

UCH-FC  
Q. Ambiental  
O 481  
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**DETERMINACION DE LA LINEA BASE DE OZONO SUPERFICIAL EN  
VALLES CENTRALES DE CHILE**

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

**Químico Ambiental**

**Niccole Alejandra Olivares Olivares**

Director de Seminario de Título: Dr. Rodrigo J. Seguel Albornoz  
Profesor Patrocinante: Dr. Richard Toro Araya

Diciembre 2015  
Santiago – Chile

**ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE**



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

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

**NICCOLE ALEJANDRA OLIVARES OLIVARES**

“DETERMINACION DE LA LINEA BASE DE OZONO SUPERFICIAL EN VALLES CENTRALES DE CHILE”

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


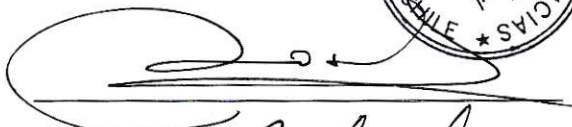


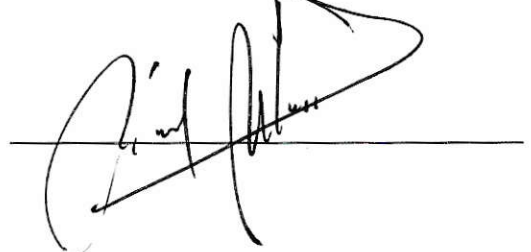
### **COMISIÓN DE EVALUACIÓN**

*Dr. Rodrigo J. Seguel Alborno*  
**Director Seminario de Título**

*Dr. Richard Toro Araya*  
**Profesor Patrocinante**

*Dra. María Angélica Rubio*  
**Presidente**

*Dr. Raúl G. Morales*  
**Corrector**

Santiago de Chile, Diciembre de 2015

## NICCOLE ALEJANDRA OLIVARES OLIVARES



Nació un 5 de diciembre de 1990 en el ex hospital Roy H. Glover del campamento minero de Chuquicamata. A los 8 años se trasladó con su familia a La Serena, donde finalizó sus estudios escolares, manifestando desde entonces su interés por el estudio de la química.

Motivada por su inclinación a la ciencia y tomando en cuenta la creciente tendencia al cuidado del medio ambiente que surgía en el país, en el año 2010 ingresa a la carrera de Química Ambiental de la Universidad de Chile.

Entre diciembre de 2012 y enero de 2013 ingresó como pasante al laboratorio de Química Ambiental del Centro Nacional del Medio Ambiente, desempeñándose como analista químico. A fines de 2013 realizó su unidad de investigación en dicha institución: "Investigación Preliminar y Confirmatoria de la Presencia de Contaminantes en Mina Polan, San Pedro de Atacama".

En mayo de 2014 participó en la Campaña de Monitoreo de Ozono Invierno 2014 del proyecto FONDECYT de Dr. Rodrigo Seguel, encargándose de la calibración de equipos y ejecución de lanzamientos de ozonosondeo. Durante el segundo semestre de 2014 inicia su Seminario de Título en Comercial y Asesora Internacional Sagu Limitada, trabajando en conjunto al Dr. Seguel como parte de su proyecto FONDECYT.

*“Prefiero la crítica más dura de un hombre inteligente  
a la aprobación irreflexiva de la gran masa”*

**Johannes Kepler**

*A mi hermanita*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi director Dr. Rodrigo Seguel, gracias por darme la oportunidad de trabajar con usted. Durante esta experiencia he aprendido mucho, no solo académicamente, sino también a cómo debo enfrentar mi futuro laboral, gracias!

A Comercial y Asesora Internacional Sagu Limitada, especialmente a Don Pablo Sakamoto, por haberme acogido en las dependencias de su empresa durante la realización de mi seminario de título.

A mi profesor patrocinante Dr. Richard Toro, no solo por su apoyo en la realización de mi seminario de título, le agradezco por todas sus enseñanzas durante la carrera y también por su confianza. Espero poder devolverle toda la ayuda que me ha brindado.

Dr. Manuel Leiva, también le agradezco, pues sin tener la obligación de hacerlo siempre estuvo dispuesto a ayudarme a resolver mis dudas, gracias!

Dra. María Angélica Rubio y Dr. Raúl Morales, gracias por aceptar ser miembros de mi comisión y, por todos sus consejos y sugerencias. Espero que mi trabajo haya sido de su agrado.

A mi jefa de carrera Dra. Cecilia Labbé, gracias por todos sus consejos y también por su preocupación para poder concretar este trabajo.

También agradezco a quien fue mi jefa de carrera cuando ingresé a la facultad, M. Cs. Sylvia Copaja. Muchas gracias por todos sus consejos y orientación, pues me han servido mucho al momento de desenvolverme en el ámbito laboral. Gracias!

A Marisol Aravena, por su dedicación y apoyo, gracias por no dejarnos solos y estar siempre dispuesta a ayudar. Estoy segura que no soy la única que debe pensar que sin ti nada sería igual, gracias, gracias, gracias!

A mis bsb amigas, aunque estén esparcidas por todo el país (e Irlanda) sus mensajes de ánimo y apoyo siempre fueron muy valiosos para mí, gracias!. Yohana Pacheco, hago una mención especial, pues aunque esta amistad comenzó hace solo unos cuantos meses haz sido un pilar fundamental en mi diario vivir. Gracias amiga por tu preocupación, cariño y apoyo. Yo termino este proceso, pero estaré ahí para apoyarte en el tuyo.

A Cristian Melendez, mi amor y mi mejor amigo. Es obvio que sin tu ayuda, tu apoyo, tu ánimo y tu cariño este proceso no habría sido el mismo. Gracias por estar ahí siempre que te necesité, ya sabes que también estaré para ti.

A mis padres, mis abuelos y mi querida tía. Gracias por todo su amor, apoyo y paciencia. Juanita, Papá, gracias por darme la oportunidad de estudiar en esta ciudad, sé que fue una decisión difícil y un enorme cambio, espero no haberlos decepcionado.

Hermanita, siempre que te propongas algo podrás lograrlo, eres la pequeña más inteligente de la familia y quiero formar parte de todos tus logros! Este trabajo es para ti.

## INDICE DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b> .....	xi
<b>ABSTRACT</b> .....	xii
<b>I. INTRODUCCION</b> .....	1
1.1 Antecedentes Genelares .....	1
1.1.1 Marco Teórico: Química del ozono y sus precursores .....	1
1.1.2 Ozono superficial como contaminante atmosférico .....	7
1.2 Antecedentes Específicos .....	9
1.2.1 Línea base de ozono .....	9
1.2.2 Criterios para la selección del sitio de línea base de ozono .....	11
1.2.3 Características de los Valles Centrales de Chile .....	17
1.3 Hipótesis y Objetivos .....	18
1.3.1 Hipótesis .....	18
1.3.2 Objetivo General .....	18
1.3.3 Objetivos Específicos .....	18
<b>II. METODOLOGIA</b> .....	19
2.1 Selección de la localidad para determinar la línea base de ozono .....	19
2.1.1 Obtención de datos .....	19
2.1.2 Análisis de datos .....	22
2.2 Perfiles verticales de ozono .....	22
2.2.1 Obtención de datos .....	22
2.2.2 Análisis de datos .....	24
<b>III. RESULTADOS</b> .....	25
3.1 Identificación de sitios .....	25
3.1.1 Talagante, RM .....	25
3.1.2 Marchigüe, VI Región .....	29
3.2 Análisis de datos: Talagante .....	31
3.2.1 Series de tiempo .....	31
3.2.2 Promedio mensual y anual .....	33
3.2.3 Variaciones diurnas y nocturnas .....	35
3.2.4 Variación estacional .....	37
3.2.5 Tendencia .....	38
3.2.6 Perfil vertical de ozono .....	40

3.3 Análisis de datos: Marchigüe .....	42
3.3.1 Series de tiempo .....	42
3.3.2 Variaciones diurnas y nocturnas .....	44
3.3.3 Perfil vertical de ozono .....	44
3.4 Determinación de la línea base de ozono superficial .....	45
3.4.1 Talagante .....	45
3.4.2 Marchigüe .....	46
3.5 Determinación de la línea base de ozono utilizando perfiles verticales .....	46
3.5.1 Talagante .....	48
3.5.2 Marchigüe .....	53
3.6 Criterios de validación de los resultados .....	56
<b>IV. DISCUSION</b> .....	<b>58</b>
4.1 Mediciones Superficiales .....	58
4.2 Perfiles Verticales de Ozono .....	61
4.3 Recomendaciones .....	63
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	<b>64</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>65</b>
<b>VII. ANEXOS</b> .....	<b>71</b>
A. Perfiles verticales de ozono y temperatura de Talagante .....	71
B. Principios operacionales de los equipos .....	76
C. Series de tiempo y desestacionalización .....	83

#### INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Localización de los sitios de monitoreo .....	19
<b>Tabla 2.</b> Resumen lanzamientos de ozonosondas .....	23
<b>Tabla 3.</b> Promedio anual de las concentraciones de ozono, dióxido de nitrógeno y óxido nítrico en Talagante .....	34
<b>Tabla 4.</b> Promedios mensuales de ozono en Talagante observados durante el día y la noche del período 2010-2014 .....	35
<b>Tabla 5.</b> Resumen resultados línea base de O <sub>3</sub> superficial Talagante .....	46
<b>Tabla 6.</b> Resumen resultados línea base de O <sub>3</sub> superficial Marchigüe .....	46
<b>Tabla 7.</b> Límites según $\Gamma_{[O_3]}$ Talagante .....	48
<b>Tabla 8.</b> Rangos seleccionados Talagante .....	50



<b>Tabla 9.</b> Promedio de la concentración de O <sub>3</sub> según rangos seleccionados Talagante .....	53
<b>Tabla 10.</b> Rangos seleccionados Marchigüe .....	53
<b>Tabla 11.</b> Promedio de la concentración de O <sub>3</sub> según rangos seleccionados Marchigüe .....	55
<b>Tabla 12.</b> Valores línea base .....	57
<b>Tabla 13.</b> Tendencias en la concentración de O <sub>3</sub> de algunas estaciones de Santiago (período 1997-2014) .....	61

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquemas de las reacciones implicadas en la conversión de NO-a-NO <sub>2</sub> y la formación de O <sub>3</sub> en ausencia de COVs .....	3
<b>Figura 2.</b> Esquemas de las reacciones implicadas en la conversión de NO-a-NO <sub>2</sub> y la formación de O <sub>3</sub> en presencia de COVs .....	6
<b>Figura 3.</b> Diagrama de isopletas de O <sub>3</sub> a partir de concentraciones iniciales de COVs y NO <sub>x</sub> en el aire .....	7
<b>Figura 4.</b> Variaciones diarias de la velocidad del viento en Talagante .....	12
<b>Figura 5.</b> Direcciones predominantes del viento RM (a) tardes de invierno (b) noches de invierno (c) tardes de verano (d) noches de verano .....	13
<b>Figura 6.</b> Modelo conceptual de intrusión estratosférica .....	16
<b>Figura 7.</b> Ubicación estación de monitoreo Talagante .....	20
<b>Figura 8.</b> Ubicación sitio de muestreo Marchigüe .....	20
<b>Figura 9.</b> Diagrama de una ozonosonda (izquierda) y sistema de vuelo completo (derecha) .....	23
<b>Figura 10.</b> Ubicación de los sitios seleccionados .....	26
<b>Figura 11.</b> Provincia de Talagante, en rojo comuna de Talagante .....	26
<b>Figura 12.</b> Vías principales de conexión con la comuna de Talagante .....	27
<b>Figura 13.</b> Rosas de viento de Talagante y Marchigüe .....	28
<b>Figura 14.</b> Provincia del Cardenal Caro, en rojo comuna de Marchigüe .....	29
<b>Figura 15.</b> Vías principales de conexión con la comuna de Marchigüe .....	30
<b>Figura 16.</b> Serie temporal de (A) promedio móvil de 8 h de O <sub>3</sub> , (B) datos horarios de dióxido de nitrógeno y (C) datos horarios de temperatura en Talagante (período 2010-2014) .....	32
<b>Figura 17.</b> Promedio mensual (rojo) y anual (violeta) de ozono en Talagante .....	33
<b>Figura 18.</b> Promedio mensual (rojo) y anual (violeta) de dióxido de nitrógeno en Talagante .....	33
<b>Figura 19.</b> Promedio mensual (rojo) y anual (violeta) de óxido nítrico en Talagante .....	34

