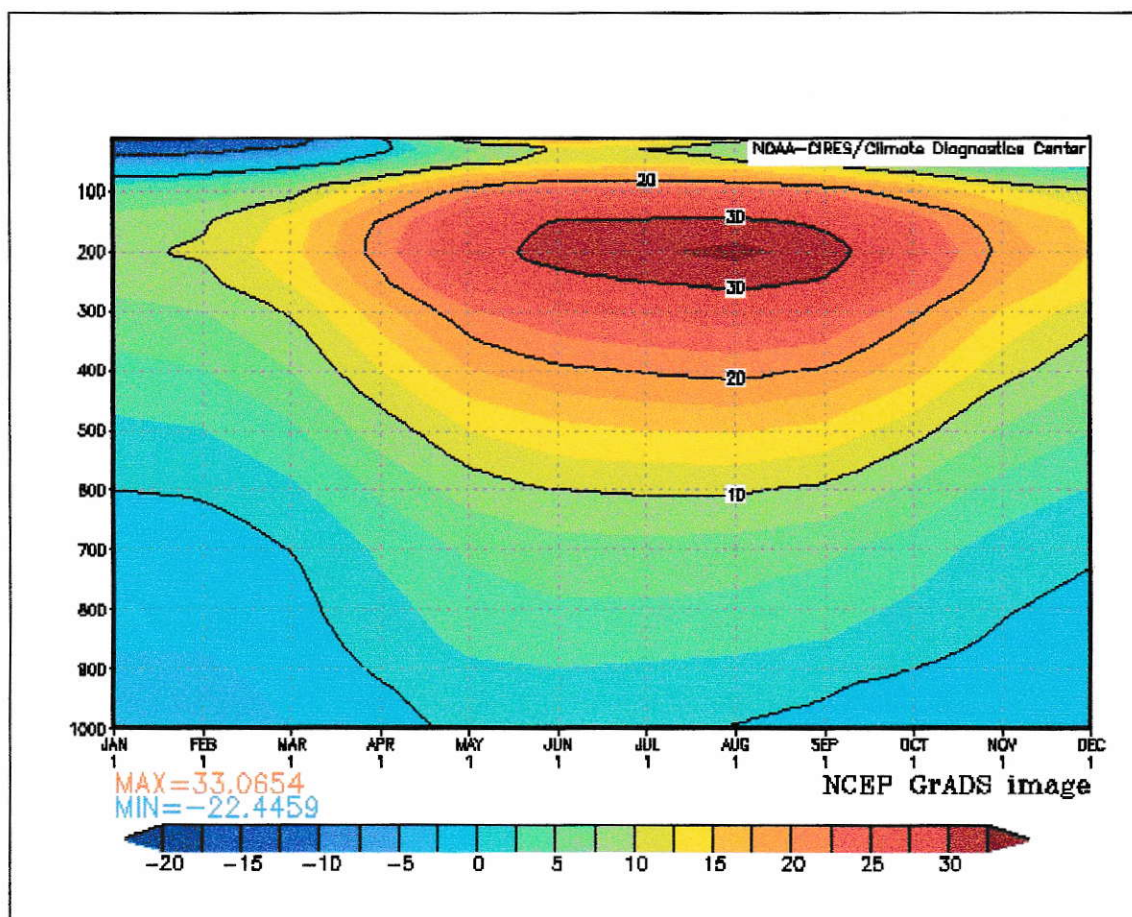
Figura 3-4 Presión, temperatura y humedad relativa promedio para las cuatro estaciones de acuerdo a los perfiles medidos en Isla de Pascua



El fenómeno de El Niño Oscilación del Sur (ENOS), descrito como un fenómeno asociado entre la atmósfera y el océano Pacífico sur (*Chen y otros, 1996*) se caracteriza porque la variación de la temperatura de la superficie del mar y cambios en las condiciones de la atmósfera, como aumento en los vientos y variaciones de presión sobre el océano. Este fenómeno incide en una disminución de la temperatura sobre la isla y un aumento de las precipitaciones. También produce un aumento de la magnitud de los vientos en la tropósfera alta, aumentando la velocidad de la corriente en chorro, por lo que intrusiones de aire estratosférico se ven favorecidas (*Quintana, conversación personal*). La corriente en chorro subtropical corresponde a vientos que alcanzan intensidades superiores a $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ cercanas a la tropopausa. Esta corriente se desplaza

hacia el norte quedando sobre Isla de Pascua en los meses de invierno y primavera, tal como se muestra en la figura 3-6 a un nivel de presión de 200 hPa, produciendo vientos principalmente zonales. En superficie las condiciones de vientos en invierno son calmas, mientras que en verano llegan vientos del noreste influenciados por el anticiclón del Pacífico. En la figura la escala muestra intensidad del viento (rapidez) en $m \cdot s^{-1}$, siendo los valores positivos en dirección este y los negativos oeste.

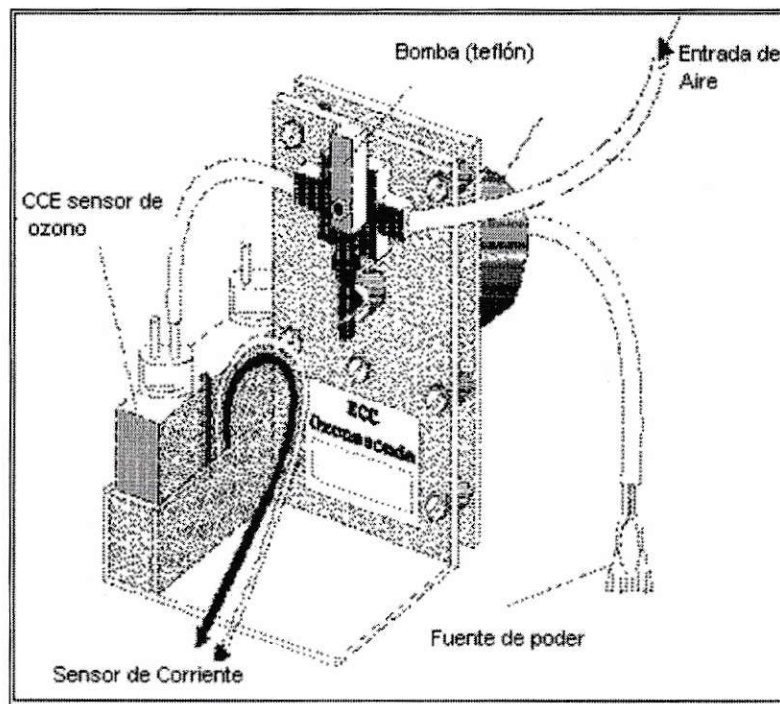
Figura 3-5 Perfil de vientos zonales sobre Isla de Pascua (fuente NCEP-NCAR, 2003 página web)



3.4 Instrumentación

En Isla de Pascua se han utilizado dos modelos de ozonosonda. Desde Octubre de 1994 hasta el año 1997 fue el OS815-N. Desde entonces se ha usado el sensor de ozono CCE 6AB, adosado a un radiosonda Microcora Väisälä, modelo RS 80-15 GE de sondeo automático, que realiza mediciones de presión temperatura y humedad relativa (*Torres, conversación personal*). Ambos sensores funcionan con el principio descrito por Komhyr (1969).

Figura 3-6 Esquema de la sonda tipo celda de concentración electroquímica CCE (fuente Smith, 1998).



El equipo mostrado en la figura 3-7 incluye, además de los sensores mencionados anteriormente, un sistema de posicionamiento global (en Inglés GPS) y transmisor de 400 Mhz. La alimentación del sistema es a base de una batería activada por agua de 12 V mientras que el sistema completo es llevado con globos TOTEX CR 1200, incoloros, de 2000 g. El equipo fue diseñado para realizar mediciones cuantitativas de la concentración de ozono en la atmósfera, desde el nivel del mar hasta una altura de 40 Km o 3 hPa de presión atmosférica.

Un equipo de sondeo de ozono consta de una celda de concentración electroquímica (CCE), con dos cámaras separadas, unidas por un puente salino. Cada cámara de la celda cuenta con electrodos de platino que actúan como ánodo y cátodo, respectivamente. Cada cámara contiene también, soluciones electrolíticas anódicas y catódicas las cuales son una preparación exacta de componentes de alta pureza y agua doble o tri destilada.

Las soluciones utilizadas en la celda electrolítica son:

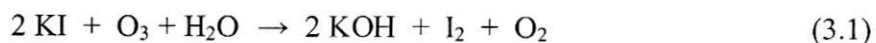
- Yoduro de potasio (KI)
- Bromuro de potasio (KBr)
- Fosfato de Sodio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Fosfato de sodio dodecahidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)
- Fosfato de sodio heptahidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

Estos compuestos deben estar disueltos en cantidades precisamente medidas para preparar 1000 ml de solución al 2 %. La cámara catódica lleva 50 ml de la solución antes preparada mientras que la solución anódica se debe saturar con cristales de KI.

Para comprobar esto, se debe agitar vigorosamente hasta comprobar que los cristales de KI no desaparecen.

El aire con ozono es inyectado por una bomba peristáltica de teflón de bajo roce y se hace burbujear en la solución de la cámara catódica (3.1). Luego que la concentración de I₂ ha aumentado, se generan las reacciones 3.2, 3.3 y 3.4 (*Komhyr, 1969*).

Las reacciones involucradas son las siguientes:



La semireacción en la cámara anódica es:



Mientras que en la cámara catódica la semireacción es:



Dando una reacción de oxido reducción total, según:



Esta reacción ocurre por las diferencias de concentración entre las dos cámaras. La cámara anódica, al encontrarse saturada de iones I⁻, entrega electrones para que se produzca la reducción del I₂ generado en la cámara catódica. En síntesis, por cada molécula de O₃ que ingresa a la cámara catódica se generan dos electrones. De acuerdo a

esto se puede calcular la diferencia de potencial generada entre las dos celdas, utilizando la ecuación de Nerst:

$$E = \frac{-0,0591}{2} \cdot \log \left(\frac{(a_1) \cdot I_3^- \cdot (a_3)^2 \cdot I^-}{(a_4) \cdot I_2 \cdot (a_2)^3 \cdot I^-} \right) \quad \text{(ecuación 3-1)}$$

donde α_1 y α_2 son la actividad de los iones triyoduro y yoduro en la cámara anódica mientras que α_3 y α_4 son las actividades del yoduro y el yodo. Se puede considerar la concentración igual a la actividad de los iones debido a que se utilizan soluciones diluídas.

Los factores que afectan las mediciones de ozono son:

La estequiometría de la reacción 3.1, la que es dependiente del pH. Esta se debe mantener a un pH de 7, para que la reacción sea 1:1, por lo tanto, depende de la solución tampón que se utilice para mantener el pH constante.

- La concentración de I^- influye en el resultado de la medición. Por ejemplo, una solución de KI al 2 % no posee un error considerable en la medición de ozono, de acuerdo a calibraciones realizadas por Komhyr (1969), mientras que una solución de 1,5 % de KI tiene un error de $\pm 2,5$ %, por lo que se debe tener cuidado con posibles evaporaciones que afecten la concentración de KI en la solución.
- Flujo, temperatura y tamaño de burbuja del aire introducido en la solución catódica.

- Presencia de gases interferentes como dióxido de azufre (SO₂) y cloro (Cl₂), los cuales pueden disminuir o aumentar la medición de la concentración de ozono respectivamente (*Thompson y otros, 2002; SPARC, 1998 página web*).

En general, el tiempo de respuesta para una CCE varía entre 20 y 30 segundos. Este parámetro indica posibles diferencias en la distancia del punto de toma de muestra y el lugar donde se envía la señal resultante.

Para una temperatura dentro de la CCE más fría que 25°C a una entrada de ozono con una concentración de 14,2 ppbv el tiempo de respuesta aumenta de 24 a 54 segundos (*Komhyr, 1969*).

Tabla 3-1 Rango en el tiempo de respuesta (Komhyr, 1969)

ozono en ppbv	Sensibilidad en el tiempo de respuesta (s)	
	Alta	Baja
7,1	24	20
14,5	26	20
30,1	25	20
48,3	21	20

Los límites de detección del equipo, medidos en unidades de corriente son especificados en la tabla 3-2:

Tabla 3-2 Sensibilidad y precisión del método (Väisälä, 1991)

Rango de trabajo*	0 a 8 μA
Precisión	$\pm 0,01 \mu\text{A}$
Resolución	0,003 μA

* Rango de temperatura -5 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Para obtener los límites en unidades de razón de mezcla se debe utilizar la ecuación 3-2, obteniéndose en unidades de partes por billón en volumen (*Komhyr, 1969*):

$$ppbv(O_3) = \frac{430,7 \cdot T}{P \cdot F} \cdot i \quad \text{Ecuación 3-2}$$

donde i es la corriente en μA , i_{obs} es la corriente medida por el equipo, i_{bg} es la corriente base del equipo, T es la Temperatura en $^\circ\text{K}$, P es la presión en mb y F es el flujo de aire en $\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$ siendo $i = i_{obs} - i_{bg}$

Para calcular la concentración de ozono empleando este método se debe considerar la variación de la temperatura y la presión y, dependiente de ésta, el flujo de entrada de aire a la celda catódica. Cálculos realizados por *Komhyr (1969)*, muestran que para una bomba con un volumen muerto de $1/5$ del volumen total del cilindro y una presión ejercida de 2 cm de columna de agua, la disminución del flujo de entrada es de 0,45% a una altura de 100 hPa y de 10% a 5 hPa.

La tabla 3-3 muestra el tipo de detector, rango de medición, resolución y certeza de medición, para los cálculos de presión, temperatura y humedad, en una muestra de aire.

Tabla 3-3 Características de las partes de la radiosonda. (Väisälä, 1991)

	Tipo de sensor	Rango de medición	Resolución	Incerteza
Presión	Capacitive aneroid	1060 a 3 mb	0,1 mb	+/- 0,5 mb
Temperatura	Capacitive Bead	+60 a -90 °C	0,1 °C	+/- 0,2 °C < 1°C sobre 10 mb
Humedad	HUMICAP thin film capacitor	0 a 100 % RH	1 % RH	+/- 2 % RH

La operación y mantención del equipo se describe en el anexo C.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Representatividad y Tendencias

Los datos obtenidos de las mediciones en Isla de Pascua entre los años 1995 y 2001 se han analizado en términos de su representabilidad y tendencia. En la primera parte de este capítulo se describen los resultados del análisis de representatividad y en la segunda parte de este capítulo se realizará un análisis de tendencias.