<b>Figura 20.</b> Ciclo diurno/nocturno de ozono superficial en Talagante del período 2010-2014 .....	35
<b>Figura 21.</b> Ciclo diario de óxidos de nitrógeno y ozono en Talagante para el período 2010 – 2014 .....	36
<b>Figura 22.</b> Ciclo diario de concentración de ozono, dióxido de nitrógeno y óxido nítrico por estación del año en Talagante del período 2010-2014 .....	38
<b>Figura 23.</b> Serie de tiempo de la media mensual desestacionalizada (azul) de ozono superficial y línea de ajuste lineal (rojo) en Talagante, para el período 2010-2014. Las líneas punteadas representan las pendientes del intervalo de confianza (incertidumbre del método), *p<0.05 .....	39
<b>Figura 24.</b> Perfil vertical de O <sub>3</sub> troposférico para el día 03 de septiembre de 2014 a las 12:00 h (izquierda) y el día 05 de septiembre de 2014 a las 12:00 h (derecha). Campaña de invierno 2014 .....	40
<b>Figura 25.</b> Perfil vertical de O <sub>3</sub> troposférico para el día 23 de marzo de 2015 a las 12:00 h (izquierda) y el día 24 de marzo de 2015 a las 12:00 h (derecha). Campaña de otoño 2015 .....	42
<b>Figura 26.</b> Perfil vertical de O <sub>3</sub> troposférico para el día 26 de marzo de 2015 a las 12:00 h (izquierda) y el día 27 de marzo de 2015 a las 12:00 h (derecha). Campaña de otoño 2015 .....	42
<b>Figura 27.</b> Serie temporal de ozono del período de medición 2010 (arriba) y 2014 (abajo). La línea roja indica el promedio .....	43
<b>Figura 28.</b> Serie temporal de óxidos de nitrógeno (NO + NO <sub>2</sub> ) del período de medición 2010 (arriba) y 2014 (abajo). La línea roja indica el promedio .....	43
<b>Figura 29.</b> Ciclo diario de NO <sub>x</sub> y O <sub>3</sub> en Marchigüe para el período 2010 (izquierda) y 2014 (derecha) .....	44
<b>Figura 30.</b> Perfil vertical de O <sub>3</sub> troposférico para el día 25 de julio de 2014 a las 12:00 h. Campaña de invierno 2014 .....	45
<b>Figura 31.</b> Perfil de ozono del sondeo realizado el 24/03/2015 a las 12:00 h .....	49
<b>Figura 32.</b> Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 24/03/2015 a las 12:00 h .....	49
<b>Figura 33.</b> Zoom perfil de ozono del sondeo realizado el 24/03/2015 a las 12:00 h ...	50
<b>Figura 34.</b> Diagrama de caja de O <sub>3</sub> , sondeos de la campaña invierno 2014 para los rangos según gradiente de concentración Talagante .....	51
<b>Figura 35.</b> Diagrama de caja de O <sub>3</sub> , sondeos de la campaña otoño 2015 para los rangos según gradiente de concentración Talagante .....	52
<b>Figura 36.</b> Perfil de ozono del sondeo realizado el 25/07/2014 a las 12:00 h .....	54
<b>Figura 37.</b> Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 25/07/2014 a las 12:00 h .....	54
<b>Figura 38.</b> Diagrama de caja para O <sub>3</sub> de los sondeos de la campaña invierno 2014 Marchigüe .....	55

## RESUMEN

En este trabajo se propone una serie de criterios para determinar los mejores sitios en donde cuantificar la línea base de O<sub>3</sub>, a partir de un análisis bibliográfico y aportes propios. Luego, mediante el análisis de datos provenientes de la Plataforma online SINCA y mediciones propias de O<sub>3</sub> en superficie y en altura (por medio de ozonosondas), se propuso una metodología para la determinación de la línea base de O<sub>3</sub> tanto en superficie como en altura.

En base a los criterios propuestos se seleccionó cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> en Talagante (RM) y Marchigüe (VI R). En Talagante el incremento del O<sub>3</sub> superficial fue de 0.51 ppbv/año, lo cual corresponde a menos del 1% de la norma y por tanto puede considerarse como un sitio para cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> superficial.

La línea base de O<sub>3</sub> superficial promedio de Talagante fue de 27.9±0.2 ppbv, lo cual deja un margen de 33 ppbv para que los niveles de O<sub>3</sub> se mantengan bajo la norma. En Marchigüe fue de 22.2±0.7 ppbv, dejando un margen de casi 39 ppbv para mantenerse bajo la norma.

En los perfiles verticales de O<sub>3</sub> se seleccionaron tres rangos utilizando un gradiente de O<sub>3</sub> ( $\Gamma_{[O_3]}$ ). Los rangos seleccionados fueron desde la superficie a 1 km, desde 1 km a 5 km y desde 5 km a 12 km. Como línea base de O<sub>3</sub> en altura se escogió el promedio de las concentraciones de O<sub>3</sub> de la capa entre los 5 km y los 12 km, pues resultó ser la más representativa debido a sus mínimas variaciones. En Talagante se estimó en 15.9±8.1 ppb y en Marchigüe en 17.1±5.2 ppb.

## ABSTRACT

In this work, a series of criteria to determine the best sites where will quantify the background of O<sub>3</sub> are proposed, from a bibliographical analysis and own contributions. Then, by the analysis of the information from the Platform online SINCA and own measurements of O<sub>3</sub> in surface and in height (by means of ozonosondes), a methodology has been proposed for the determination of the background O<sub>3</sub>, both in surface and in height.

Based on the proposed criteria, it was selected to quantify the background O<sub>3</sub> in Talagante (RM) and Marchigüe (VI R). In Talagante, the increase of the superficial O<sub>3</sub> was of 0.51 ppbv/year, which corresponds to less than 1% of the standard O<sub>3</sub> and therefore it can be considered as a place to quantify the superficial background O<sub>3</sub>.

Average superficial background O<sub>3</sub> of Talagante was of 27.9±0.2 ppbv, which leaves a margin of 33 ppbv for the levels of O<sub>3</sub> to remain under the standard. In Marchigüe, it was of 22.2±0.7 ppbv, leaving a margin of almost 39 ppbv to remain the standard.

For the vertical profiles of O<sub>3</sub>, three ranges were selected using a O<sub>3</sub> gradient ( $\Gamma_{[O_3]}$ ). The selected ranges went from the surface to 1 km, from 1 km to 5 km and from 5 km to 12 km. As a base line of O<sub>3</sub> on height, the average concentrations of O<sub>3</sub> of the layer between 5 km and 12 km, because it turned out to be the most representative due to his minimal variations. In Talagante, it was estimated in 15.9±8.1 ppb and Marchigüe in 17.1±5.2 ppb.

## I. INTRODUCCION

### 1.1. Antecedentes Generales

#### 1.1.1. Marco Teórico: Química del ozono y sus precursores

La atmósfera terrestre se divide en varias capas. La región más baja (la tropósfera) se extiende desde la superficie hasta aproximadamente unos 10 km de altitud. La siguiente capa (la estratósfera) continúa hasta alrededor de unos 50 km de altitud. El ozono (O<sub>3</sub>) está presente en la estratósfera formando una capa que protege a toda la vida en la Tierra de las radiaciones nocivas del sol. Se produce después de la fotólisis del oxígeno molecular, mediante la cadena de reacciones propuesta por Chapman en 1930 [Crutzen, 1971; Jacob, 1999]:



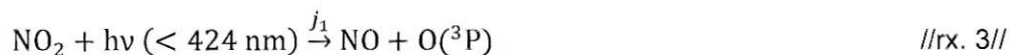
El O<sub>3</sub> también está presente en toda la tropósfera y a nivel superficial, en donde se considera un gas contaminante de origen secundario. En la superficie se forma mediante reacciones atmosféricas entre tres gases precursores: compuestos orgánicos volátiles (COVs), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) [Crutzen, 1974; Atkinson, 2000].

La formación de O<sub>3</sub> superficial es compleja e involucra diversos factores tales como la intensidad de la radiación solar, la concentración de precursores en el aire y la velocidad de las reacciones [EPA, 2006].

### 1.1.1.1. Formación de ozono en la tropósfera

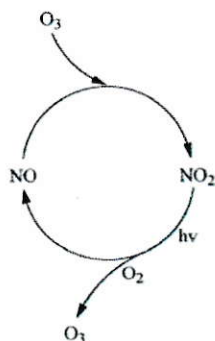
Las reacciones químicas que conducen a la producción de O<sub>3</sub> troposférico también son impulsadas por la radiación solar, es por esto que el O<sub>3</sub> superficial se considera un contaminante fotoquímico. Pero se debe tener claro que el O<sub>3</sub> superficial no solo se produce en zonas urbanas contaminadas, sino en toda la tropósfera incluyendo las zonas más remotas.

La formación de O<sub>3</sub> en la tropósfera ocurre mediante la fotólisis de NO<sub>2</sub> (rx. 3) y la posterior reacción entre el átomo de oxígeno con O<sub>2</sub>, colisionando con una molécula inerte ("M") para eliminar el exceso de energía (rx. 4), sin embargo el O<sub>3</sub> formado reaccionará rápidamente con NO regenerando el NO<sub>2</sub> (rx. 5) [Altshuller & Bufalini, 1971; Finlayson-Pitts & Pitts, 1993; Jacob, 1999; Seguel y col., 2012; Toro y col., 2014].



La rx. 5 es la responsable de que el O<sub>3</sub> cercano a fuentes de NO (por ejemplo carreteras) disminuya su concentración, especialmente durante la noche. Es decir que en ausencia de otros gases debería establecerse un equilibrio en el cual las concentraciones de O<sub>3</sub> estarían controladas por la intensidad de la luz solar y por las concentraciones de NO<sub>2</sub> y NO en la atmósfera (figura 1).

Sin embargo, las mediciones de O<sub>3</sub> en la tropósfera han entregado valores de concentración significativamente mayores a las esperadas según las rx. 3 a rx. 5. Por lo tanto se requiere de una vía que conduzca a la acumulación de O<sub>3</sub>.



**Figura 1.** Esquemas de las reacciones implicadas en la conversión de NO-a-NO<sub>2</sub> y la formación O<sub>3</sub> en ausencia de COVs [Atkinson, 2000].

Las reacciones químicas claves que conducen a la formación, acumulación y destrucción de O<sub>3</sub> en la tropósfera implican radicales libres como intermediarios, formados principalmente a partir de la fotólisis del mismo O<sub>3</sub>.

La fotólisis del O<sub>3</sub> superficial mediante radiación UV de longitud de onda menor que 320 nm (rx. 6), genera átomos de oxígeno electrónicamente excitados O(<sup>1</sup>D), los cuales pueden reaccionar con vapor de agua formando radicales hidroxilo ·OH (rx. 7), o bien reformar el O<sub>3</sub> al colisionar con una molécula inerte ("M") como se ve en rx. 8 y rx. 9 [Crutzen, 1970; Logan, 1985; Finlayson & Pitts, 1993; Jacob, 1999; Atkinson, 2000; The Royal Society, 2008].



Los radicales  $\cdot\text{OH}$  reaccionan principalmente con COVs y monóxido de carbono (CO) atmosféricos para iniciar los ciclos de reacción que producen y eliminan  $\text{O}_3$ .

En lugar de variar directamente con las emisiones de sus precursores, el  $\text{O}_3$  cambia de modo no lineal con las concentraciones de sus precursores. En general el factor determinante viene siendo la concentración de  $\text{NO}_x$ , a regímenes bajos la formación de  $\text{O}_3$  se encuentra "NO<sub>x</sub> limitada", en cambio a regímenes altos la producción de  $\text{O}_3$  está limitada por la disponibilidad de radicales libres.

#### 1.1.1.2. Química de los óxidos de nitrógeno en la tropósfera

En la tropósfera  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  se interrelacionan según las rx. 3 a rx. 5. La reacción de  $\text{NO}_2$  con  $\text{O}_3$  conduce a la formación del radical nitrato  $\text{NO}_3\cdot$  (rx. 10) que a nivel superficial se encuentra cerca del equilibrio con el pentóxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) (rx. 11) [Finlayson & Pitts, 1993; Atkinson, 2000; EPA, 2006].



Sin embargo, dado que la pérdida de  $\text{NO}_3\cdot$  por fotólisis es tan rápida (su tiempo de vida es de aproximadamente 5 s [Weaver y col., 1996; EPA, 2006], rx. 12a y rx. 12b), durante el día su concentración se mantiene baja, pero puede aumentar por la noche lo que conduce a un incremento en las concentraciones nocturnas de  $\text{N}_2\text{O}_5$  mediante rx. 11 [Atkinson, 2000].





Los procesos de eliminación de NO<sub>x</sub> implican la oxidación de NO<sub>2</sub> por el radical ·OH durante el día, y la hidrólisis de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en soluciones de aerosol acuoso durante la noche, amabas vías para producir ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) [Crutzen, 1974; Finlayson & Pitts, 1993; Jacob, 1999]:



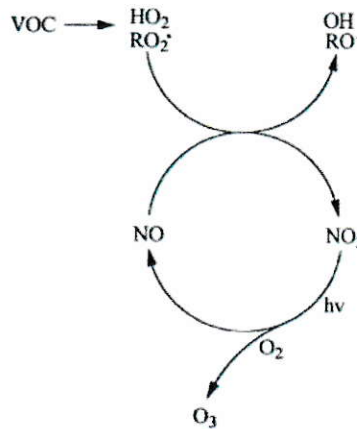
La reacción del radical ·OH con NO<sub>2</sub> inicia el proceso principal para la eliminación de NO<sub>x</sub> en la tropósfera. Esta reacción compite con los hidrocarburos por los radicales ·OH en zonas caracterizadas por altas concentraciones de NO<sub>x</sub>, como por ejemplo los centros urbanos.

### 1.1.1.3. Oxidación de compuestos orgánicos volátiles

Los radicales ·OH son los responsables de iniciar la oxidación de la mayoría de los COVs, incluyendo metano (CH<sub>4</sub>) y compuestos orgánicos no metánicos (CONMs) de origen biogénico, así como también COVs de origen antropogénico, dando como resultado la generación de radicales alcóxidos (RO<sub>2</sub>·) (rx. 15) y radicales hidroperoxi (HO<sub>2</sub>·) (rx. 16 a rx. 18) [Atkinson, 2000; Lavado, 2012; Toro y col., 2014].



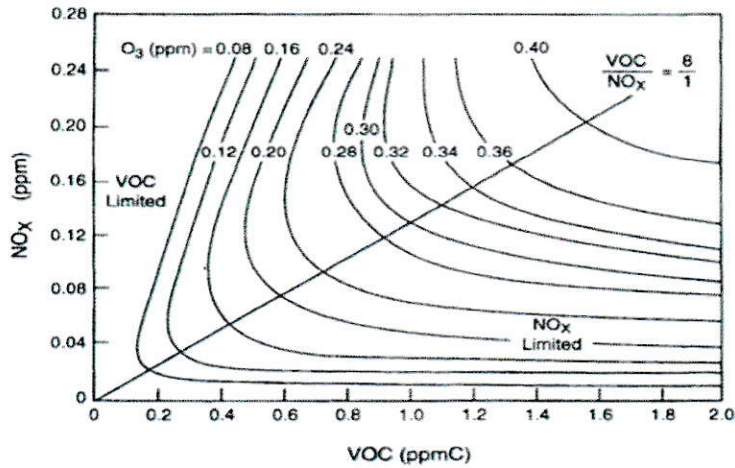
Los radicales  $\text{RO}_2\cdot$  (por ejemplo  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ ) y  $\text{HO}_2\cdot$  reaccionan con  $\text{NO}$  generando  $\text{NO}_2$  (rx. 19 y rx. 20), que luego fotoliza para formar  $\text{O}_3$  según lo antes visto en la rx. 3 y rx. 4 (figura 2) [Atkinson, 2000; EPA, 2006; Toro y col., 2014].



**Figura 2.** Esquemas de las reacciones implicadas en la conversión de  $\text{NO}$ -a- $\text{NO}_2$  y la formación  $\text{O}_3$  en presencia de COVs [Atkinson, 2000].

#### 1.1.1.4. Comportamiento de $\text{O}_3$ según razón $\text{COV}/\text{NO}_x$

Como se vio en las secciones anteriores, las concentraciones de COVs y  $\text{NO}_x$  son factores determinantes en los procesos de producción y eliminación de  $\text{O}_3$ . Estos procesos no lineales pueden ser representados mediante un diagrama de isopletras (figura 3) que muestra la dependencia teórica de la producción de  $\text{O}_3$  con respecto a las concentraciones de COVs y  $\text{NO}_x$ . En el diagrama de isopletras se pueden identificar dos zonas de producción de  $\text{O}_3$ , limitada por  $\text{NO}_x$  o por COVs, las que dependen de la razón  $\text{COVs}/\text{NO}_x$ .



**Figura 3.** Diagrama de isopletas de O<sub>3</sub> a partir de concentraciones iniciales de COV y NO<sub>x</sub> en el aire [Finlayson-Pitts & Pitts, 1993].

Si la producción de O<sub>3</sub> está limitada por NO<sub>x</sub>, es decir una razón alta de COVs/NO<sub>x</sub>, una disminución en las concentraciones de NO<sub>x</sub> produciría una reducción en la concentración de ozono. Al contrario del caso anterior, si la producción de O<sub>3</sub> está limitada por COVs, es decir una baja razón COVs/NO<sub>x</sub>, una disminución en la concentración de NO<sub>x</sub> produciría un aumento en la concentración de O<sub>3</sub>.

### 1.1.2. Ozono superficial como contaminante atmosférico

La contaminación por O<sub>3</sub> superficial sigue siendo un problema grave en gran parte del mundo. En zonas urbanas del Sur de California en Estados Unidos, históricamente se han registrado concentraciones de O<sub>3</sub> de hasta 200 ppbv (como promedio de 1 h) [Davidson, 1993].

En China se han observado diferentes episodios de contaminación por O<sub>3</sub>, en el sur de China se han registrado concentraciones máximas diarias mayores a 100 ppbv [Zhang y col., 2008], en tanto al este de China se han medido concentraciones máximas diarias de hasta 128 ppbv [Zhao y col., 2015].

En Chile ocurre algo similar, en Santiago por ejemplo, la combinación de factores geográficos, meteorológicos y económicos han hecho de ella una de las ciudades más contaminadas de América del Sur, en donde se han registrado niveles de hasta 174 ppbv de O<sub>3</sub> (como promedio de 1 h) [Seguel y col., 2012]. En general a fines de primavera y en verano, cuando la influencia de la actividad fotoquímica es mayor, son frecuentes los episodios con niveles relativamente altos de O<sub>3</sub> [Logan, 1985; Fiore y col., 2003; Vingarzán, 2004; Rubio y col., 2004].

#### **1.1.2.1. Efectos del ozono en la salud**

El O<sub>3</sub> forma parte del llamado "smog fotoquímico" y en altas concentraciones es un importante contaminante atmosférico, puesto que genera efectos adversos en la salud humana, incluidos disminución de la función pulmonar, exacerbación de asma, enfermedades respiratorias e incluso mortalidad prematura [McDonald-Buller y col., 2011, Sbarato y col., 2007]. Además, pueden ocasionarse daños a los ecosistemas naturales y medios agrícolas [Jaffe y col., 2003].

#### **1.1.2.2. Normativa que establece los límites máximos de ozono**

Debido al peligro que trae consigo la exposición de la población a altos niveles de O<sub>3</sub>, ha sido necesario regular sus concentraciones en el ambiente con el fin de minimizar los riesgos existentes. En Chile con fecha 6 de marzo del 2003 se publicó el Decreto 112 que constituye la Norma Primaria de Calidad de Aire para O<sub>3</sub> estableciendo como límite el valor de 61 ppbv como promedio móvil de 8 horas, el cual es aún más estricto que el valor estadounidense establecido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés): 147 ug/m<sup>3</sup>N (75 ppbv).

La justificación de la recomendación para cambiar a un estándar de 8 horas se basa en estudios epidemiológicos y exposición humana controlada llevados a cabo por la EPA y la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), quienes señalan que los efectos del O<sub>3</sub> sobre la salud humana están asociados a exposiciones continuas de una duración de 6 a 8 horas [EPA, 1996]. Por tanto el estándar de 8 h proporciona una mayor protección contra exposiciones prolongadas de O<sub>3</sub>.

A fin de minimizar el riesgo que representa la contaminación por O<sub>3</sub> para la salud es esencial revisar y analizar tanto la norma de calidad como los planes de prevención y descontaminación existentes. El plazo máximo para la revisión es de cinco años, y el procedimiento consiste en análisis técnicos, económicos y desarrollo de estudios científicos. Este último debería por ejemplo considerar la línea base de O<sub>3</sub> superficial.

El presente trabajo tiene como objetivo cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> superficial en una localidad representativa de los valles centrales de Chile con el fin de establecer cuáles son los niveles naturales en zonas como por ejemplo viento arriba de la cuenca de Santiago.

## **1.2. Antecedentes Específicos**

### **1.2.1. Línea base de ozono**

Así como se conoce el límite superior de concentración de O<sub>3</sub> (norma) también es importante conocer cuál es el aporte natural de este gas, lo que se conoce como línea base. La línea base de O<sub>3</sub> superficial se define como la concentración de O<sub>3</sub> presente en una zona determinada, la cual es atribuida solo a fuentes biogénicas o naturales [Altshuller y Lefohn, 1996; Vingarzan, 2004; Duc y col., 2013].

Las fuentes naturales de los precursores de O<sub>3</sub> superficial incluyen emisiones desde plantas, incendios forestales y rayos (durante tormentas eléctricas) [Ludwig, 1990]. Además el O<sub>3</sub> estratosférico también contribuye puesto que en ocasiones desciende hacia la superficie [Altshuller y Lefohn, 1996; Vingarzan, 2004].

El interés en su cuantificación radica en que define un límite natural sobre el cual se manifestaría la influencia de las emisiones antropogénicas, y es necesario al momento de dictar y revisar las normas ambientales.

La revisión de los criterios y normas de O<sub>3</sub> por parte de la EPA requiere de estimaciones fiables de la línea base de O<sub>3</sub> superficial, es por esto que existen numerosas investigaciones que la han cuantificado para las zonas del hemisferio norte (EEUU y Canadá), en donde se estima que las concentraciones se encuentran en el rango 20 – 40 ppbv en invierno y 25 – 55 ppbv en verano [Altshuller y Lefohn, 1996; Fiore y col., 2002; Jaffe y col., 2003; Vingarzan, 2004; Duc y col., 2013].

La EPA adoptó 40ppbv como valor constante de línea base de O<sub>3</sub> superficial para los Estados Unidos [McDonald-Buller y col., 2011].

A diferencia de los países del hemisferio norte, en Chile no existe un registro histórico de estimación de la línea base de O<sub>3</sub> superficial, por tanto resulta esencial realizar estudios para su correcta cuantificación. De este modo se contará con una base científica al momento de revisar la norma y planes de descontaminación, y además podrá ser comparada con cuantificaciones futuras a fin de determinar cuál es la tendencia de las concentraciones naturales de O<sub>3</sub> superficial.

### **1.2.2. Criterios para la selección del sitio de línea base de ozono**

Para cuantificar una línea base de O<sub>3</sub> superficial se mide sus concentraciones en sitios que experimenten valores medios máximos más bajos que no sean atribuidos a fuentes antropogénicas locales. Altshuller & Lefohn (1996) plantearon una serie de criterios útiles al momento de seleccionar el mejor sitio de línea base de O<sub>3</sub> de una zona determinada:

- Sitios que reciben masas de aire limpias.
- Sitios que están aislados de la influencia de plumas urbanas y de la formación de O<sub>3</sub> desde emisiones antropogénicas.
- Sitios que tienen terreno y condiciones de deposición seca comparables a bosques o zonas agrícolas.
- Sitios no influenciados por efectos de la altura.

También se propone un quinto criterio al listado anterior:

- Sitios que presenten incrementos moderados de ozono.

A continuación se presenta un análisis exhaustivo sobre cada criterio en relación a la zona de interés.