4.1.1 Análisis de representatividad.

a. Descripción de los Datos

Durante el período comprendido entre Enero de 1996 y Diciembre de 2001, la Dirección Meteorológica de Chile (DMC) realizó en Isla de Pascua un total de 94 sondeos de ozono, de los cuales 68 fueron utilizados para el análisis que aquí se presenta. Veintiséis (26) de los sondeos realizados fueron excluidos de este análisis debido a que no alcanzaron una altura suficiente para la observación completa de la tropósfera y estratósfera baja, llegando muchos de ellos solo hasta una altura de 1000 m aproximadamente. En la siguiente tabla se detalla el número de lanzamientos válidos por año y por estación. Se consideran válidos aquellos sondeos que alcanzan el nivel de

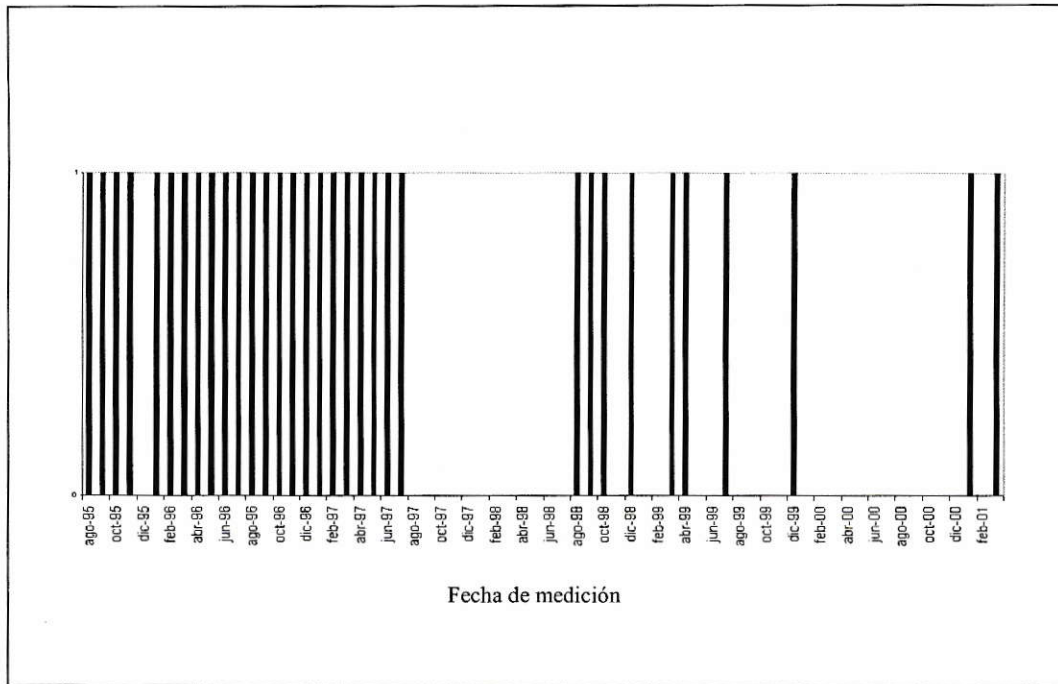
presión de 70 hPa pues cubren toda la tropósfera que es la zona que interesa estudiar en este trabajo.

Tabla 4-1 Número de sondeos por estación y por año (DMC)

Año	Verano (D*EF)	Otoño (MAM)	Invierno (JJA)	Primavera (SON)	Total
1996	4	11	12	7	34
1997	9	10	4	0	23
1998	0	0	1	3	4
1999	1	2	1	0	4
2000	1	0	0	0	1
2001	0	2	0	0	2
Total	15	25	18	10	68

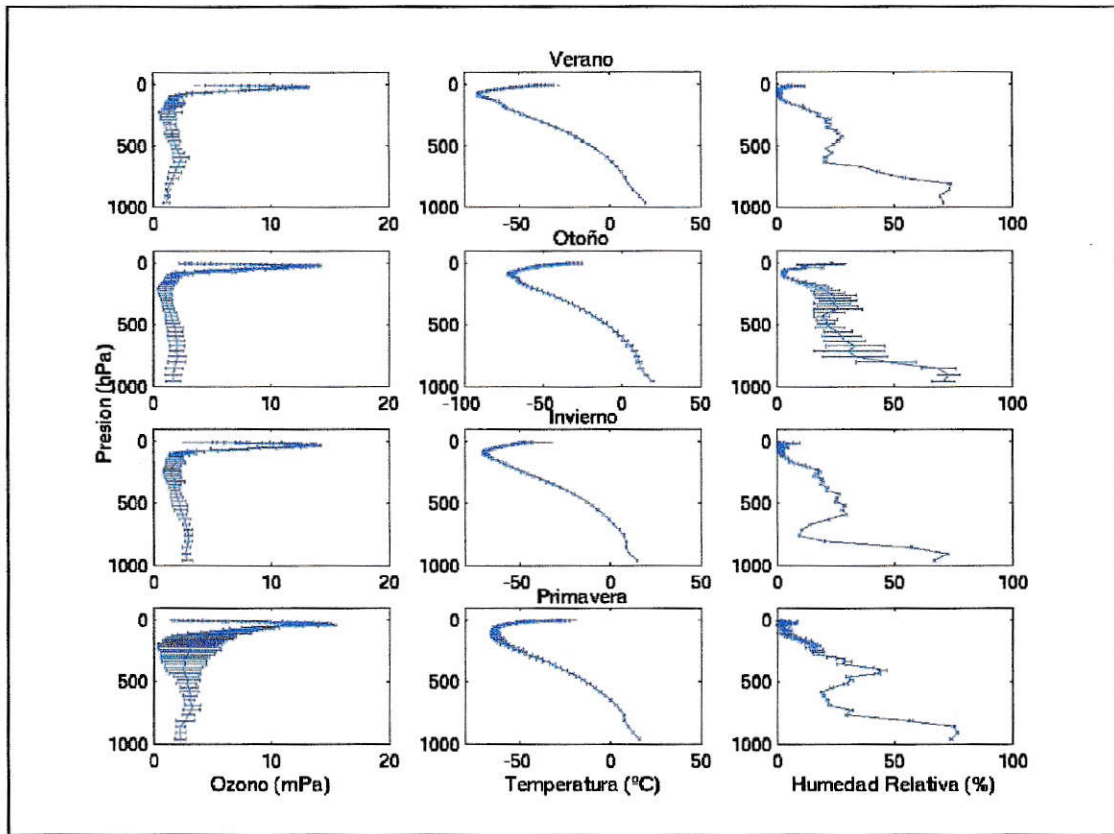
*mes del año anterior. Las letras corresponden a los meses de la estación respectiva.

Figura 4-1 Mediciones de Ozono por mes - Isla de Pascua, período 1995 – 2001



Cabe señalar que la mayoría de los sondeos se realizaron durante los años 1996 y 1997. En los años posteriores, los lanzamientos dejaron de realizarse con frecuencia semanal debido a restricciones presupuestarias. Esto se ve en la figura 4-1 donde se representa el mes en que al menos un sondeo fue realizado. Ya en el año 1998 se desarrolló un plan de lanzamientos el cual consistía en realizar un sondeo durante otoño e invierno y dos durante primavera y verano, todo coincidente con la pasada del satélite FASAT beta (*Torres, conversación personal*). Este plan no se cumplió a cabalidad debido a fallas en el sistema computacional y la dificultad que presentaba repararlo debido a la lejanía del lugar.

Figura 4-2 Perfiles estacionales con los datos de la DMC



La figura 4-2 muestra los perfiles promedio de O₃, Temperatura y Humedad relativa para el período 1996- 2001. Aquí se observa una mayor amplitud de la varianza durante primavera, en la zona cercana a la tropopausa, y el leve aumento de las concentraciones de ozono en la mediana tropósfera (500 hPa) en verano y primavera.

Los perfiles de temperatura muestran una disminución con la altura hasta un nivel de presión de aproximadamente 50 hPa, donde la temperatura comienza a aumentar lo que corresponde a la tropopausa.

Las curvas de humedad relativa evidencian una marcada disminución de esta por sobre los 800 hPa de presión. También se ve la anticorrelación que existe entre la presión parcial de ozono y la humedad relativa, hasta el nivel de presión de 800 hPa.

Paralelamente, la NASA (en Inglés National Aeronautics and Space Administration), realizó sondeos similares en el lugar, iniciando estos en Julio del año 1995 (datos publicados en www.wuodc.org). Los datos están disponibles hasta Mayo del año 1997 y constan de un número de 57 lanzamientos utilizados para el análisis aquí presentado, de un total de 74 (Tabla 4-2), eliminándose 17 con el mismo criterio de altura empleado para los sondeos realizados por la DMC.

En el análisis de representatividad se utilizaron un número de 68 vuelos realizados por la DMC entre 1996 y 2001 y para la estimación de tendencias, estos fueron combinados con los sondeos de la NASA para obtener mayor tiempo de muestreo, analizando 79 vuelos en total desde 1995 a 1997.

Tabla 4-2 Número de sondeos por estación y por año. Vuelos NASA

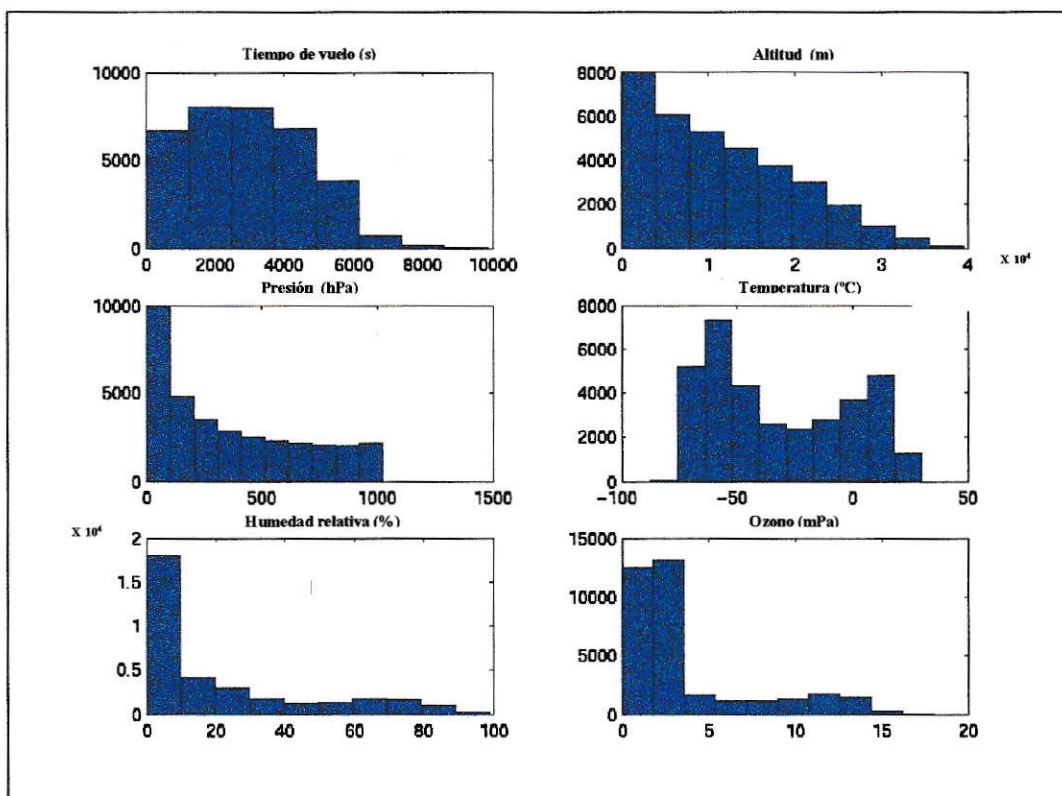
Año	Verano (D*EF)	Otoño (MAM)	Invierno (JJA)	Primavera (SON)	Total
1995	0	0	2	5	7
1996	4	10	11	6	31
1997	10	6	3	0	19
Total	13	16	16	11	57

*mes del año anterior. Las letras corresponden a los meses de la estación respectiva.

a.1. Perfil típico de ozono sobre Isla de Pascua.

Para conocer la distribución de los datos se construyó un histograma (figura 4-3) en la cual se pueden ver variables como la altitud, el tiempo de vuelo, presión atmosférica en hPa, temperatura en °C, humedad relativa y presión parcial de ozono en mPa .

Figura 4-3 Histogramas de muestreos



Observando el histograma de ozono, se puede apreciar que la mayor frecuencia de medición toma valores de ozono de 1 a 4 mPa, los cuales son típicos de la tropósfera y la estratósfera baja. De este gráfico también se desprende que solo unos pocos muestreos realizados alcanzaron a medir sobre 15 mPa de presión de ozono, esto es, en la

estratósfera a una altura aproximada de 35 Km de altitud. En efecto, la distribución del tiempo de vuelo, muestra que alrededor de 3000 muestreos duraron 4000 segundos mientras que muy pocos estuvieron sobre los ocho mil segundos en el aire. Coincidentemente, los histogramas de altitud y presión muestran que prácticamente todos los muestreos recolectan datos a nivel de superficie y que muy pocos alcanzan los 35 Km de altura.

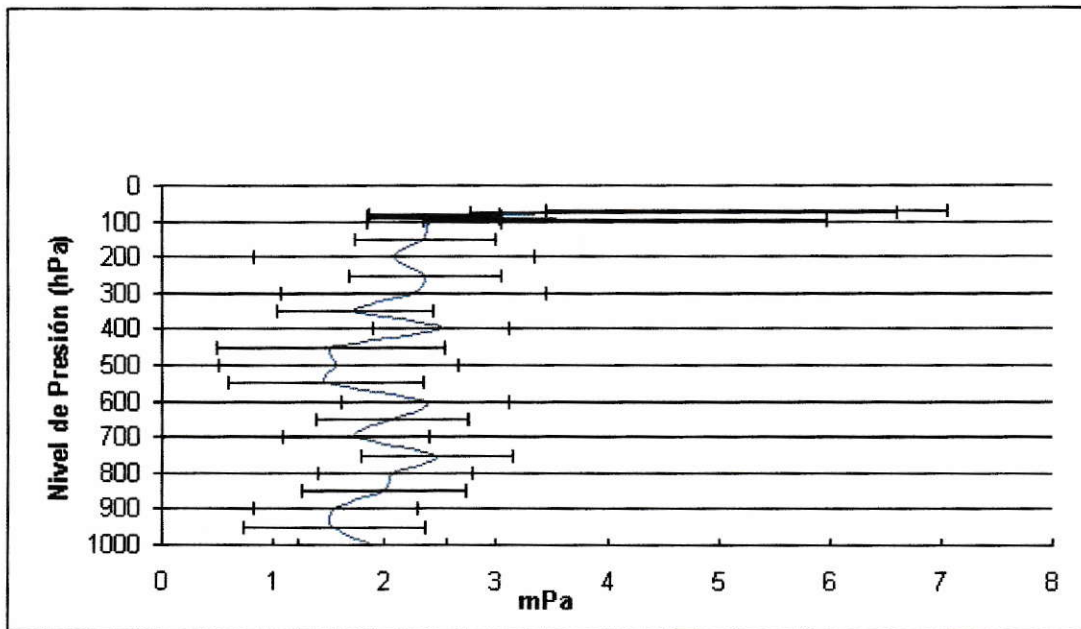
Los sondeos realizados en Isla de Pascua entregan información sobre la cantidad de ozono que hay a cada nivel de altura. Estos datos pueden ser expresados en unidades de razón de mezcla (ppbv) o en unidades de presión parcial de vapor (mPa).

“Perfil Típico” sugiere la idea de común y frecuente. Esto es expresado en término de medidas estadísticas como promedios y desviaciones típicas, es decir, un indicador del valor central de una distribución de datos y un indicador de la distribución de la dispersión, como se muestra en la figura 4-3. Si las distribuciones de los datos fueran gaussianas entonces el promedio aritmético y la desviación típica darían una estimación perfecta del sondeo típico para la Isla de Pascua. Sin embargo, como se mostró en la Figura 4-3, las distribuciones no son gaussianas. De esta forma se tienen que considerar otros instrumentos estadísticos para determinar como típico el sondeo más probable. Las herramientas consideradas en este trabajo son el análisis de componentes principales y el análisis de conglomerados (En Inglés “*clusters*”).

Un promedio aritmético de sondeos de ozono es el que se muestra en la figura 4-4. En este tipo de representaciones se obtiene como resultado el valor medio de los datos, sin

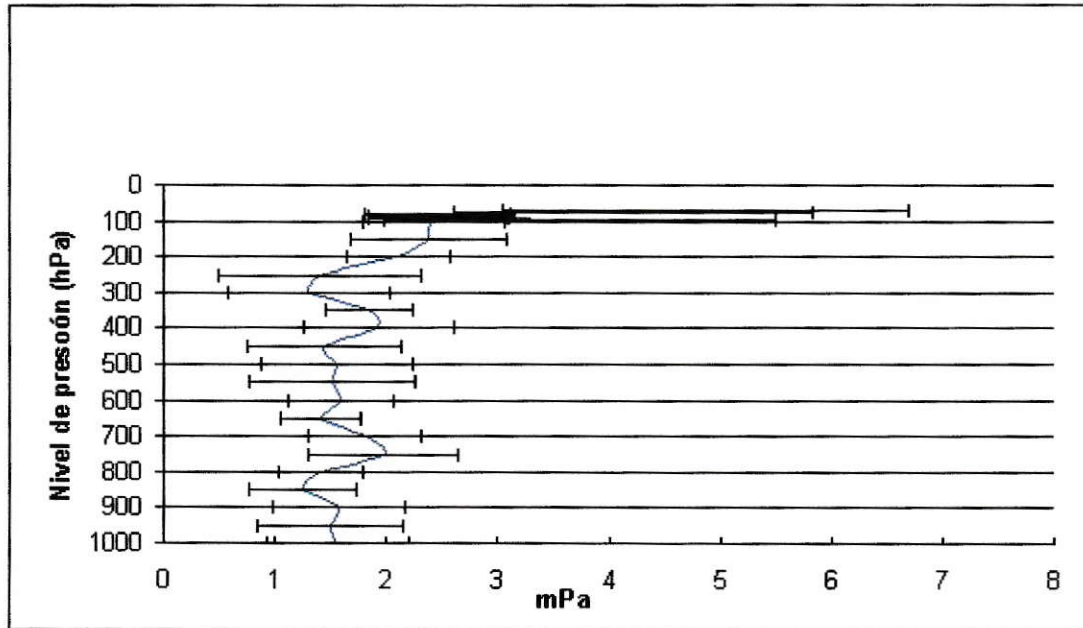
embargo se pierde información sobre períodos de máximos o mínimos en la concentración de O_3 .

Figura 4-4 Perfil mediante promedio aritmético



Los perfiles obtenidos mediante el análisis de componentes principales es el que se muestra a continuación y se explican en el anexo D.

Figura 4-5 Perfil de la primera componente principal que explican el 50,3% de la varianza de los datos



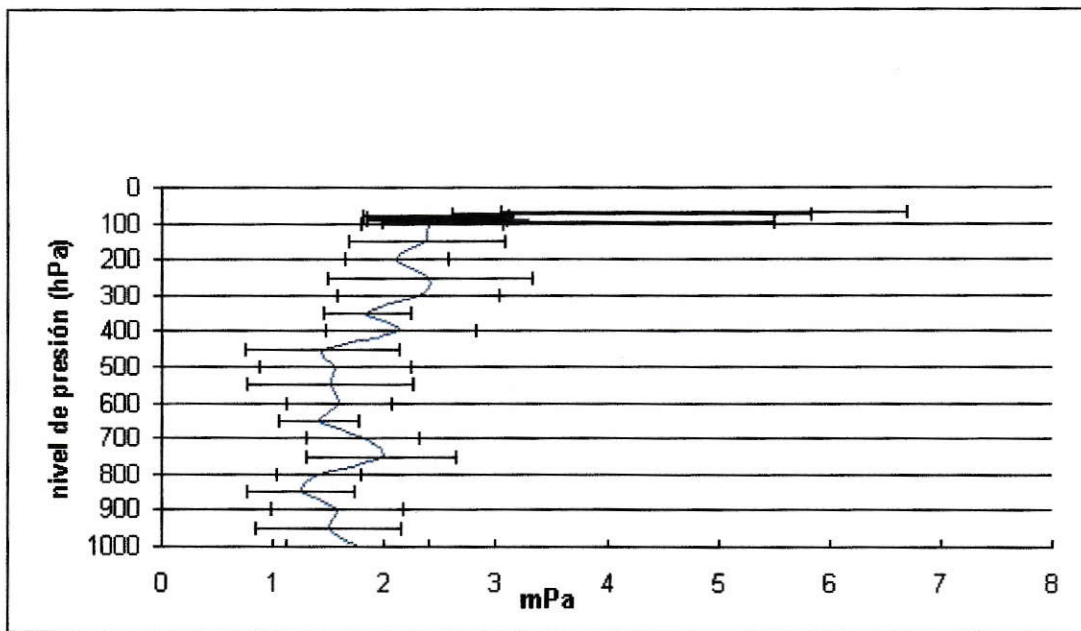
El perfil mostrado en la figura 4-5, agrupa el 50,3 % de la varianza de los datos. El resto de la variabilidad es explicado por el resto de los componentes, tal como se muestra en la tabla 4-3.

Tabla 4-3 Varianza explicada para cada componente

Componente	% Varianza	Var. Acum. %
1	50,3	50,3
2	15,9	66,2
3	8,9	75,1
4	3,9	79,0
5	3,2	82,2

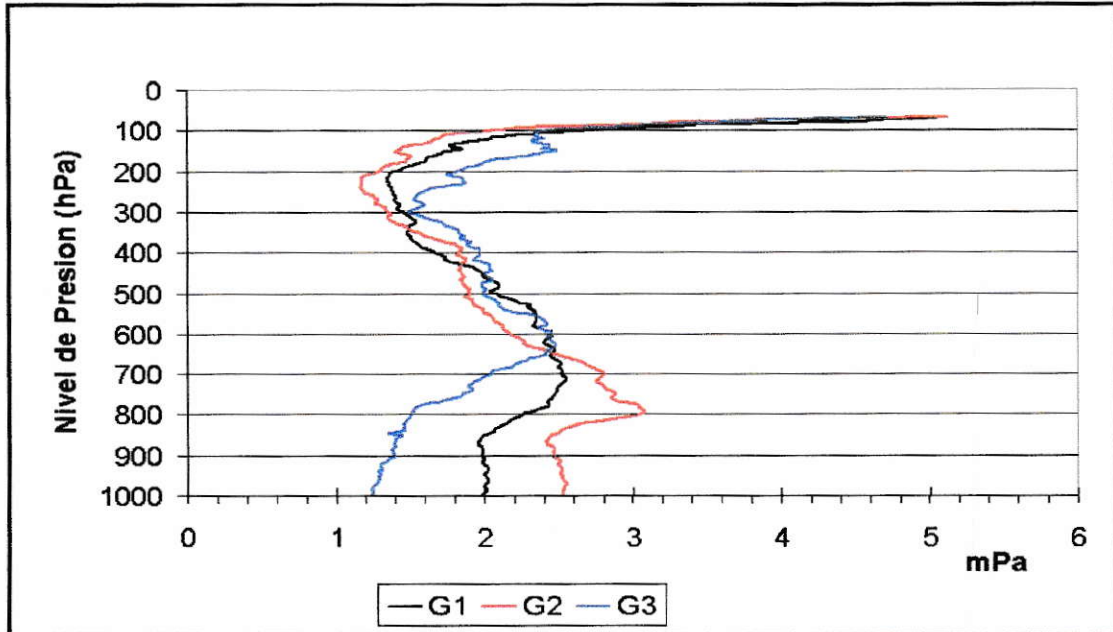
El análisis de conglomerado agrupa a los vuelos que más se asemejan entre sí cumpliendo con que tengan la menor varianza interna y que considere grupos que maximicen sus diferencias, esto es, que tengan la mayor varianza promedio entre los grupos.

Figura 4-6 Perfil del primer grupo y que reúne al 20,7 % del total de sondeos analizados.



El análisis de conglomerado dio como resultado la existencia de tres (3) grupos que explican el 75,1 % de la varianza de los datos. Los perfiles promedio para estos grupos se muestra a continuación.

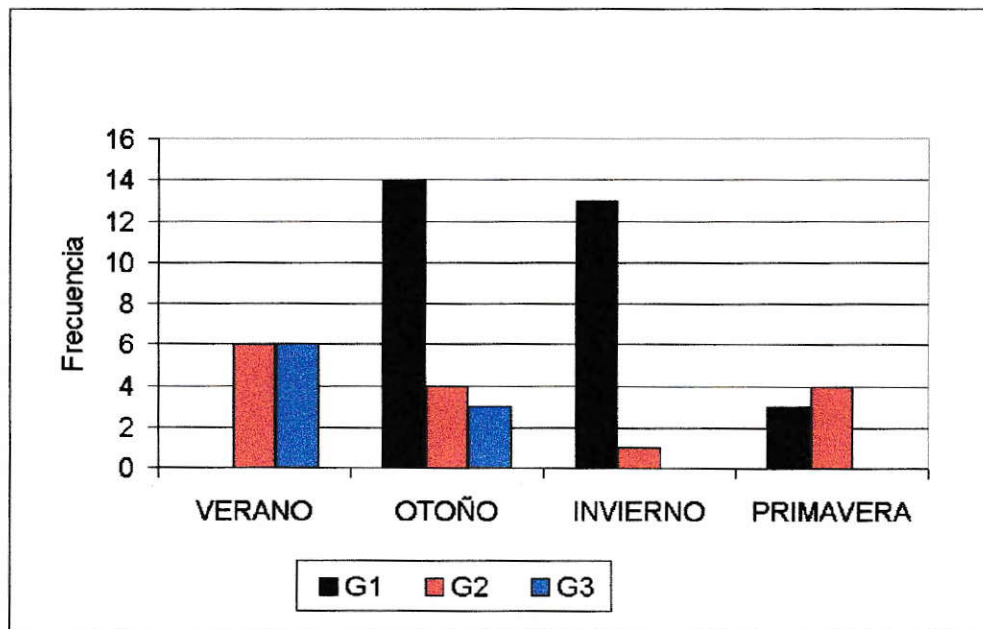
Figura 4-7 Perfiles promedio para los tres grupos obtenidos mediante análisis de conglomerado.



Hay que hacer notar que los análisis de conglomerados se han mostrado útiles para identificar los procesos físicos y químicos que explican los datos, como intrusiones estratosféricas y destrucción fotoquímica. En efecto, la figura 4-8 (tabla Anexo D-1) muestra la distribución estacional de los conglomerados identificados para los datos de Isla de Pascua. Los datos del grupo 1 corresponden a la estación fría. Este perfil posee una constancia en altura hasta 850 hPa donde aumenta su concentración disminuyendo desde los 700 hPa. Cerca de los 200 hPa de presión comienza el aumento en la concentración de ozono siendo éste ozono estratosférico. El perfil de este grupo es el que más se asemeja al perfil aritmético. Los datos del grupo 2 se distribuyen a lo largo de todo el año pero son los que caracterizan los muestreos con mayor concentración de

ozono en superficie. Algunos de los datos de este grupo corresponden a la época de quema de biomasa por lo que es posible un aumento del ozono a esa altura. Sobre el nivel de altura de 700 hPa, el perfil de ozono no difiere de los perfiles de los otros grupos hasta el nivel de presión de 300 hPa. Los datos del grupo 3, pertenecientes a la estación cálida, muestran el mínimo en la concentración de ozono en la baja tropósfera, debido a la llegada de vientos tropicales libres de NO_x , lo que incrementa las reacciones de destrucción de ozono. Luego, los perfiles del grupo 3 muestran que el ozono va aumentando progresivamente hasta el nivel de presión de 600 hPa. El perfil de este grupo posee un máximo en la presión parcial de ozono cercano a la tropopausa. Esto puede deberse a intrusiones de aire estratosférico rico en ozono. El aumento de la presión parcial de ozono a una altura más baja sugiere entradas de aire estratosférico.