#### **1.2.2.1. Sitios que reciben masas de aire limpias**

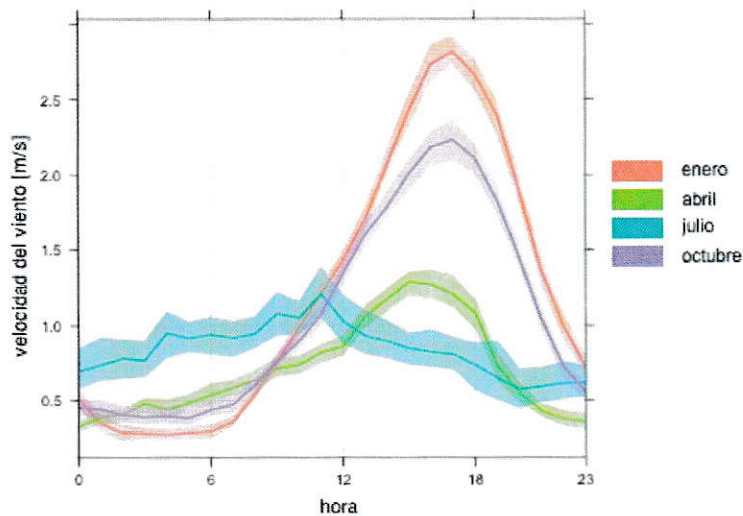
Se refiere a sitios que reciban vientos desde zonas remotas o zonas rurales, o bien, a sitios que se encuentren viento arriba de un área urbana.

Chile abarca diversos tipos de clima a lo largo de su territorio. Factores atmosféricos, orográficos, oceanográficos y latitudinales actúan de manera combinada en la configuración de sus condiciones climáticas. En la zona central de Chile predomina un clima mediterráneo y continentalizado, que se caracteriza por un período

lluvioso invernal y un período de sequía en verano, altamente influenciados por el Anticiclón del Pacífico, un sistema de altas presiones que en la zona central limita la influencia del sistema frontal de vientos del oeste (causante directo de las precipitaciones invernales) [Luebert & Pliscoff, 2006].

En las zonas costeras se mantiene un clima templado debido a la influencia de la corriente fría de Humboldt.

El patrón de vientos que predomina en la zona central de Chile a lo largo del año corresponde a sistemas de brisas mar-continente en las zonas costeras, y brisas valle-montaña en las zonas interiores [Ulriksen, 1993]. En zonas interiores el calentamiento de la superficie es el principal mecanismo de movimiento de las masas de aire. En general en los meses de invierno el movimiento del aire es mucho más débil que en verano, debido a la menor intensidad de radiación solar presente (figura 4).

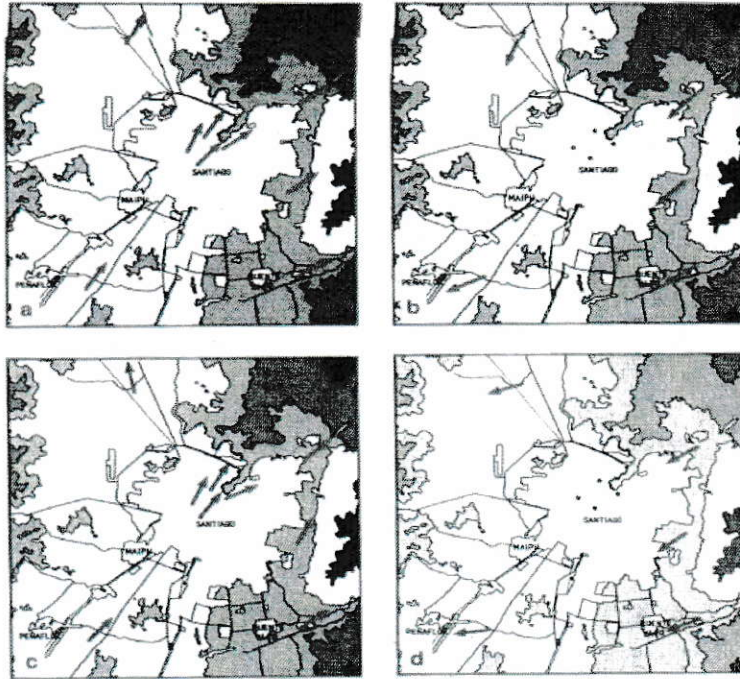


**Figura 4.** Variaciones diarias de la velocidad del viento en Talagante.

Además de la variación estacional, en el día y la noche también se observa un cambio en la dirección de las masas de aire. Por ejemplo, en la Región Metropolitana



durante el día los vientos soplan desde el suroeste y alcanzan su mayor intensidad en la tarde. Durante la noche el enfriamiento de la superficie produce una brisa nocturna más débil que el flujo diurno y con direcciones contrarias (figura 5) [Ulriksen, 1993].



**Figura 5.** Direcciones predominantes del viento RM (a) tardes de invierno (b) noches de invierno (c) tardes de verano (d) noches de verano [Ulriksen, 1993].

En las zonas costeras el movimiento de las masas de aire se debe a las diferencias entre el calentamiento y enfriamiento que experimentan la tierra y los cuerpos de agua. Durante el día la tierra absorbe más calor que el mar debido a su capacidad calorífica, lo que ocasiona que en la tierra se forme un centro de baja presión y en el mar la presión sea mayor, por tanto el viento sopla desde el mar a la costa, es decir, desde la región de alta presión a la de baja presión [Figueroa & Dávila, 2004]. En la noche sucede lo contrario, la tierra pierde temperatura más rápido que el mar, lo que provoca que se presente una brisa más débil que va desde la costa hacia el mar.



### **1.2.2.2. Sitios aislados de la influencia de plumas urbanas y de la formación de ozono antropogénico**

Las plumas urbanas pueden contribuir con  $O_3$  transportado desde las zonas más contaminadas a sitios aislados de la influencia antropogénica, por ejemplo zonas rurales. Es de gran importancia seleccionar un sitio que no reciba masas de aire con altas concentraciones de  $O_3$ , además debe estar aislado de fuentes que puedan aumentar la concentración de  $O_3$  (fuentes de precursores) y de fuentes que al contrario puedan disminuir su concentración, según las reacciones antes mencionadas (ver sección 1.2, rx. 3 a 5 y rx. 19 a 20). Ejemplos que contribuyen en ambos casos son el alto tráfico vehicular e industrias que incluyan procesos de combustión.

### **1.2.2.3. Sitios que tienen terreno y condiciones de deposición seca comparables a bosques o zonas agrícolas**

La superficie terrestre actúa como sumidero de gases mediante deposición seca, donde la tasa de eliminación varía con la superficie en la cual son depositados: agua, nieve, tierra, pasto, etc. Diversos tipos de vegetación también pueden ser importantes sumideros para muchos contaminantes gaseosos [Hill, 1971] y, por lo tanto, pueden tener cierta capacidad para eliminarlos de la atmósfera circundante.

La deposición seca tanto de  $O_3$  como de sus precursores (como por ejemplo  $NO_x$ ) es un hecho que ha sido estudiado desde hace algunas décadas. Turner y col. (1974) observaron que las plantas pueden eliminar  $O_3$  del ambiente, del mismo modo Harris (2010) observó que el  $NO_2$  también es captado cuando se deposita sobre la vegetación.

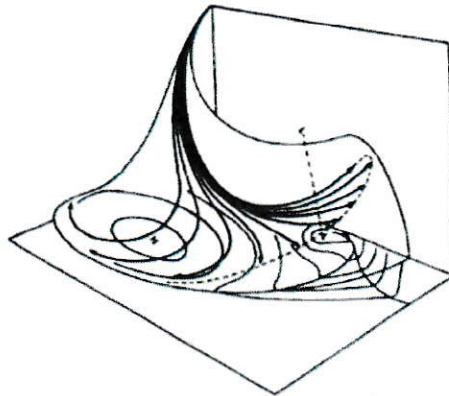
Sin embargo, la vegetación en la zona central de Chile se caracteriza por la existencia del bosque esclerófilo, bosque caducifolio, bosque espinoso y matorrales bajos con sub-arbustos [Pliscoff & Luebert, 2006], es decir árboles y arbustos poco frondosos de hojas duras. Puesto que los sitios escogidos no cuentan con bosques o vegetación densa la eliminación de O<sub>3</sub> y de sus precursores por ésta vía pareciera ser poco relevante en las zonas en estudio, pues la titulación de O<sub>3</sub> se da en mayor medida por otros mecanismos que se estudiarán en las próximas secciones.

#### **1.2.2.4. Sitios influenciados por efectos de la altura**

Las variaciones diarias de O<sub>3</sub> en sitios bajos son muy diferentes de los sitios de mayor elevación. Sitios bajos muestran un rápido descenso de las concentraciones de O<sub>3</sub> a partir de las primeras horas de la noche, seguido de un rápido aumento durante la mañana con máximos en plena tarde. Los sitios con mayor elevación muestran variaciones diurnas uniformes, con posibles disminuciones durante el día [Altshuller & Lefohn, 1996].

Además, las concentraciones de O<sub>3</sub> superficial pueden ser más altas en lugares de mayor altitud debido a contribuciones del intercambio con O<sub>3</sub> estratosférico [EPA, 2006]. El transporte de O<sub>3</sub> estratosférico hacia la tropósfera ocurre mediante eventos de “plegamiento de la tropopausa” que se asocian a la corriente en chorro o jet stream. [Danielsen & Mohnen, 1977; Davies & Schuepbach, 1994].

El flujo que se desprende de la corriente en chorro gira anticiclónicamente y viaja hacia latitudes menores (figura 6) [WMO, 1986]. Este proceso es especialmente importante durante el desarrollo de ciclones en la tropósfera alta.



**Figura 6.** Modelo conceptual de intrusión estratosférica [WMO, 1986].

#### **1.2.2.5. Sitios que presenten incrementos moderados de ozono**

El análisis de tendencia de  $O_3$  superficial a lo largo de los años permite determinar si existe o no un cambio paulatino en su concentración en un sitio determinado. Para que un sitio pueda ser considerado apto al momento de cuantificar la línea base de  $O_3$  debe presentar una tendencia significativa con al menos un 95% de confianza ( $p < 0.05$ ), y que se encuentre dentro de los rangos registrados a nivel internacional.

Por ejemplo, sitios de línea base de  $O_3$  de la costa occidental de los Estados Unidos han presentado una tendencia en el rango 0.19 – 0.51 ppbv/año [Jaffe & Ray, 2007] y de 0.50 – 0.80 ppbv/año al norte de California [Jaffe y col., 2003]. En sitios de línea base de Australia se han registrado aumentos de hasta 0.66 ppbv/año [Duc y col., 2013] y en la costa oeste de Irlanda la tendencia gira entorno a los 0.50 ppbv/año [Simmonds y col., 2004].

Además, mientras las concentraciones de la columna de  $O_3$  bajo la capa de mezcla tienden a ser mayores que los valores en superficie [Jaffe y col., 2003], su incremento debería ser coherente con la tendencia superficial. Por ejemplo, al norte de California mediciones bajo la capa de mezcla mostraron un incremento de 0.51 ppbv/año en

promedio [Jaffe y col., 2003], valor consistente con las tendencias superficiales (0.50 – 0.80 ppbv/año).

### **1.2.3. Características de los Valles Centrales de Chile**

La zona central de Chile se encuentra en medio de un valle rodeado de montañas, lo cual genera un microclima ideal para el desarrollo de diversas actividades como por ejemplo la agricultura y la vitivinícola. Aparte de la región Metropolitana de Santiago, la zona central de Chile comprende las regiones de Valparaíso, Libertador General Bernardo O'Higgins y Maule (regiones V, VI y VII, respectivamente).

#### **1.2.3.1. Clima.**

Los valles centrales de Chile corresponden a planicies situadas entre montañas que se caracterizan por tener un clima mediterráneo en las costas y continentalizado en el interior, altamente influenciados por el Anticiclón del Pacífico.

**Clima mediterráneo:** Se caracteriza por tener inviernos templados y lluviosos, y veranos secos y calurosos, con otoños y primaveras variables (tanto en temperaturas como en precipitaciones) [Luebert & Pliscoff, 2006].

**Clima continentalizado:** Es similar al mediterráneo en el régimen de precipitaciones, pero difiere en las temperaturas que son más extremas (puesto que la influencia del mar es menor) [Luebert & Pliscoff, 2006]. El verano es la estación más seca superando con frecuencia los 30°C, en invierno las temperaturas bajan de los 0°C produciéndose heladas en las noches despejadas [Ulriksen, 1993; Rutllant, 1995].

En la zona central se tiene un promedio anual precipitaciones de aproximadamente 350 mm [Luebert & Pliscoff, 2006], la humedad relativa varía entre 60% y 70% [Sinca, 2015].

### **1.3. Hipótesis y Objetivos**

#### **1.3.1. Hipótesis**

Se propone que el valor de línea base de ozono superficial en valles centrales de Chile oscila entre 10 – 25 ppbv en invierno y 30 – 45 ppbv en verano.

#### **1.3.2. Objetivo General**

Determinar la línea base de ozono superficial en una localidad representativa de los valles centrales de Chile.

#### **1.3.3. Objetivos Específicos**

- Establecer criterios para seleccionar la localidad en donde se cuantificará la línea base de O<sub>3</sub>.
- Seleccionar posibles sitios para cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> (caracterizar e identificar fuentes de precursores de O<sub>3</sub> en el área de estudio).
- Proponer una metodología para cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> en localidades de Chile Central.

## II. METODOLOGIA

### 2.1 Selección de la localidad para determinar la línea base de ozono

Sobre la base de los criterios presentados en la revisión bibliográfica, para este trabajo se seleccionó dos sitios donde se cuantificará la línea base de  $O_3$ . Estos son Talagante (región Metropolitana) y Marchigüe (región del Libertador General Bernardo O'Higgins). Se identificará fuentes emisoras de precursores de  $O_3$  a partir del estudio de mapas e imágenes satelitales (que proporcionarán ubicación de calles, zonas comerciales e industriales, la topografía del sitio, etc.), información de tráfico, densidad poblacional y datos meteorológicos.

#### 2.1.1 Obtención de datos

Los datos superficiales de  $O_3$  y  $NO_x$ , así como de las variables meteorológicas, de Talagante se descargaron desde la plataforma online Sinca (Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire) que entrega los datos de la estación de monitoreo de calidad del aire. Las coordenadas de la ubicación de la estación se muestran en la tabla 1 y la figura 7. Los datos descargados corresponden al período 01-01-2010 hasta 31-12-2014.

**Tabla 1.** Localización de los sitios de monitoreo.

<b>Sitio de Monitoreo</b>	<b>Coordenadas UTM</b>
Talagante, RM	318947 E 6272308 S
Marchigüe, VI R	259560 E 6190699 S

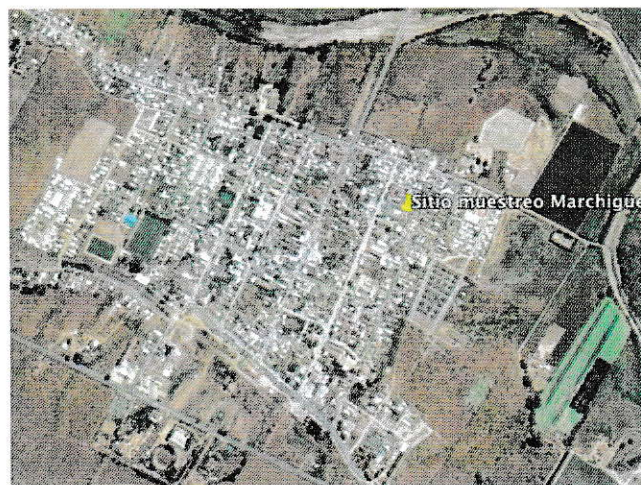
Los datos de  $O_3$  superficial y  $NO_x$  de Marchigüe se obtuvieron de mediciones en terreno mediante analizadores continuos de gases. Las coordenadas de la ubicación

del sitio de monitoreo se muestra en la tabla 1 y la figura 8. El período de obtención de datos en terreno fue: 11-07-2014 a 08-08-2014.



**Figura 7.** Ubicación estación de monitoreo en Talagante

Además, se obtuvo 1 mes de datos medidos en terreno del período 05-02-2010 a 05-03-2010.



**Figura 8.** Ubicación sitio de muestreo en Marchigüe.



### 2.1.1.1 Equipos

#### 2.1.1.1.1 Analizador fotométrico UV O<sub>3</sub> modelo 49i Thermo Scientific

Equipo que opera sobre el principio de que las moléculas de O<sub>3</sub> absorben luz UV a una longitud de onda de 254 nm. El grado en que la luz UV es absorbida está directamente relacionado con la concentración de O<sub>3</sub> según la Ley de Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad //ec. 1//$$

Donde: K corresponde al coeficiente de absorción molecular, L a la longitud de la celda, C a la concentración de O<sub>3</sub> en partes por millón (ppm), I a la intensidad de la luz UV de la muestra con O<sub>3</sub> (gas de muestra) y I<sub>0</sub> a la intensidad de la luz UV de la muestra sin O<sub>3</sub> (gas de referencia).

#### 2.1.1.1.2 Analizador de quimioluminiscencia NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> modelo 42i Thermo Scientific

Equipo que opera sobre el principio de que el NO y O<sub>3</sub> reaccionan para producir una luminiscencia característica con una intensidad linealmente proporcional a la concentración de NO (rx. 22), paralelamente el NO<sub>2</sub> es reducido en NO mediante un convertidor de molibdeno. Las concentraciones de NO y NO<sub>x</sub> calculados se almacenan en la memoria, la diferencia entre estas concentraciones se utiliza para calcular la concentración de NO<sub>2</sub>, de este modo el equipo detecta trazas de óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>) en el aire.



En el Anexo B se exponen los principios operacionales detallados de ambos equipos.

### **2.1.2 Análisis de datos**

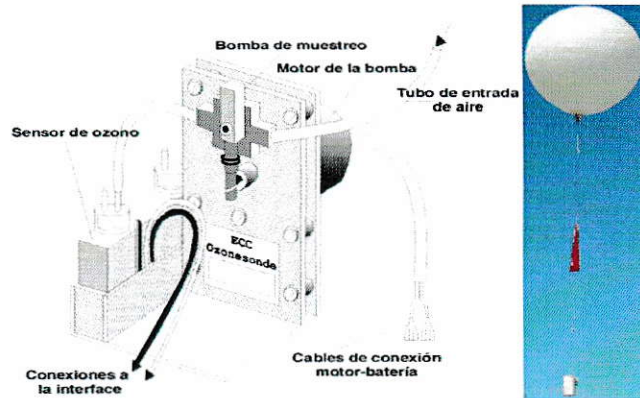
Los datos obtenidos fueron analizados mediante el uso del paquete de datos OpenAir del software R Project. Debido a la mayor disponibilidad de datos en Talagante se estudiará tanto el comportamiento como la tendencia del O<sub>3</sub> superficial. Sin embargo en Marchigüe se estudiará el comportamiento en los dos períodos de muestro: verano 2010 e invierno 2014.

## **2.2 Perfiles verticales de ozono**

### **2.2.1 Obtención de datos**

Los perfiles verticales de O<sub>3</sub> y temperatura se obtuvieron a través del lanzamiento de ozonosondas en los sitios de monitoreo seleccionados (tabla 1).

Una ozonsonda se compone de varias partes, la principal es la ozonsonda (figura 9), que consta de un sensor electroquímico formado por dos electrodos de platino inmersos en una solución de KI a diferentes concentraciones (ánodo y cátodo). La ozonsonda se conecta mediante una interface a una radiosonda, la que está provista de un sensor para medir temperatura, humedad y presión. Además tiene un sistema GPS que permite conocer los datos localización de la sonda, velocidad y dirección del viento. Todo el conjunto cuelga de un globo con una carga de helio. La recepción de datos en tierra es mediante el software DigiCORA III Sounding System, se emplea una antena UHF que recoge los datos de la radiosonda y una antena GPS.



**Figura 9.** Diagrama de una ozonsonda (izquierda) y sistema de vuelo completo (derecha).

La ozonsonda permite conocer simultáneamente la concentración de  $O_3$ , temperatura, presión, y viento en función de la altura desde la superficie hasta una altura aproximada de 30 km. El detalle del funcionamiento y preparación de los lanzamientos se explica en el Anexo B.

En la tabla 2 se han resumidos los lanzamientos hechos durante las campañas de invierno 2014 y otoño 2015. Todos los lanzamientos fueron hechos a las 12:00hrs del día.

**Tabla 2.** Resumen lanzamientos de ozonsondas.

<b>Campaña</b>	<b>Fecha</b>	<b>Sitio</b>	<b>Altura alcanzada</b>
Invierno 2014	25-07-2014	Marchigüe	33km
Invierno 2014	03-09-2014	Talagante	33km
Invierno 2014	05-09-2014	Talagante	13km
Otoño 2014	23-03-2015	Talagante	32km
Otoño 2014	24-03-2015	Talagante	33km
Otoño 2014	26-03-2015	Talagante	35km
Otoño 2014	27-03-2015	Talagante	33km

### **2.2.2 Análisis de datos**

Los datos serán analizados utilizando diagramas termodinámicos (específicamente del tipo Skew T/Log P) a través del paquete de datos OpenAir del software R Project, y del software RAOB 6.6 (Rawinsonde Observation Program).

### III. RESULTADOS

#### 3.1 Identificación de sitios

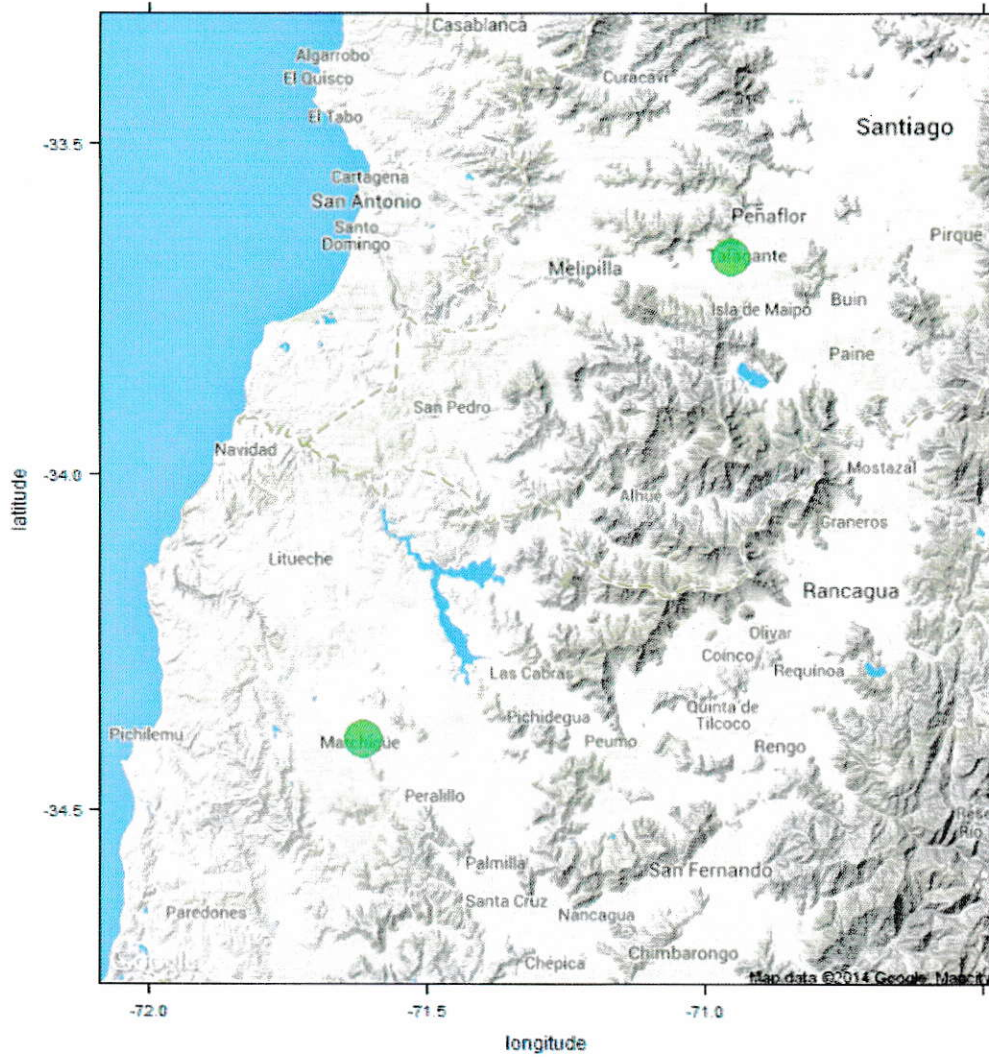
Se seleccionaron 2 sitios que cumplen con los criterios expuestos en el apartado anterior y de los cuales se tiene datos históricos disponibles. Estos son Talagante y Marchigüe; su localización se muestra en la figura 10.