Figura 4-8 Distribución estacional de sondeos.



La observación de las figuras 4-4 a 4-6 revela que no hay mayor diferencia entre los perfiles aritmético, componentes principales y análisis de conglomerado, por lo que para este análisis dada la poca variabilidad sinóptica que caracteriza a Isla de Pascua no habría diferencia entre los diferentes métodos. Sin embargo, el análisis de conglomerado puede indicar la existencia de procesos de escala sinóptica como el ocurrido el 4 de Mayo de 1997 y que se muestra en las figuras 4-9 y 4-10. La ocurrencia de procesos de intercambio entre estratósfera y tropósfera se ilustra para una situación en Mayo de 1997 (Figuras 4-9 y 4-10). Este sondeo pertenece al conglomerado 1. La Figura 4-9 indica el paso de una vaguada profunda según se puede inferir de los valores estratosféricos, mayores a 1,5 UVP, de vorticidad potencial (VP). El perfil de ozono correspondiente (4 de Mayo), se muestra en la Figura 4-10.

Figura 4-9 Vorticidad potencial generada entre el 2 y el 7 de Mayo de 1997, debido al paso de una vaguada profunda.

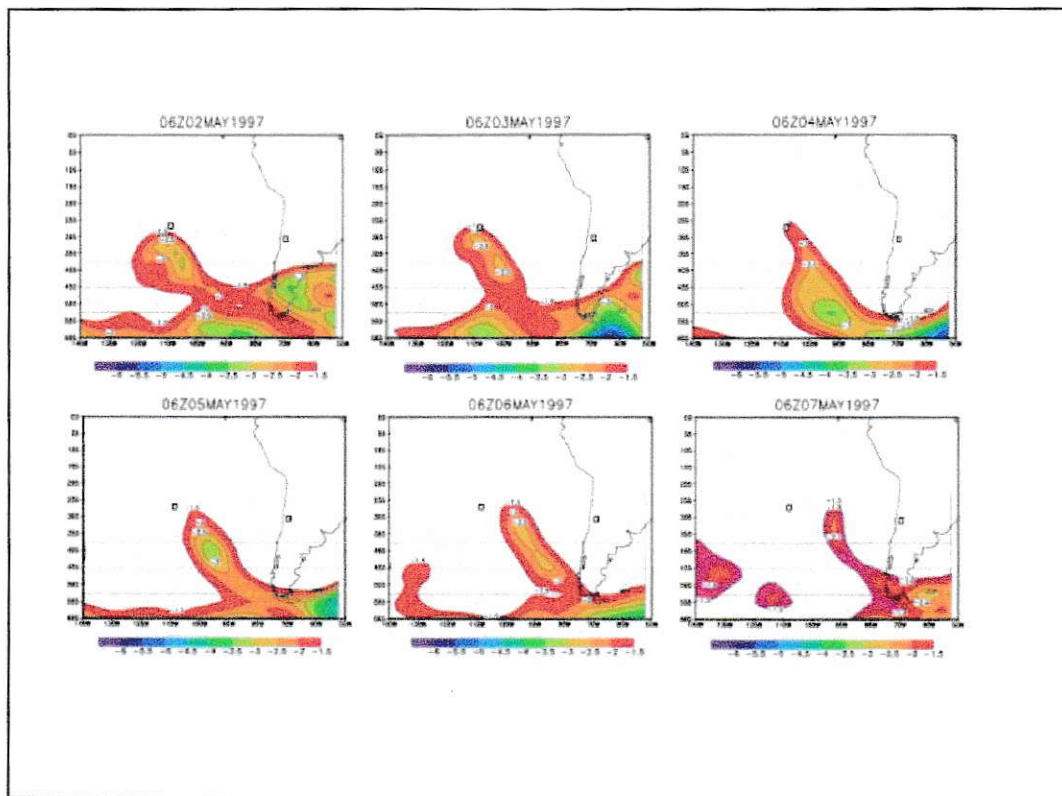
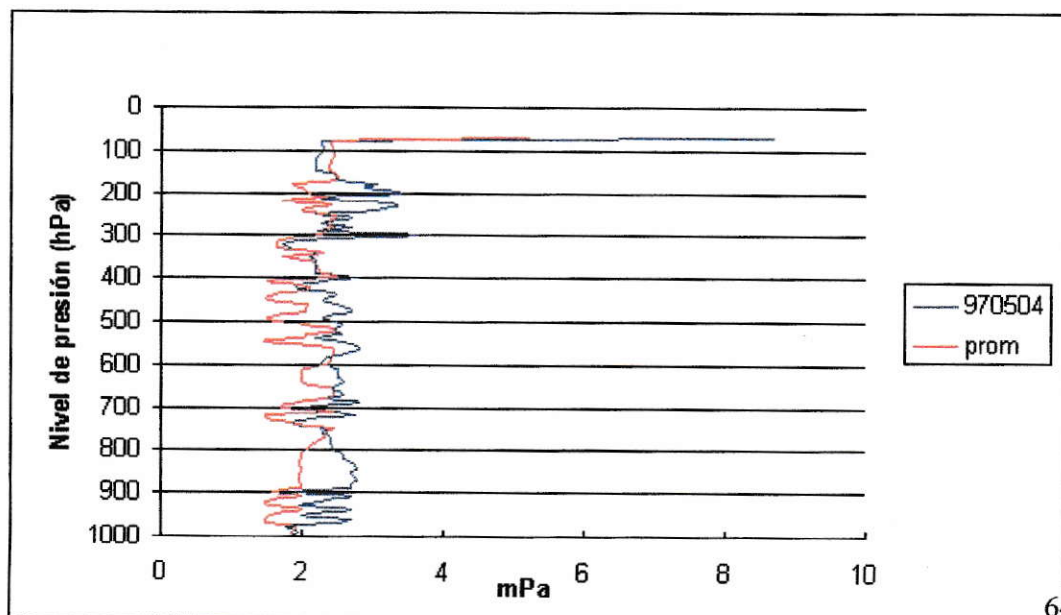


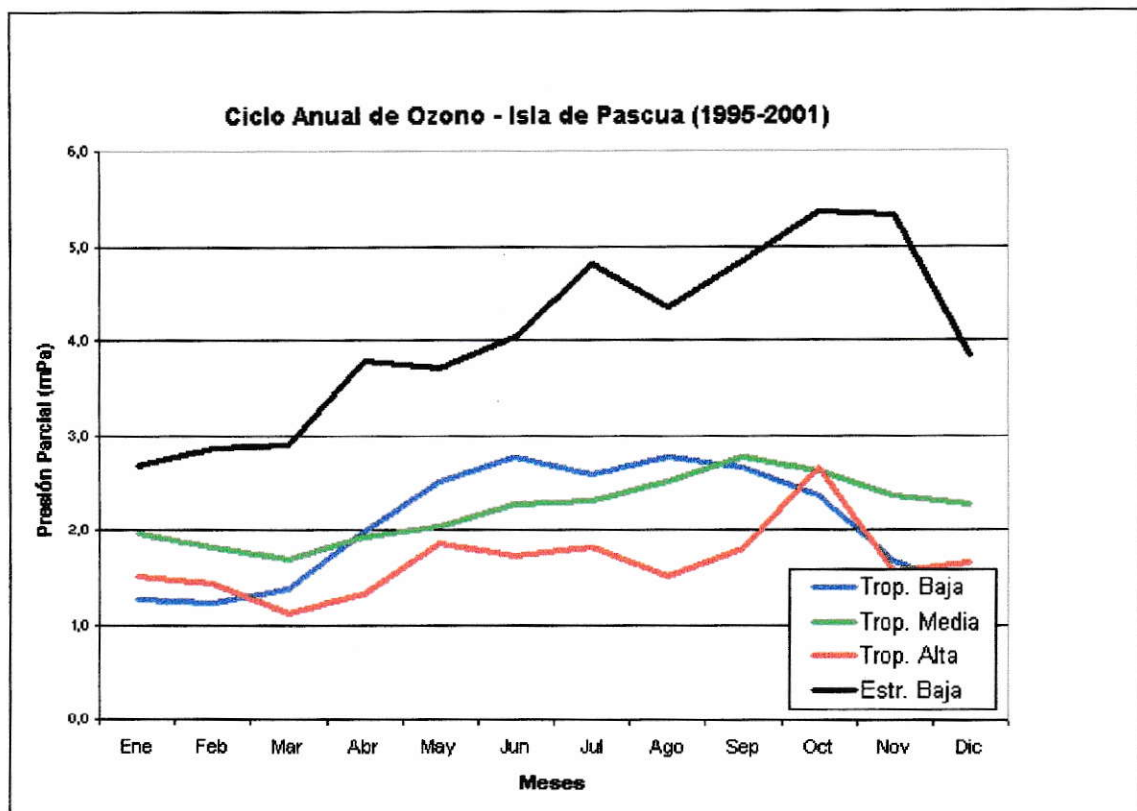
Figura 4-10 Perfil de ozono en ocurrencia de una intrusión de aire estratosférico para el día 4 de Mayo de 1997.



En la figura se puede ver el aumento de la presión parcial de ozono a un nivel de entre 200 y 300 hPa, esto atribuido al paso de una vaguada profunda.

La variación estacional de ozono se puede obtener promediando aritméticamente los vuelos por estación, obteniendo la curva de la figura 4-11.

Figura 4-11 Variación estacional de ozono en mPa, para cuatro niveles de altura que corresponden a los niveles de presión 1000, 500, 150 y 70 hPa.



La figura muestra la variación anual promedio del período 1995-2001, para cuatro niveles: tropósfera baja (1000 hPa), media (500 hPa) alta (150 hPa) y estratósfera baja (70 hPa). Aquí se puede ver el progresivo aumento de la presión parcial de ozono

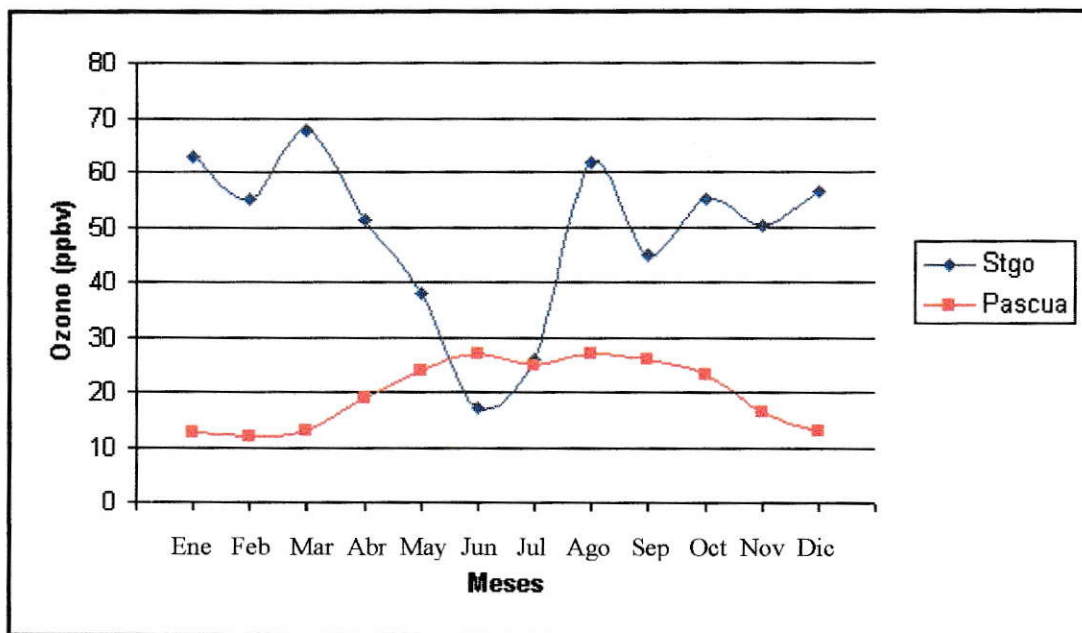
durante los meses de invierno, alcanzando el máximo en los meses de primavera. El máximo primaveral se asocia, por un lado, a la presencia de la corriente en chorro subtropical que favorece las intrusiones estratosféricas y, por otro lado, al impacto del ozono de origen fotoquímico formado viento debajo de las zonas donde ocurre quema de biomasa. El mínimo estival se asocia, por una parte, a la influencia de masas de aire pobres en NO_x que favorecen la destrucción fotoquímica de ozono y, por otra parte, la menor frecuencia de vaguadas profundas que favorezcan las intrusiones estratosféricas.

Es interesante comparar la variación anual de la concentración de O_3 medida cerca de la superficie en Isla de Pascua y la observada en una zona urbana como Santiago de Chile. Ello verifica los diferentes procesos responsables de la presencia de ozono.

La Figura 4-12 muestra el ciclo estacional observado en ambas estaciones en los años 1997 y 1998. En el caso de Santiago, se considera el promedio aritmético de los muestreos realizados a las 17 horas en la estación Las Condes de la red MACAM 2 que coincide con la hora de vuelo de los ozonosondas en Isla de Pascua. La comparación hace evidente el carácter de atmósfera en condiciones poco perturbadas de Isla de Pascua y las condiciones de contaminación de Santiago. Mientras que en Pascua se observa un promedio anual en torno a los 15 ppbv en Santiago ese promedio alcanza valores casi estratosféricos cercanos a los 50 ppbv. Esta diferencia se agudiza en verano cuando en Pascua se observa el mínimo y en Santiago el máximo en ozono. En verano, la emisión de NO_x e hidrocarburos en Santiago proveniente, principalmente de la quema de combustibles fósiles, y la mayor cantidad de luz solar en estos meses, incentiva la formación fotoquímica de ozono. En Isla de Pascua en tanto, al no haber gran cantidad

de NO_x las reacciones de destrucción de ozono se ven favorecidas disminuyendo su concentración. En invierno se ve un mínimo en la razón de mezcla de ozono en la ciudad de Santiago debido a que a la hora de muestreo la cantidad de luz solar es menor que en verano, por lo que la producción de O_3 se ve disminuida. En el Isla de Pascua en tanto, como se ha indicado, prevalecen procesos de mezcla desde las capas superiores que aumentan las concentraciones de ozono en las capas inferiores.

Figura 4-12 Comparación medición de ozono en Isla de Pascua y Santiago Los datos de Santiago fueron obtenidos de la página web del ministerio de salud.



4.1.2 Tendencias

Los análisis que se harán a continuación indicaran si existe o no una tendencia temporal en la concentración de ozono durante el período comprendido entre Octubre de 1995 y

Febrero de 2001 para la tropósfera baja, media, alta y la estratósfera baja, presentándose los valores de ozono en unidades estandarizadas, esto es una medida de la similitud del valor con respecto a la media.

La pendiente de la ecuación de la recta mostrada en cada uno de los gráficos (figuras 4-13 a 4-16) es la tendencia. Se observa una leve tendencia a la disminución de la presión parcial de ozono en la tropósfera baja y en la estratósfera baja y leves tendencias crecientes en la tropósfera media y alta. Sin embargo, al aplicar el test de Montecarlo (para más detalles ver Anexo E) a las tendencias estimadas, se constata que éstas no son significativamente distintas de cero en todos los niveles lo que indica que no existe aumento ni disminución en la concentración de ozono considerable. Además, dado que solo se cuenta con unos pocos años de datos y tomando en cuenta la variabilidad interanual de los datos, se estima que un análisis de tendencias es meramente indicativo en este estudio.

Figura 4-13 Tendencia en la tropósfera baja a 1000 hPa

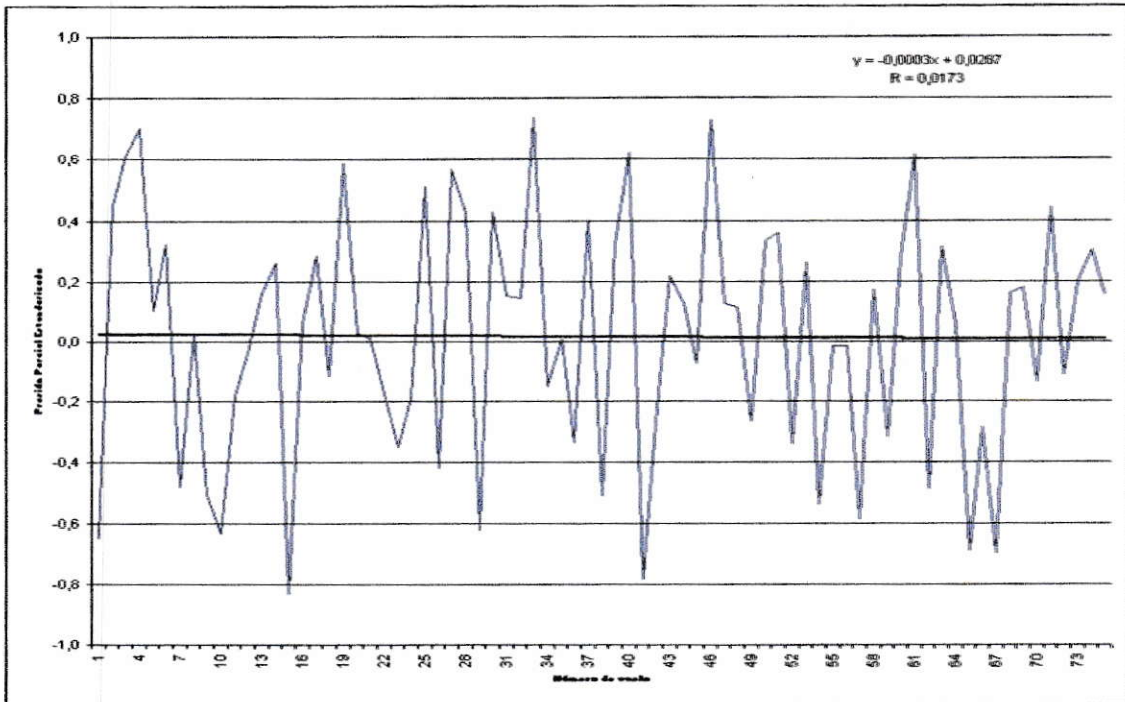


Figura 4-14 Tendencia en la tropósfera media a 500 hPa

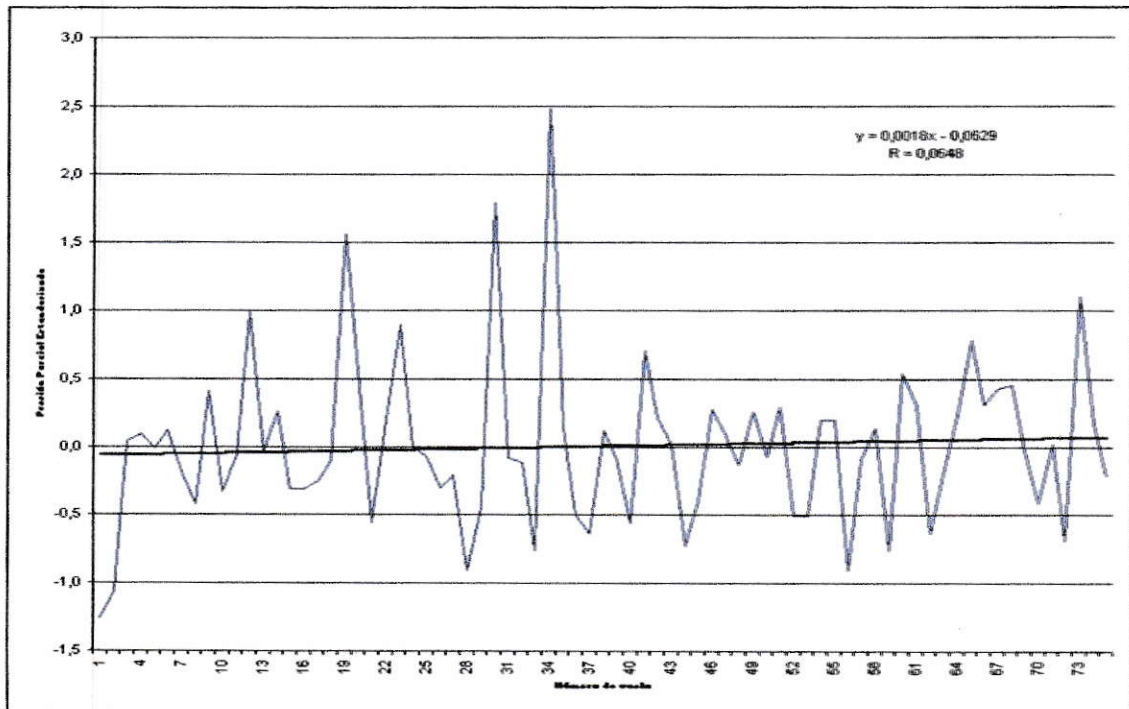


Figura 4-15 Tendencia en la tropósfera alta a 150 hPa

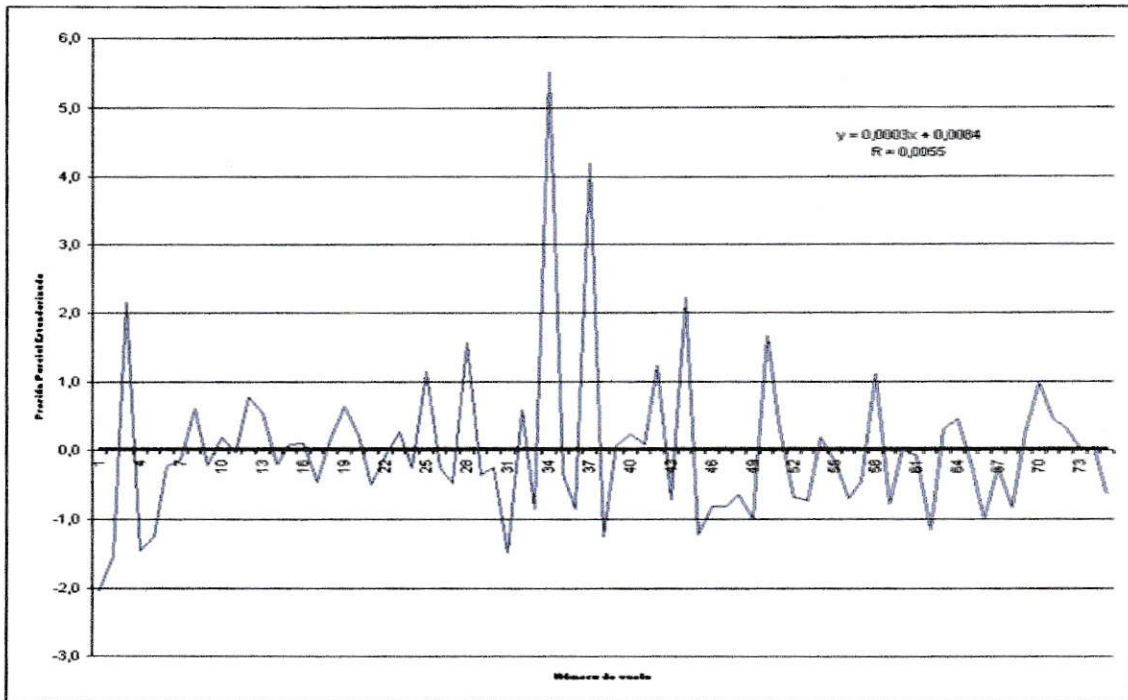
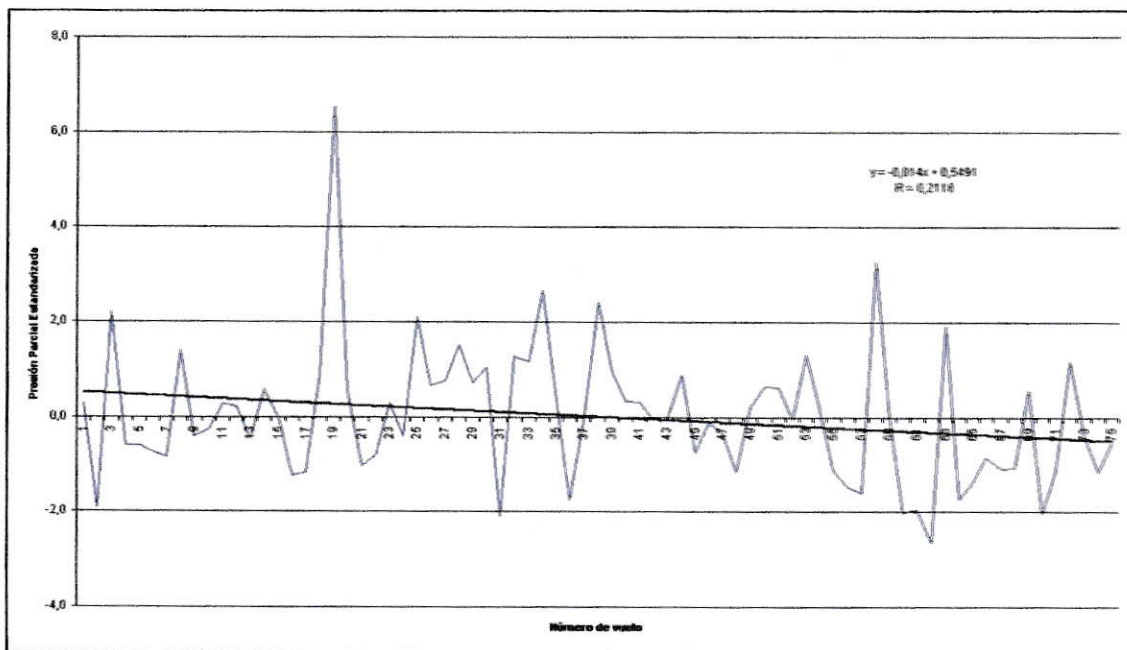


Figura 4-16 Tendencia en la estratósfera baja a 70 hPa



Si bien el número de años en estudio no es suficiente, a manera exploratoria se realizó un análisis de terciles, el cual entrega información acerca de tendencias interanuales. Suponiendo una distribución de datos tipo gaussiana se esperaría que los valores más típicos se agruparan en el segundo tercil. En el primer y tercer tercil se encuentran entonces, valores alejados de la media. Esto se obtiene mediante el cálculo de las anomalías estandarizadas, que es una medida de la similitud del valor con respecto a la media. Si el valor es positivo significa que la concentración medida es mayor que el promedio y si la anomalía estandarizada es negativa significa que la concentración es menor. Este análisis se realizó para los cuatro niveles atmosféricos, agrupándolos en ventanas móviles de 10 vuelos. Si la ventana móvil posee 6 o más vuelos anómalos dentro del total de 10, se considera que ese conjunto difiere del promedio.