##### 3.1.1 Talagante, RM

La comuna de Talagante se encuentra ubicada en el Valle Central de la provincia de Talagante, a 35 km al sur-oeste de Santiago entre los 33° 37' y 33° 47' de latitud sur y los 70° 48' y 71° 01' de longitud oeste, tiene una altitud promedio de 360 m.s.n.m. Limita al norte con la comuna de Peñaflor y Calera de Tango, al oriente con la provincia del Maipo, al sur con la comuna de Isla de Maipo y al poniente con la comuna de El Monte (figura 11). Con 124.4 km<sup>2</sup> asume el rol de cabecera provincial.

La comuna de Talagante se extiende entre los ríos Maipo y Mapocho. La ciudad se ubica en la ribera oriente del río Mapocho, en terrenos planos que son utilizados intensamente para la agricultura.

La superficie del área urbana consolidada sólo alcanza los 5.3 km<sup>2</sup>, lo que representa el 4.3% de la superficie comunal. Los 119.1 km<sup>2</sup> (95.7%) restantes corresponden a asentamientos rurales [Díaz, 2007]. La población de la Comuna de Talagante se concentra en su área urbana con 59.805 habitantes [INE, 2002] y el resto se distribuye en los poblados rurales, por tanto puede considerarse como una zona semiurbana.



**Figura 10.** Ubicación de los sitios seleccionados.

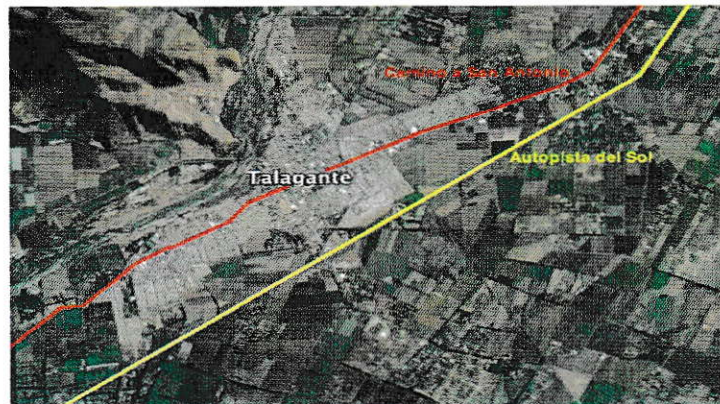


**Figura 11.** Provincia de Talagante, en rojo comuna de Talagante.

### 3.1.1.1 Fuentes de precursores de ozono

La principal fuente de emisión de precursores de  $O_3$  son las fuentes móviles (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos). El centro urbano de Talagante se ha extendido a ambos lados de la carretera que va hacia San Antonio, además la Autopista del Sol se ubica al sur-oriental del área urbana (figura 12). El parque de vehículos motorizados de Talagante corresponde a 15.430 vehículos [INE, 2015].

Además, dentro del área urbana de Talagante se localizan dos plantas de actividades industriales, la planta Maltexco y la planta Ariztía cuyas emisiones han sido identificadas como fuentes de malos olores. Sin embargo, ambas plantas se encuentran a 3 km y 4 km viento abajo de la estación de monitoreo, respectivamente, por lo tanto sus emisiones no deberían afectar a los niveles de  $O_3$  medidos.



**Figura 12.** Vías principales de conexión con la comuna de Talagante.

### 3.1.1.2 Patrón de vientos en Talagante

Como muestra la figura 13, la dirección predominante del viento en Talagante es Oeste y Suroeste, con una intensidad media de 0.98 m/s.

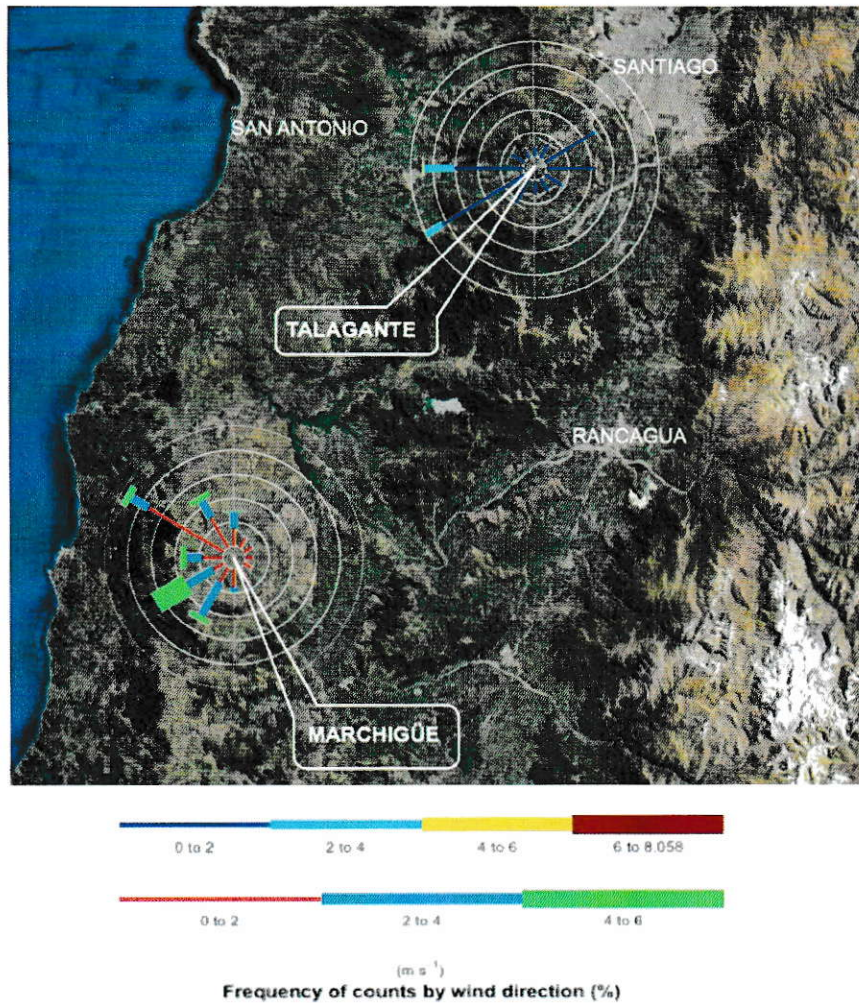


Figura 13. Rosas de Viento de Talagante y Marchigüe.

### 3.1.1.3 Selección del sitio

Talagante cumple con el primer criterio de selección ubicándose viento arriba de un centro urbano (Santiago). A pesar de que no se encuentra completamente aislado de fuentes antropogénicas de precursores de  $O_3$ , Talagante cuenta con bajas emisiones de estos y posee características geográficas muy similares a las de zonas urbanas de los valles centrales con altos niveles de contaminación. Además, Talagante cuenta con una estación de monitoreo de calidad del aire del Ministerio del Medio Ambiente, la



cual posee información en línea de los datos de  $O_3$  y  $NO_x$  desde el año 2009 que pueden ser descargados desde su plataforma online. El quinto criterio que evalúa la tendencia de  $O_3$  también será desarrollado en las secciones posteriores.

### 3.1.2 Marchigüe, VI Región

La comuna de Marchigüe, se ubica en el valle de Colchagua, Provincia del Cardenal Caro, VI Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, a 216 km de Santiago, en las coordenadas  $34^{\circ} 24'$  latitud sur y  $71^{\circ} 38'$  longitud oeste. Su altitud promedio es de 135 m.s.n.m. y limita al norte con las comunas de Litueche y La Estrella, al oriente con Pichidegua y Peralillo, al sur con Pumanque y al poniente con Pichilemu (figura 14).

Abarca una superficie total de  $660 \text{ km}^2$ , y una población de 6.904 habitantes [INE, 2002], de los cuales un 68.02% corresponde a población rural y el 31.98% restante a población urbana [MINVU, 2011].

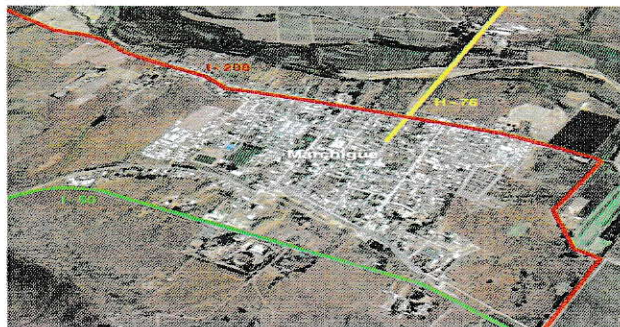


**Figura 14.** Provincia del Cardenal Caro. En rojo comuna de Marchigüe.

#### 3.1.2.1 Fuentes de precursores de ozono

Al igual que el sitio anterior la principal fuente de emisión de precursores de  $O_3$  en Marchigüe son las fuentes móviles. El pueblo es atravesado por 3 rutas: la H-76 por el oriente, la I-50 por el poniente y la I-208 que va de norte a sur (figura 15). El parque de vehículos motorizados de Marchigüe alcanza los 2.579 vehículos [INE, 2015].

Además de lo anterior, Marchigüe se caracteriza por una gran variedad de plantaciones y viñedos que rodean la comuna, los cuales pueden ser posibles fuentes de precursores de  $O_3$  y además funcionan como superficies de deposición.



**Figura 15.** Vías principales de conexión con la comuna de Marchigüe.

### 3.1.2.2 Patrón de vientos en Marchigüe

En la figura 13 se muestra el patrón de vientos de Marchigüe, en donde la dirección predominante del viento es Suroeste y Noroeste, con una intensidad media de 2.05 m/s.

### 3.1.2.3 Selección del sitio

Marchigüe cumple con el primer criterio de selección recibiendo masas de aire desde la costa. Al ser un área mayoritariamente rural posee muy pocas fuentes de emisiones de precursores de  $O_3$ . Sus características geográficas pueden ser comparables con semiurbanas, sin embargo al no contar con alguna estación de monitoreo de calidad del aire, la recolección de información histórica se vuelve un proceso más complejo. El quinto criterio que evalúa la tendencia de  $O_3$  será desarrollado en las secciones posteriores.