Figura 4-17(a) Frecuencia de anomalías en la tropósfera baja

Figura 4-17(b) Frecuencia de anomalías en la tropósfera baja

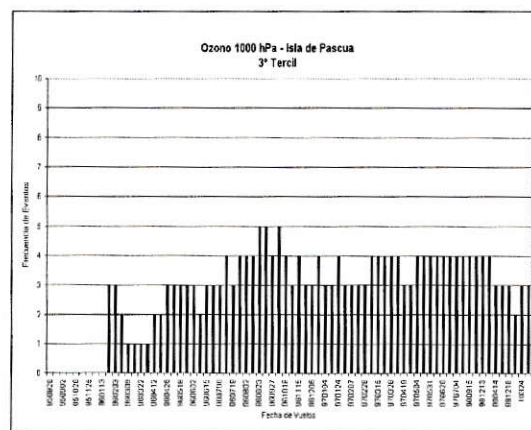
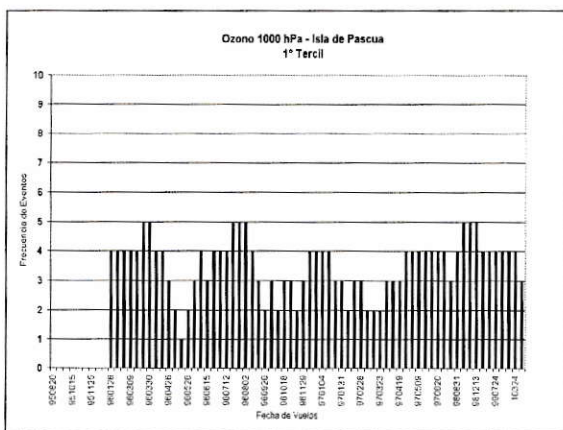


Figura 4-18(a) Frecuencia de anomalías en la tropósfera media

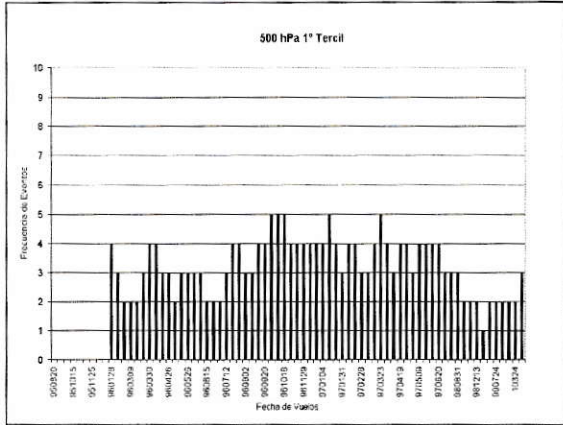


Figura 4-18(b) Frecuencia de anomalías en la tropósfera media

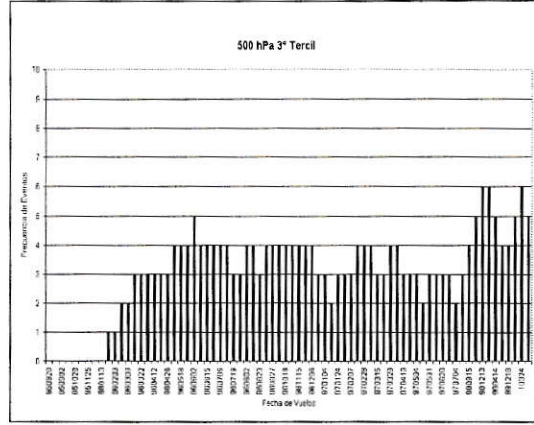


Figura 4-19(a) Frecuencia de anomalías en la tropósfera alta

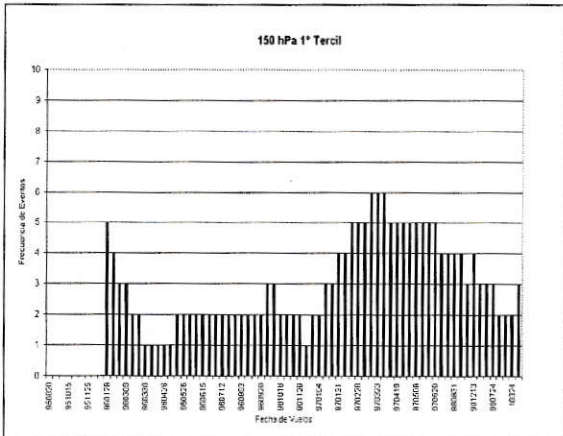


Figura 4-19(b) Frecuencia de anomalías en la tropósfera alta

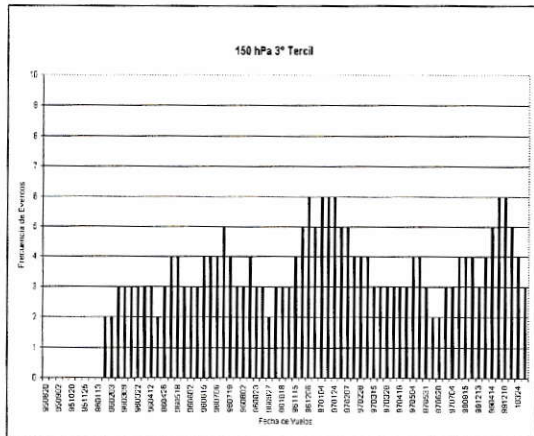


Figura 4-20(a) Frecuencia de anomalías en la estratósfera baja

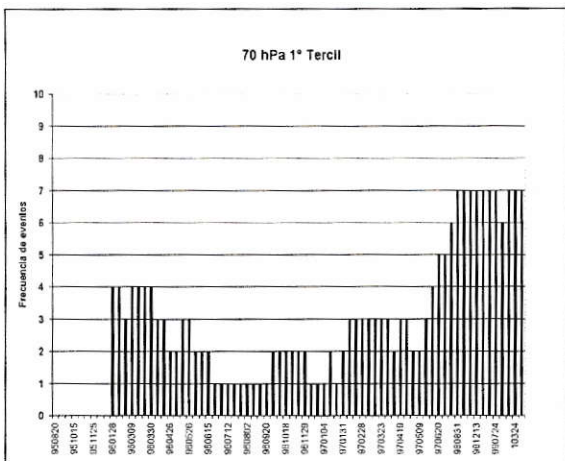
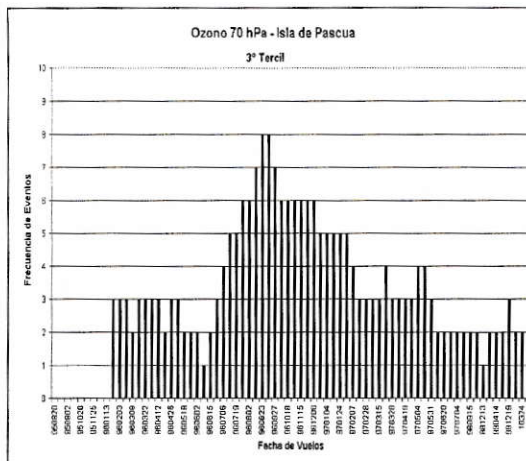


Figura 4-20(b) Frecuencia de anomalías en la estratósfera baja



Para la tropósfera baja (figuras 17 a y b) las anomalías no son significativas, por lo que se podría afirmar que la concentración de ozono más típica es la reflejada por el promedio de los valores durante todo el período de muestreo.

Para la tropósfera media se aprecia que existe una leve tendencia al aumento de las concentraciones por sobre la media, tal como se indica en la figura 4-18(b), a finales del año 1999. Para el primer tercil (figura 18(a)) sigue siendo la concentración promedio la más típica a esta altura.

En la tropósfera alta se aprecian dos anomalías significativas en el primer (figura 19(a)) y tercer tercil (figura 19(b)) respectivamente. En el primero se puede deducir una disminución de la concentración de ozono por lo menos durante un mes en Marzo de

1997. En el tercer tercil existe un aumento de ozono por sobre el promedio en Enero de 1997 y a fines de 1999.

En la estratósfera baja se puede apreciar un aumento en la presión parcial de ozono entre Julio y Diciembre del 1996 (figura 20(b)). A este efecto le sigue una disminución importante entre 1999 a 2001 (figura 20(a)). Esto podría hacer suponer un comportamiento cíclico aperiódico del ozono estratosférico, asociado a la variabilidad interanual, esto es que períodos de máximos o mínimos dependen de la climatología del año, la cual no es constante necesariamente.

En resumen, el análisis realizado indica que no existe una mayor diferencia entre los perfiles aritmético, de conglomerado y grupos principales. Sin embargo, realizar cálculos aritméticos puede llevar a perder información acerca de procesos de escala sinóptica como son por ejemplo la presencia de una corriente en chorro. Estos análisis indican una mínima influencia antrópica, por lo que puede establecerse que esta estación entrega datos representativos de condiciones de fondo. Por otro lado, no puede establecerse un aumento o disminución de la tendencia en la concentración de ozono pero sí se puede observar variaciones interanuales mediante el análisis de terciles, realizado para el período en estudio.

5 CONCLUSIONES

Del análisis de los datos recolectados por la DMC en Isla de Pascua, dentro del programa de vigilancia global de la atmósfera (GAW) establecido por la OMM, sondeos que fueron realizados entre los años 1995 a 2001, concentrándose en los años 1996 y 1997, ya que la mayor parte de los sondeos se realizaron en estas fechas, se ha podido establecer que:

- El promedio aritmético obtenido puede considerarse como perfil típico ya que la diferencia entre las distintas técnicas, vale decir, promedio aritmético, análisis de componentes principales y de conglomerado, no resultan ser significativas.
- Los datos recolectados en Isla de Pascua entre el período 1996 a 2001, se consideran representativos de condiciones de fondo sin influencia antrópica perceptible.
- El análisis de tendencias lineal sugiere un aumento en las concentraciones de ozono en la tropósfera media y alta sobre el período 1995 y 2001, mientras que en la tropósfera baja y estratósfera baja se ve una tendencia a la disminución. Sin embargo, estas tendencias son sólo aparentes pues no son significativamente distintas de cero. Además, lo corto del período de análisis y la gran variabilidad interanual de las condiciones meteorológicas en toda la zona de estudio, la confiabilidad a cualquier análisis de tendencias es limitado. No obstante, un

análisis exploratorio de terciles sugiere tendencias asociadas, en efecto, al fenómeno de ENOS.

- Respecto de los fenómenos físicos que explican la distribución de ozono medida en Isla de Pascua, destacan en verano la prevalencia de procesos que inducen la destrucción fotoquímica de ozono y en invierno la influencia de procesos de mezcla desde la tropósfera alta y la estratósfera baja. Así, durante el año la posición de la corriente en chorro subtropical varía, desplazándose hacia el norte en primavera, cruzando sobre Isla de Pascua. El paso de esta corriente genera vórtices y un rompimiento o inflexión en la tropopausa permitiendo la entrada de ozono desde la estratósfera hacia la tropósfera superior, contribuyendo de esta manera al máximo de ozono en la tropósfera superior. Cuestión que se constata en los perfiles obtenidos mediante el análisis de conglomerado para las fechas de ocurrencia de este fenómeno. Otro fenómeno que podría contribuir al máximo primaveral es el transporte de ozono de origen fotoquímico asociado a la quema de biomasa en los trópicos. Durante el verano, correspondiente al grupo tres del análisis de conglomerados, se observa un mínimo en la presión parcial de ozono en todos los niveles. Aquí se identifica como proceso responsable la ausencia de NO_x en las masas de aire que arriban a Isla de Pascua, lo que favorece la destrucción fotoquímica del ozono troposférico.

Para tener una idea de la estacionalidad del ozono sobre Isla de Pascua es necesario cumplir con el plan de muestreo establecido, el cual da mayor énfasis al comportamiento del O_3 en los meses de las estaciones de primavera y verano. El mayor número de

muestreo en estos meses se debe a que en primavera se produce un aumento en la concentración de ozono troposférico en todo el hemisferio, mientras que en verano se produce la destrucción fotoquímica de O_3 .

Para mantener la estación de Isla de Pascua como un lugar representativo de condiciones de fondo en el nivel de ozono y donde la realización de mediciones no se vea perturbada, es necesario mantener controlada las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) y de cloro (Cl_2), ya que el instrumento empleado en la medición de O_3 sobre Isla de Pascua es sensible a la presencia de los gases mencionados anteriormente, promoviendo la reacción inversa para el caso del SO_2 , lo que llevaría a una menor medición de O_3 . En el caso del Cl_2 , se promueve la oxidación del yoduro (I^-) a yodo (I_2), lo que produciría un aumento en el nivel de ozono medido. Estudios realizados indican que la desviación producida es de 0,07% por año, ya que estos gases han estado aumentando debido a la quema de combustibles fósiles (*SPARC, 1998 página web*).

6 BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía citada

- Brasseur, G. "Atmospheric Chemistry and global change" capítulo 11 y 13, 1999.
- Charpentier, G.; Gómez, L. "Satélites meteorológicos utilizados para la percepción remota" Junio 2002.
- Crutzen, P. Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere capítulo 10 "Ozone in the troposphere" pagina 349-393, 1995. Editorial New York 1995.
- Crutzen, P., Lawrence, M., Pöschl, U., "On the background photochemistry of tropospheric ozone" Tellus 51 A-B, páginas 123-146, 1999.
- Fishman, J.; Brackett, V. " The climatological distribution of tropospheric ozone derived from satellite measurements using version 7 Total Ozone Mapping Spectrometer and Stratospheric Aerosol and Gas Experiment data sets" journal of geophysical research, vol. 102, páginas 19275-19278, Agosto 20 1997.
- Fishman, J.; Balok, A. "Calculation of daily tropospheric ozone residuals using TOMS and empirically improved SBUV measurements: Application to an ozone pollution episode over the eastern United States. Journal of Geophysical Research, vo 104 páginas 30319-30340 Diciembre 20 1999.

- Gallardo, L; Carrasco, J; Olivares, G. "An analysis of ozone measurements at cerro Tololo (30°S, 70°W, 2200 m.a.s.l.) in Chile" *Tellus B* páginas 52-59 año 2000.
- Gallardo, L; Quintana, J; Valdés, R. "Ozone soundings on Eastern Island (27°S, 109°W, 51 M.A.S.L.) Representativity and Tendency analyses" *Journal of Geophysical Research*, Volumen 5, página 07596, conferencia EGS-AGU-EUG, Niza, Francia 2003.
- Ganzeveld, L. Lelieveld J. "Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases", *Journal of Geophysical Research*, vol 100 páginas 20999-21012 año 1995.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), "Climate Change 2001 The Scientific Basis" 2001. Tercer reporte de evaluación. Editorial Cambridge; New York 2001.
- Kleinberg, J; Argersinger, J; Griswold, E. "Química Inorgánica" 1914. Editorial Barcelona 1963.
- Komhyr, W. D. "Electrochemical concentration cells for a gas analysis" *Ann. Géophysique* páginas 203-210 t.25 fase 1, 1969.
- Lelieveld, J. Dentener, F. "What controls tropospheric ozone?" *Journal of Geophysical Research*, vol 105 páginas 3531-3551, Febrero 16 2000.
- Logan, J. "An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded

climatology for tropospheric” journal of geophysical research vol 104, páginas 16115-16149 , Julio 20 1999.

- Mosteller, F., Rourke, R., Thomas, G., “Probability with statistical applications” cap 3 55-110, año 1916. Editorial Reading Mass 1961.
- Finlayson-Pitts, B; Pitts, J. “Atmospheric chemistry” 1986. Editorial New York 1986. Rondanelli, R. “Aspectos sinópticos de la variabilidad del ozono en cerro Tololo” tesis Biblioteca Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, 2001.
- Rondanelli, R; Gallardo, L; Garreaud, R. “Rapid changes in ozone mixing ratios at Cerro Tololo (30° 10’ S, 70° 48’ W, 2200 m) in connection with cut-off lows and deep troughs” Journal of geophysical research, vol 0 páginas 1-13, 2002.
- Rowland, S. “Nobel lecture in chemistry” Department of chemistry, University of California, Diciembre 8, 1995
- Sainfield, J; Pandis, S. “Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate Change”, 1998. Editorial New York 1998.
- Thompson, A. “The 1998-200 SHADOZ (Southern Hemisphere Additional Ozonessondes) tropical ozone climatology. Comparison with TOMS and Ground-Based measurements” Journal of Geophysical research, publicación aceptada, 2002.
- Torres, G. “Evaluación del comportamiento del ozono en Isla de Pascua durante 1996” dirección Meteorológica de Chile. 1997. Congreso Internacional de Ciencias de la Tierra, Santiago Chile. Instituto Geográfico Militar.

- Väisälä Oy. Ozonesonde OES User's Guide Abril 1991. Facilitado por la DMC.

Bibliografía consultada

- Bals-Elsholz, T. "The wintertime southern hemisphere split jet: structure, variability, and evolution" *Journal of climate* páginas 4191-4215 Noviembre 1, 2001
- Bhartia, P.K. "Algorithm for the estimation of vertical ozone profiles from the backscattered ultraviolet technique" *Journal of geophysical research*, vol 101 páginas 18793-18806 Agosto 20 1996.
- Chen, B.; Smith, S; Bromwich, D. "Evolution of the tropospheric split jet over the south Pacific ocean during the 1986-89 ENSO cycle" *Monthly weather review*, páginas 1711-1731, agosto 1996.
- Crutzen, P.; Lelieveld, J. "Human impacts on atmospheric chemistry" *Annu. Rev. Earth Planet* páginas 17-45 año 2001.
- Cuevas, E. "Sea-land total ozone differences from TOMS: GHOST effect" *Journal of Geophysical Research*, vol 106 páginas 27745-27755 Noviembre 16, 2001.
- Fishman, J. "NASA GTE TRACE A Experiment (September-October 1992) Overview" *Journal of Geophysical Research*, vol 101 páginas 23865-23879, Octubre 30 1996.

- Logan, J. "Trends in the vertical distribution of ozone" journal of geophysical research, vol 99, páginas 25553-25585, Diciembre 20, 1994.
- NASA/GSFC/ Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch "SHADOZ notes" n°1 año 2000.
- NASA/GSFC/ Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch "SHADOZ notes" n°2 año 2000.
- NASA/GSFC/ Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch "SHADOZ notes" n°3 año 2001.
- NASA/GSFC/ Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch "SHADOZ notes" n°4 año 2001.
- Rogers, R. R.; Yau, M.K. "A short course in clouds physics" páginas 1-27 capítulos 1 y 2.
- Skoog D. y Leary J. "Análisis Instrumental" Cuarta edición 1994. Editorial McGraw Hill 1994.
- Smit, H.; Wolfgang, S.; Helten, M.; Kley, D. "Environmental simulation facility to calibrate airborne ozone and humidity sensors" Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Germany, 1998.
- Solomon, S., 1999. "Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history" Review of Geophysics vol 37, páginas 275-316.
- Torres, O.; Bhartia, P. "Impact of tropospheric aerosol absorption on ozone retrieval from backscattered ultraviolet measurements" journal of geophysical research, vol 104 páginas 21569-21577 Septiembre 20 1999.

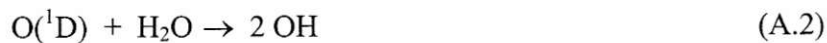
Páginas web consultadas

- Aeropuerto y aeródromos administrados por la DGAC
<<http://www.dgac.cl/aeropue2.htm>> [consulta, Marzo 2003]
- Chile reportajes, Isla de Pascua
<http://www.gochile.cl/html_s/ChileIslaPascua/Chile-Isla-Pascua.asp> [consulta, Junio de 2003]
- Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution EMEP
<http://www.emep.int/index_facts.html> [Consulta Abril 2003]
- Destinos / Islas del Pacífico. Isla de Pascua-Rapa Nui
<<http://www.sernatur.cl/inicio.htm>> [Consulta, Enero 2003]
- Forschungszentrum Jülich, <http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/index_reloc.html?nav_JOSIE.all.> [Consulta, Noviembre 2002]
- Forschungszentrum Jülich, Documentations <<http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/PROJEKTE/JOSIE/Documents.all.html>> [Consulta, Noviembre 2002]
- Indian Ocean Experiment <<http://www.indoex.ucsd.edu/>> [Consulta, Abril 2003]
- Iniciativa de aire limpio en ciudades de América Latina
<<http://www.worldbank.org/cleanair/cailac/airelimpio/>> [Consulta, Enero 2003]
- Mapa de Chile regionalizado. Situación, superficie y extensión
<<http://www.ine.cl/17-ambiente/Dimensi%F3n%20Geogr%E1fico-f%EDsica%202001.htm#113>> [Consulta, Enero 2003]

- Monitoreo de contaminantes en línea, calidad de aire de Santiago
<<http://www.conama.cl/rm/568/article-1114.html>> [consulta, Mayo 2003]
- Población total ambos sexos estimada al 30 de Junio por años calendario, según región, provincia y comuna <<http://www.ine.cl/12-pobla/Amboscuquise.htm>>
[Consulta Enero 2003]
- Stratospheric Processes And their Role in Climate a project of the world climate research programme. Assessment of trends in the vertical distribution of ozone, 1998.
<http://www.aero.jussieu.fr/~sparc/SPARCReport1/1.08_O3sondes/1.08_O3sondes.html> [Consulta Junio 2003]
- World Meteorological Organization Golbal Atmospheric watch, GAW information sheet Mayo- Diciembre 2000
<http://www.wmo.ch/web/arep/gaw_inf_sheets/gaw_inf_sht_17_18.html>
[consulta, Marzo, 2003]

ANEXO A: El radical OH en la química de la tropósfera

El ozono (O₃) juega un papel muy importante en los procesos oxidativos de gases reducidos de la baja atmósfera (*Crutzen, 1995*), particularmente a través de la formación de radicales hidroxilo (OH) mediante:



El ozono es fotolizado y escindido por radiación solar con longitudes de onda inferiores a 315 nm. Como producto de ello, se genera un oxígeno en estado excitado O(¹D) que, al reaccionar con vapor de agua, forma radicales hidroxilo. El OH es responsable de la oxidación en fase gaseosa de la mayor parte de las trazas atmosféricas.

La concentración promedio del radical OH es entre 2×10^5 a 1×10^6 moléculas cm⁻³. Esta concentración varía según la latitud y la época del año. En el trópico, al haber mayor cantidad de humedad, se incentiva la producción de radicales OH mientras que en el hemisferio norte las concentraciones son menores que en el hemisferio sur por la mayor cantidad de contaminantes atmosféricos como monóxido de carbono (CO) y metano (CH₄) que son los principales sumideros químicos de OH (*Crutzen, 1995*).

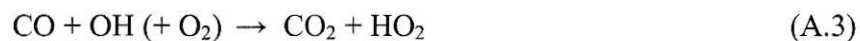
La mayor cantidad de días soleados en verano incentiva la producción de radicales OH por lo que es en estos meses donde se encuentran las mayores concentraciones (*Seinfeld y Pandis, 1998*), encontrándose diferencias entre:

$$\text{Día (verano)} \quad 5-10 \cdot 10^6 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{Día (invierno)} \quad 1-5 \cdot 10^6$$

$$\text{Noche} \quad \leq 2 \cdot 10^5$$

La principal función del radical OH es la oxidación de compuestos reductores de la atmósfera, principalmente los que poseen átomos de hidrógeno (H). Un ejemplo de estas reacciones, la constituye la oxidación del monóxido de carbono (*Crutzen, 1973*):

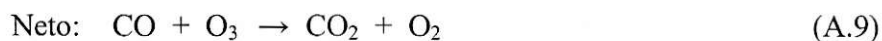


Nótese que el radical OH es destruido en la reacción A.3 y reaparece en la A.4, ya que en la anterior su reactividad aumenta al oxidarse a hidroperóxido junto con el CO y posteriormente reducirse, acelerando la oxidación de gases más reducidos, como es el caso del NO.

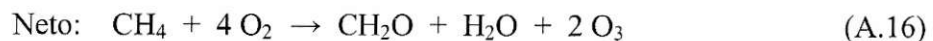
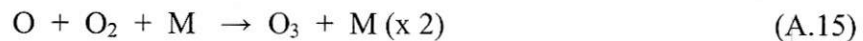
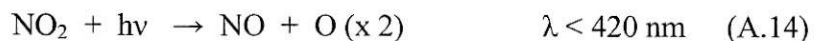
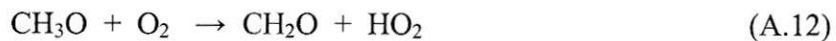
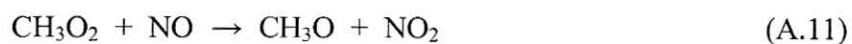
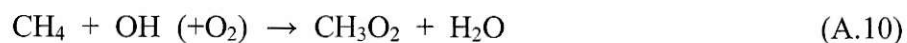
La cadena de reacciones anteriores requiere de una concentración suficiente de NO ya que concentraciones menores a $10 \text{ pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, sumada a la oxidación del CO, podría llevar a la destrucción de ozono, ya que el HO₂ de la ecuación A.4, no reaccionaría con NO, sino que con O₃ generando radicales OH mediante (*Crutzen, 1995*):



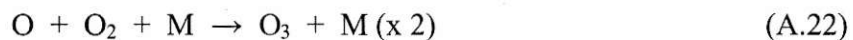
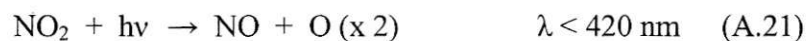
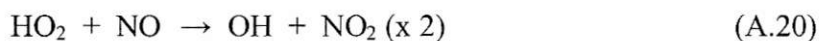
Entonces el resultado de las reacciones A.3 + A.7, es:



Otra secuencia de oxidación que produce o destruye ozono según la presencia o ausencia de óxidos de nitrógeno en cantidad suficiente es la del metano. Así en ambientes ricos en NO, la formación de ozono y formaldehído ocurre en cuestión de minutos (*Crutzen, 1999*) siguiendo la secuencia:



Luego la oxidación del CH₂O a CO mediante las reacciones:



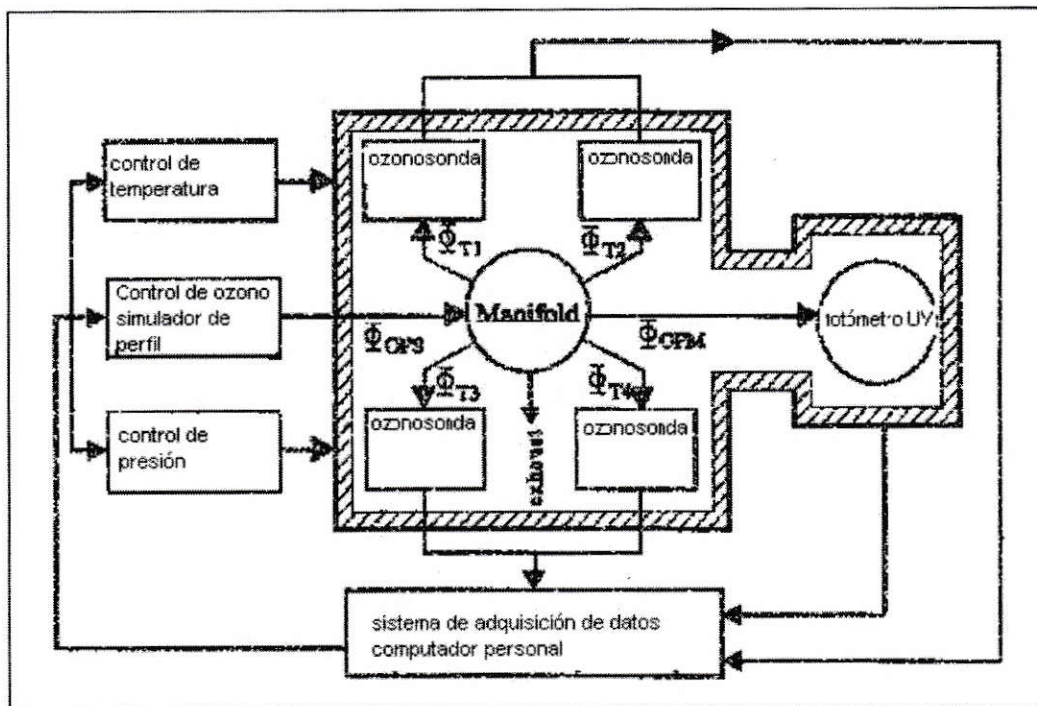
Por cada molécula de metano se genera a lo menos tres moléculas de ozono.

Hay que hacer notar que en la serie de reacciones los radicales OH, HO₂, NO y NO₂ actúan como catalizadores de las reacciones que son características de la fotoquímica atmosférica.

ANEXO B: Campaña JOSIE

Durante la campaña JOSIE realizada en el año 1996 se realizaron intercomparaciones entre los diferentes equipos de sondeo de ozono. Para la realización del experimento se ubicaron cuatro unidades de muestreo en una cámara de vacío de acero inoxidable de 500 litros (80 x 80 x 80 cm) de capacidad, tal como se muestra en la figura B-1. Dentro de esta cámara se controlaron variables atmosféricas, tales como, presión, temperatura, humedad relativa y concentración de ozono. En esta cámara se ubican cuatro unidades de muestreo

Figura B-1 Esquema del instrumento utilizado en el experimento JOSIE (fuente Smith, 1998)



Para el caso de la presión y la temperatura, se pueden hacer variar entre los 1000 a 5 hPa y entre 300 a 200 °K respectivamente, mientras que la humedad relativa se puede hacer variar entre un 2% y un 95% (*Smit y otros., 1998*).