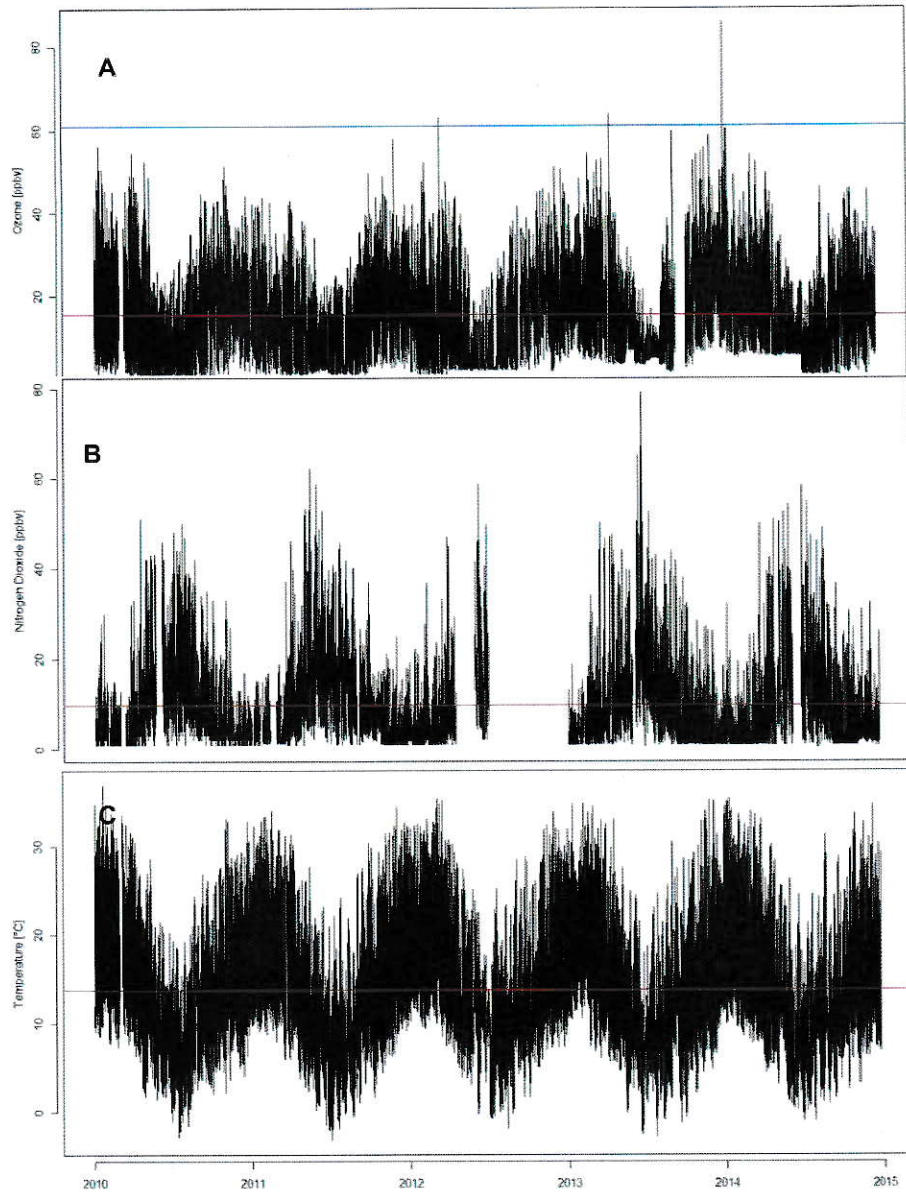
## **3.2 Análisis de datos: Talagante**

### **3.2.1 Series de tiempo**

La serie de tiempo completa de O<sub>3</sub>, dióxido de nitrógeno y temperatura durante el período de estudio 2010-2014 en Talagante, se muestra en la figura 16. La gráfica (A) muestra la serie temporal del promedio móvil de 8 horas de O<sub>3</sub>, la concentración media del período de tiempo fue de 15.5 ppbv (línea roja), la línea azul indica la norma chilena para O<sub>3</sub> superficial de 61 ppbv.

La gráfica (B) muestra la serie temporal horaria de NO<sub>2</sub>, donde la línea roja indica la concentración media de 9.8 ppbv. Durante todo el período estudiado no se sobrepasó la norma chilena para NO<sub>2</sub> como concentración de 1 hora que corresponde a 213 ppbv.

El O<sub>3</sub>, el NO<sub>2</sub> y la temperatura (figura 16-C) muestran un patrón sinusoidal típico de los cambios estacionales, en donde las máximas concentraciones de O<sub>3</sub> se observan en los períodos de altas temperaturas [Rubio y col., 2004], cuando la actividad fotoquímica es mayor.

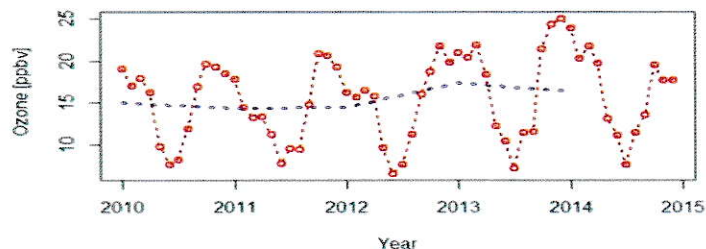


**Figura 16.** Serie temporal de (A) promedio móvil de 8hrs de ozono, (B) datos horarios de dióxido de nitrógeno y (C) datos horarios de temperatura en Talagante (periodo 2010- 2014). La línea roja indica el promedio y la línea azul la norma de ozono.

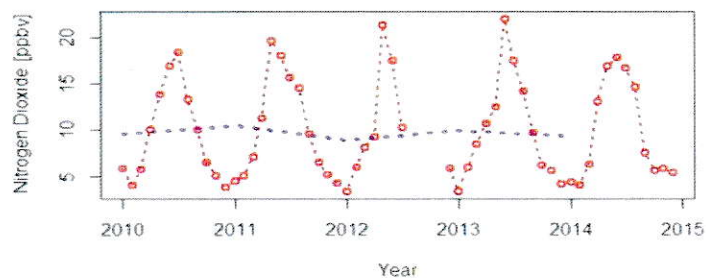
### 3.2.2 Promedio mensual y anual

En las figuras 17, 18 y 19 se muestra el curso de las concentraciones de O<sub>3</sub>, dióxido de nitrógeno y óxido nítrico (respectivamente) durante el período en estudio, en rojo el promedio mensual y en violeta el promedio anual.

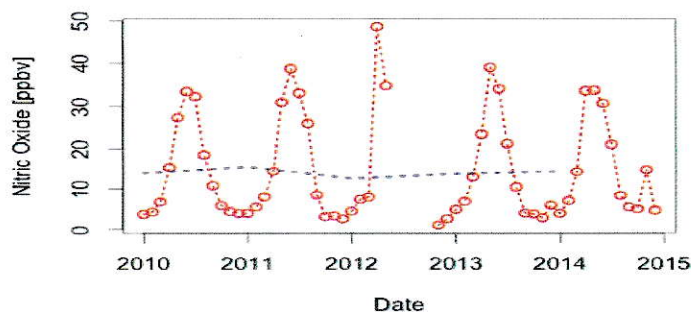
Como es de esperarse la concentración de O<sub>3</sub> comienza a aumentar en los meses de mayor temperatura (septiembre a marzo) alcanzando un máximo generalmente en noviembre, las menores concentraciones de O<sub>3</sub> se presentan en los meses más fríos (abril a agosto) con el mínimo en junio. Los promedios anuales de O<sub>3</sub> varían entre 14 y 17 ppbv, los valores se exponen en la tabla 3, el más alto se registró en 2013 con 17.41 ppbv.



**Figura 17.** Promedio mensual (rojo) y anual (violeta) de ozono en Talagante.



**Figura 18.** Promedio mensual (rojo) y anual (violeta) de dióxido de nitrógeno en Talagante.



**Figura 19.** Promedio mensual (rojo) y anual (violeta) de óxido nítrico en Talagante.

**Tabla 3.** Promedio anual de las concentraciones de ozono, dióxido de nitrógeno y óxido nítrico en Talagante.

Año	Promedio O <sub>3</sub> [ppbv]	Promedio NO <sub>2</sub> [ppbv]	Promedio NO [ppbv]
2010	15.08	9.56	13.84
2011	14.38	10.45	15.47
2012	14.43	8.90	12.58
2013	17.41	9.93	13.73
2014	16.40	9.34	14.72

El dióxido de nitrógeno comienza a aumentar su concentración durante los meses fríos (abril a agosto) con su máxima concentración en junio, y disminuye en los meses cálidos (septiembre a marzo) teniendo un mínimo en enero. Los promedios anuales del dióxido de nitrógeno varían entre 9 y 10 ppbv (tabla 3) siendo el más alto 10.45 ppbv, registrado en 2011.

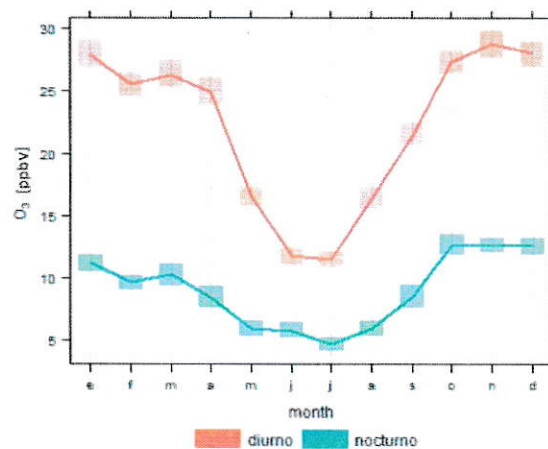
El óxido nítrico tiene un comportamiento similar al dióxido de nitrógeno, su concentración aumenta en los meses fríos con concentración máxima en junio, y disminuye en los meses de verano con un mínimo en enero. Los promedios anuales varían entre 13 y 15 ppbv (tabla 3) siendo el más alto 15.47 ppbv en 2011.

### 3.2.3 Variaciones diurnas y nocturnas

La figura 20 muestra los promedios mensuales de O<sub>3</sub> superficial registrados durante el día y la noche en Talagante durante el período de estudio, en la tabla 4 se presenta estos datos.

**Tabla 4.** Promedios mensuales de ozono en Talagante observados durante el día y la noche del período 2010-2014.

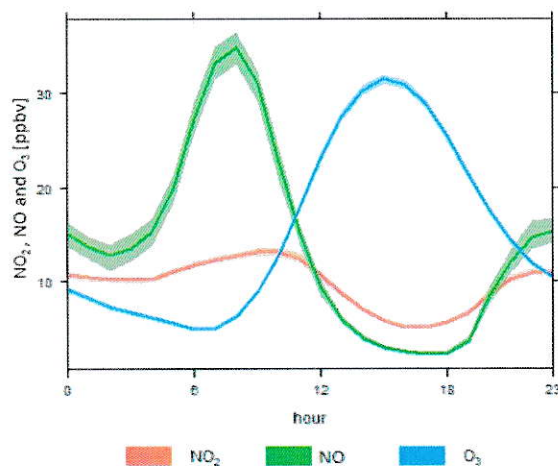
Mes	Diurno [ppbv]	Nocturno [ppbv]
Enero	27.96	11.21
Febrero	25.57	9.67
Marzo	26.31	10.34
Abril	24.95	8.48
Mayo	16.57	5.92
Junio	11.72	5.79
Julio	11.44	4.67
Agosto	16.31	5.97
Septiembre	21.38	8.51
Octubre	27.29	12.60
Noviembre	28.74	12.61
Diciembre	28.03	12.58



**Figura 20.** Ciclo diurno/nocturno de ozono superficial en Talagante del período 2010-2014.

Las horas fueron divididas en día (07 – 18 h) y noche (19 – 06 h). La media mensual diurna / nocturna más alta se registró en noviembre con 28.74 ppbv / 12.61 ppbv y la más baja en julio con 11.44 ppbv/ 4.67 ppbv.

La variación diaria de  $O_3$  y  $NO_x$  superficiales para todo el período 2010 a 2014 se representa en la figura 21.



**Figura 21.** Ciclo diario de óxidos de nitrógeno y ozono en Talagante para el período 2010 – 2014.

El ciclo diario de  $O_3$  superficial se caracteriza por alcanzar una concentración máxima en la tarde (entre 14:30 h y 15:00 h) y una concentración mínima en las primeras horas de la mañana (entre 06:00 h y 06:30 h). Se observa una disminución gradual por la tarde (cerca de las 17:30 h) hasta alcanzar el nivel más bajo, alrededor de las 07:30 h la concentración de  $O_3$  comienza a aumentar. Durante el período de estudio la concentración de  $O_3$  superficial varió desde 5 ppbv hasta 36 ppbv.

El ciclo diario de  $NO_2$  muestra dos máximos uno por la mañana (entre 10:00 h y 11:30 h) y uno en la tarde-noche (entre 21:30 h y 23:00 h). Luego de alcanzar el primer máximo ocurre una disminución paulatina de su concentración hasta alcanzar un mínimo cerca de las 16:30 h desde donde comienza a aumentar hasta el segundo



máximo. Entre las 23:00 h y las 05:00 h del día siguiente, la concentración de  $\text{NO}_2$  permanece relativamente constante, luego tiende a aumentar hasta el primer máximo del día. Durante el período de estudio su concentración varió desde 5 ppbv hasta 14 ppbv.