El ozono es generado fotolíticamente mediante irradiación UV obtenida de una lámpara de mercurio a una longitud de onda de 185 nm. Con esta radiación electromagnética se produce la fotodisociación de la molécula de oxígeno, la cual reacciona posteriormente con otra molécula de oxígeno para dar ozono, en concentraciones de 10 a 10000 ppbv. El ozono producido es diluido para obtener las concentraciones requeridas.

Para verificar la concentración de ozono se utiliza un fotómetro de absorción UV. Para la calibración del vapor de agua se utiliza el higrómetro de punto de rocío para condiciones de mediana (hasta 500 hPa) y baja (1000 hPa) tropósfera mientras que para condiciones troposféricas de alta y mediana altitud (sobre 500 hPa), se utiliza el higrómetro de absorción en la banda de Lyman. Este último instrumento se basa en la medición de H₂O debido a la emisión del hidrógeno a $\lambda=121,6$ nm, en combinación con la detección de la fluorescencia del OH a $\lambda=310$ nm, las cuales son generadas por la fotólisis del la molécula de H₂O (*Smit y otros., 1998*).

Este experimento se dividió en dos campañas, las cuales se realizaron entre el 4 a 13 de Septiembre del 2000 y la segunda campaña, que se realizó entre el 18 y 27 de Septiembre del mismo año. Los participantes de las distintas campañas, con sus respectivos equipos, se resumen en las siguientes tablas.

Tabla B-1 Primera campaña JOSIE (fuente JOSIE, página web)

Participante	Lugar de muestreo	Equipo
NOAA Climate Monitoring & Diagnostic Laboratory (NOAA/CMDL)	Boulder, USA	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: ENSCI-Z & SPC-6^a</i>
Atmospheric Environment Service (AES) / Experimental Studies Division	Ontario, Canadá	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: SPC-6^a</i>
National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA)	Omakau, Central Otago New Zeland	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: ENSCI-Z</i>
Research Center Jülich GmbH (FZJ)	Alemania, Institute for Chemistry of the Polluted Atmosphere.	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: SPC-6^a</i>

Tabla B-2 Segunda campaña JOSIE (fuente JOSIE, página web)

Participante	Lugar de muestreo	Equipo
NASA/GSFC-Wallops Flight Facility (WFF)	Wallops Island, USA	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: SPC-6^a</i>
MeteoSwiss/Aerological Station Payerne (Meteo Swiss/SAP)	Payerne Suiza	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: ENSCI-Z</i>
University of La Reunion Island	La Reunion Francia	<i>CCE-ozonosonda</i> <i>Tipo: ENSCI-Z</i>
Japan Meteorological Agency (JMA)	Tokio, Japón	<i>Sonda Japanese KC96</i>

Todos los equipos ozonosondas mencionados en la tabla, tienen como principio de funcionamiento, la medición de la concentración de ozono por medio de celdas de concentración electroquímica, a excepción de la sonda *Japanese KC96 Sonde*.

Los diferentes experimentos de simulación entregan importante información sobre el comportamiento de los diferentes tipos de ozonosondas, sobre la influencia de los procedimientos de preparación y corrección de datos adquiridos en los sondeos. Los datos analizados entregan las diferencias entre cada equipo, permitiendo corregirlos de manera de obtener perfiles concordantes con los demás.

De acuerdo a esta campaña, el equipo utilizado en Isla de Pascua no posee mayor diferencia con respecto al patrón de ozono generado en el experimento. Este resultado es esperable para la tropósfera, tal como se muestra en la figura 2-4.

ANEXO C: Operación, mantención y protocolo de calibración

Según el manual del equipo utilizado en Isla de Pascua (*Väisälä, 1991*), el control del instrumento debe comenzar entre 3 días a una semana antes de iniciar el vuelo y finaliza solo minutos antes de comenzar. El protocolo contempla los siguientes pasos:

Chequeo preliminar (3 días a 1 semana), el que considera:

- Limpieza del equipo
- Carga de soluciones de muestreo (a la hora del muestreo las soluciones deben tener por lo menos tres días de antigüedad)
- Comprobación de niveles de fondo
- Comprobación del tiempo de respuesta a la medición de ozono.

En el día del lanzamiento el chequeo considera:

- Limpieza del equipo
- Comprobación del funcionamiento del equipo en forma acuciosa
- Chequeo de bombas de aire (presión, corriente / voltaje, flujo de aire)
- Características del sensor (corriente background)
- Calibración utilizando el Ozonizador descrito a continuación.
- Calibración del equipo con aire bajo en ozono y luego alta concentración de O₃
- Registro de corrientes y flujos de aire entregadas por el calibrador.

El chequeo antes del lanzamiento consta de:

- Chequeo de funcionamiento de bomba, batería y filtros
- Mediciones de corriente de oxígeno y conexiones a terminal en tierra (PC).
- Medición de la presión, temperatura y humedad y concentración de ozono en superficie.

La calibración del equipo se realiza con una unidad de prueba en tierra que es un ozonizador modelo TSC-1, el cual genera una cantidad de ozono conocida y se utiliza para calibrar las soluciones contenidas en las celdas antes de cada vuelo.

El procedimiento de calibración, permite conocer los parámetros como F e I_{bg} (explicados en la sección 3.4) además, de determinar la precisión de los datos entregados.

Este procedimiento es el siguiente:

- Acondicionamiento de la celda de concentración electroquímica con aire mezclado con ozono concentrado. Este procedimiento se realiza para determinar el nivel máximo de corriente que se genera. Los valores son anotados para el cálculo posterior.
- Acondicionamiento de la celda de concentración electroquímica (CCE) con aire libre de ozono. Esto se hace para conocer el nivel base I_{bg} . La corriente generada no debe ser superior a 0,2 - 0,3 micro amperes.

- Acondicionamiento de CCE con aire pobre en ozono. Se debe calibrar de manera de obtener la mayor respuesta en corriente, con la menor concentración de ozono. Las corrientes se registran para cálculos posteriores, además de la temperatura del laboratorio o sala de trabajo y la humedad relativa.

Chequeo de los componentes eléctricos y de CCE. Esto es para asegurarse que todas las partes del equipo estén funcionando correctamente, vale decir que el motor de la bomba funcione, que la corriente este circulando, flujo de aire, etc.

Una vez realizados los procedimientos anteriores se debe comprobar la respuesta de la calibración de la sonda CCE y el tiempo de respuesta.

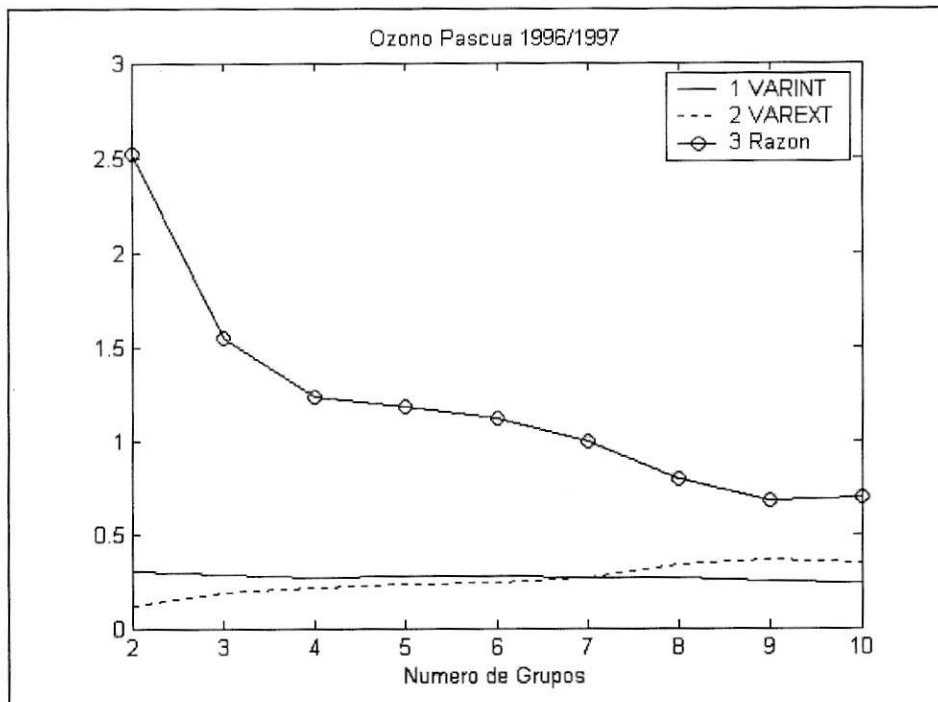
ANEXO D: Análisis de componentes principales y de conglomerado.

La obtención de los componentes principales es la clasificación los datos obtenidos de acuerdo a su similitud. Para esto se utilizó el *software* SPSS (en Inglés, Statistical Program Software System), con el cual se realizó un análisis factorial utilizando el método de regresión de la matriz de correlación de datos, obteniéndose de esta forma los componentes principales. Luego se construyó un índice donde se agruparon las series de datos de mejor correlación. Esta es una forma de agrupar los datos usando la correlación de cada uno de los componentes, indicando el número de grupos que explicarían de mejor forma la variación de los datos. Luego de tener los componentes principales, se realiza la técnica de conglomerado.

Para poder establecer el número ideal de grupos, se procedió a realizar el análisis de conglomerado, donde se calcula la varianza interna de cada grupo indicado por el análisis factorial y la varianza promedio entre los grupos. De esta forma se tiene una razón R entre la varianza interna y la externa. Cuando la razón R del grupo n , se estima similar a R del grupo $n+1$, se considera que el número de grupos ideal es n .

$$R = \frac{V_{int}}{V_{ext}} \quad \text{Ecuación D-1}$$

Figura D-1 Relación Varianza externa e interna



La figura D-1 muestra la varianza interna (línea continua), la varianza externa (línea segmentada) y la razón entre ambas (línea con círculos) estimada para los datos recolectados en Isla de Pascua. Aquí se considera que la razón del grupo 3 es semejante a la del grupo 4, por lo que se supone que la distribución de los datos es en tres grupos que explican el 75,1 % de la varianza de los datos.

Para los vuelos realizados por la DMC, por NASA y combinados, en Isla de Pascua se construyeron matrices de datos interpolando la presión parcial de ozono cada 10 hPa de presión, desde 1000 hasta 70 hPa. Teniendo las matrices de datos se procedió a calcular el número de componentes principales y conglomerados con el *software* SPSS.

Teniendo la distribución de los datos y conociendo la fecha de cada vuelo, se puede hacer una distribución por estación, es decir cuales datos corresponden a una estación determinada. Esto se presenta en la tabla D-1.

En esta tabla se tiene en la primera, cuarta y séptima columna la fecha del vuelo en formato día/mes/año, en la segunda, quinta y octava columna se encuentra el número de vuelo, omitiéndose los vuelos fallidos, mientras que en la tercera, sexta y novena columna se ve el grupo a que pertenece dicho vuelo.

Tabla D-1 Fecha de los Vuelos

Fechas	Vuelos	Cluster	Fechas	Vuelos	Cluster	Fechas	Vuelos	Cluster
06/01/96	V1	1	06/07/96	V20	3	24/01/97	V39	2
13/01/96	V2	2	12/07/96	V21	3	31/01/97	V40	2
28/01/96	V3	1	19/07/96	V22	3	07/02/97	V41	2
03/02/96	V4	1	26/07/96	V23	3	14/02/97	V42	2
03/03/96	V5	2	02/08/96	V24	3	28/02/97	V43	1
09/03/96	V6	2	09/08/96	V25	3	07/03/97	V44	1
16/03/96	V7	3	23/08/96	V26	3	15/03/97	V45	3
22/03/96	V8	1	30/08/96	V27	1	23/03/97	V46	3
30/03/96	V9	1	20/09/96	V28	1	28/03/97	V47	2
12/04/96	V10	3	27/09/96	V29	3	13/04/97	V48	3
19/04/96	V11	3	04/10/96	V30	1	19/04/97	V49	3
26/04/96	V12	3	18/10/96	V31	1	26/04/97	V50	3
03/05/96	V13	3	01/11/96	V32	3	04/05/97	V51	1
18/05/96	V14	3	15/11/96	V33	3	09/05/97	V52	3
26/05/96	V15	3	29/11/96	V34	1	31/05/97	V53	3
02/06/96	V16	3	06/12/96	V35	1	16/06/97	V54	3
09/06/96	V17	3	20/12/96	V36	2	20/06/97	V55	3
15/06/96	V18	1	04/01/97	V37	1	28/06/97	V56	3
29/06/96	V19	3	11/01/97	V38	2	07/04/97	V57	1

ANEXO E: Análisis utilizando el método de Montecarlo

El método de Montecarlo consiste en la generación de números aleatorios a partir de un resultado válido (*Mosteller, 1916.*). Aplicado al análisis requerido de los datos de la DMC, el método realiza la comprobación mediante el agrupamiento aleatorio de los datos y el posterior cálculo de la pendiente. Este ordenamiento de los datos puede provocar la variación del resultado, el cual se va graficando. Luego de haber realizado esta operación 500 veces se estima la pendiente acumulada con un intervalo de confianza del 95% (*Quintana, conversación personal*).

Otra forma de comprobar la significancia de la tendencia es calculando la correlación de los datos. Para que la tendencia fuera significativa, el índice de correlación debería ser $R > 0,2324$. Esto se comprueba con la fórmula (*Mosteller, 1916; Quintana, conversación personal*):

$$R = \frac{2}{\sqrt{N}} \qquad \text{Ecuación E-1}$$

donde N es el número de datos realizados, que en este caso es 74. De acuerdo a este cálculo, ninguno de los análisis entrega una tendencia.

Aunque el índice de correlación de los datos de cada gráfico hubiera sido mayor al calculado con la fórmula, de todas formas no se puede explicar la tendencia ya que la cantidad de años en estudio no es suficiente para este hecho.