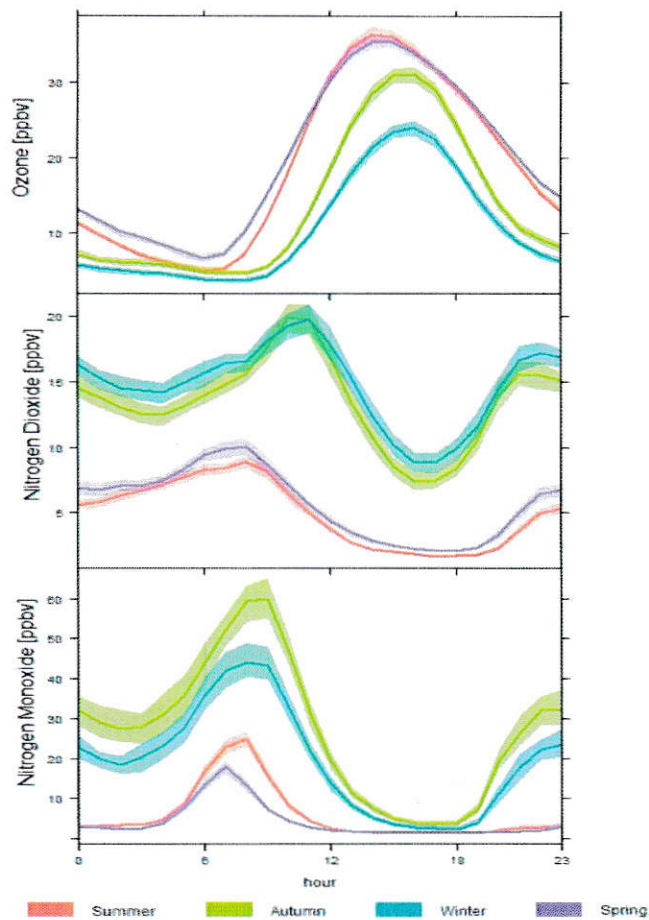
#### **3.2.4 Variación estacional**

El  $\text{O}_3$  superficial presenta un comportamiento estacional con máximos niveles de concentración registrados en verano (21 de diciembre a 21 de marzo) y mínimos en invierno (21 de junio a 21 de septiembre). Los  $\text{NO}_x$  presentan un comportamiento estacional opuesto, con máximos de concentración en invierno y mínimos en verano.

En la figura 22 se muestra el ciclo diario de  $\text{O}_3$  superficial y de  $\text{NO}_x$  en Talagante, divididos por estación del año. En las gráficas se observan los máximos y mínimos típicos de sus comportamientos diarios.

En el caso del  $\text{O}_3$  la máxima concentración se tiene en verano (línea roja) y primavera (línea morada) con 37 ppbv y 36 ppbv, respectivamente, y la mínima en invierno (línea azul) con 24 ppbv.

Al contrario, el  $\text{NO}_2$  tiene su máxima concentración en otoño (línea verde) y en invierno con 20 ppbv en ambas estaciones, y la mínima en verano con 18 ppbv, mientras el  $\text{NO}$  muestra la máxima concentración en otoño alcanzando los 60 ppbv y la mínima en primavera con casi 20 ppbv.



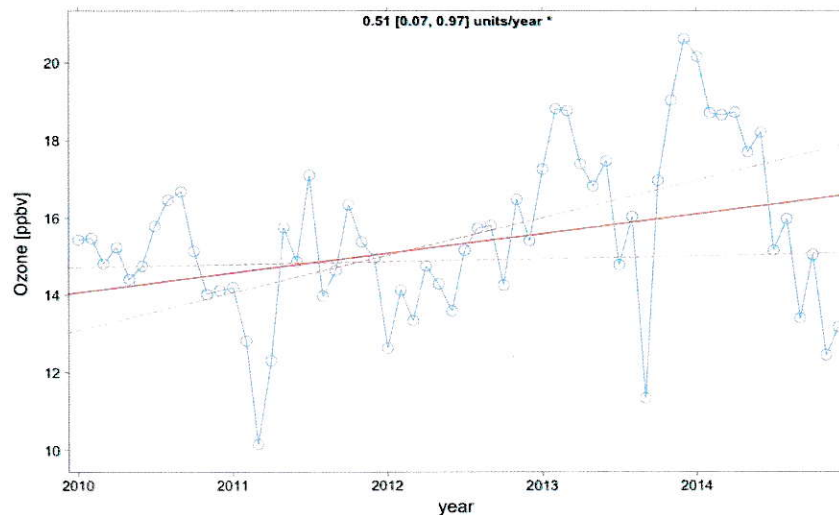
**Figura 22.** Ciclo diario de concentración de ozono, dióxido de nitrógeno y óxido nítrico por estación del año en Talagante del período 2010-2014.

### 3.2.5 Tendencia

Más allá de los comportamientos cíclicos y estacionales es de gran interés para poder cuantificar la línea base de  $O_3$  superficial conocer cómo han cambiado sus concentraciones en el tiempo. En la figura 23 se muestra la serie mensual desestacionalizada del  $O_3$  superficial en Talagante para el período en estudio, además se ha calculado su regresión lineal (o tendencia temporal).

La desestacionalización se utiliza para corregir el comportamiento estacional o cíclico que presenta el  $O_3$  superficial, esto es de suma importancia dado que los datos

que presentan comportamiento estacional pueden enmascarar la estructura subyacente de la serie temporal.



**Figura 23.** Serie de tiempo de la media mensual desestacionalizada (azul) de ozono superficial y línea de ajuste lineal (rojo) en Talagante, para el período 2010-2014. Las líneas punteadas representan las pendientes del intervalo de confianza (incertidumbre del método), \* $p < 0.05$ .

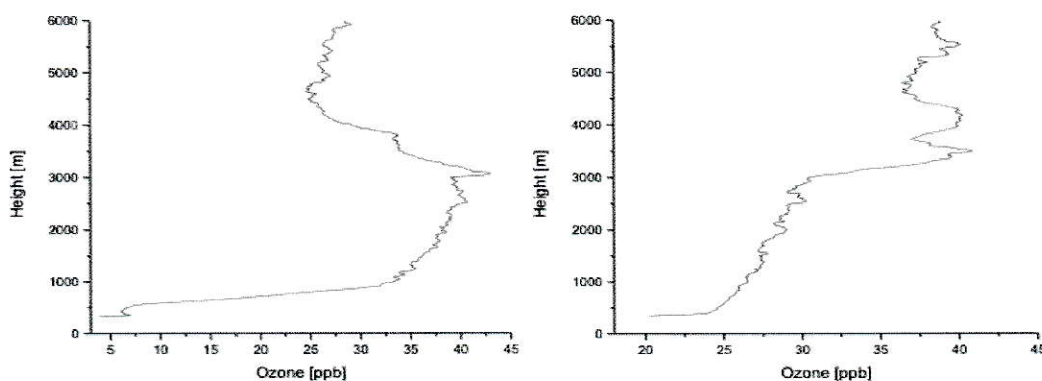
La desestacionalización consiste en una tabla de datos de doble entrada con los promedios de concentración de  $O_3$  clasificados por año y por mes. Se calcula las medias de las filas y las columnas, y posteriormente se obtiene el coeficiente estacional ( $S_t$ ) para cada fila. Para obtener la serie de datos desestacionalizada el coeficiente estacional se resta a cada promedio mensual. Esto se explica con mayor claridad en el Anexo C.

El ajuste lineal de la concentración de  $O_3$  de la figura 23 muestra que en Talagante existe una tendencia positiva de 0.51 ppbv/año, es decir un incremento de 3.6% anual, con un 95% de confianza ( $p < 0.05$ ).

### 3.2.6 Perfil vertical de ozono

En Talagante se realizaron dos campañas de lanzamiento de ozonosondas: invierno 2014 y otoño 2015, con el fin de caracterizar el comportamiento del  $O_3$  en altura.

La figura 24 muestra los perfiles verticales de  $O_3$  para los días 03 y 05 de septiembre del 2014, ambos de la campaña de invierno 2014. En el sondeo del día 03 de septiembre se observa una concentración inicial de  $O_3$  de aproximadamente 4 ppb a 350 m de altitud. A partir de los 500 m de altitud el  $O_3$  muestra un incremento agudo llegando hasta una concentración de 32 ppb antes de sobrepasar los 1000 m. La concentración de  $O_3$  continua con un aumento paulatino hasta llegar a un peak de aproximadamente 43 ppb a los 3000 m de altura.



**Figura 24.** Perfil vertical de  $O_3$  troposférico para el día 03 de septiembre de 2014 a las 12:00 h (izquierda) y el día 05 de septiembre de 2014 a las 12:00 h (derecha). Campaña de invierno 2014.

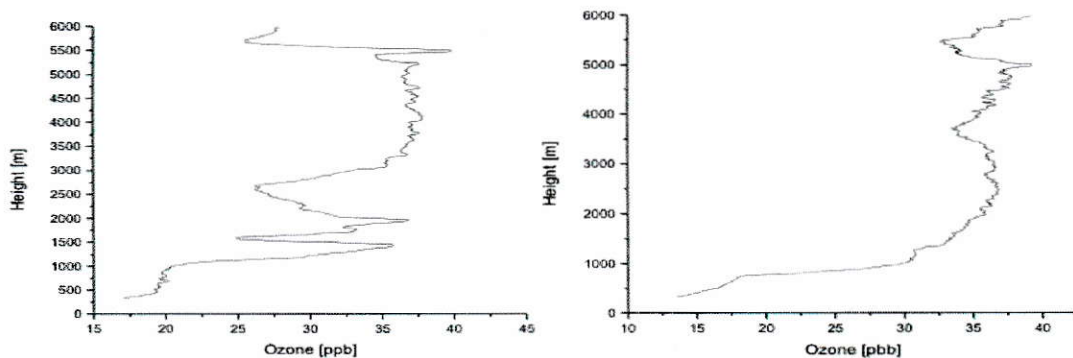
En el sondeo del día 05 de septiembre se observa una concentración inicial de  $O_3$  de aproximadamente 20 ppb a 350 m de altitud, aumentando de manera gradual hasta los 3000 m alcanzando 30 ppb. A partir de los 3000 m de altitud el  $O_3$  muestra un incremento agudo alcanzando un peak de concentración de 42 ppb a los 3500 m.



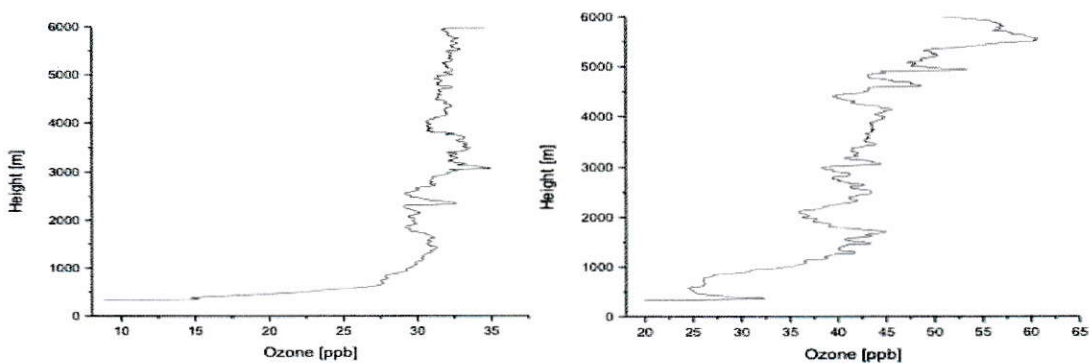
En ambos sondeos se observa  $O_3$  confinado posiblemente dentro de la capa residual (entre los 1000 m y 3000 m de altitud para el sondeo del 03 de septiembre, y entre los 3000 m y 4500 m de altitud para el sondeo del 05 de septiembre), que puede ser transportado horizontal o verticalmente dependiendo de las condiciones atmosféricas y del desarrollo de la capa de mezcla.

Las figuras 25 y 26 muestran los perfiles verticales de  $O_3$  de la campaña otoño 2015. En el sondeo del día 23 de marzo se observa inicialmente una concentración de aproximadamente 17 ppb a 350 m de altitud. Alrededor de los 1100 m se observa un incremento agudo alcanzando una concentración de  $O_3$  de hasta 35 ppb antes de los 1500 m. El día 24 de marzo la concentración inicial de  $O_3$  a los 350 m fue de aproximadamente 14 ppb. El perfil vertical muestra un fuerte aumento alcanzando 30 ppb a los 1000 m, seguido de un incremento paulatino observándose un peak de aproximadamente 40 ppb de  $O_3$  a los 5000 m.

El perfil del día 26 de marzo muestra un comportamiento semejante al del día 24 de marzo. La concentración de  $O_3$  inicia en aproximadamente 9 ppb a los 350 m, aumentando hasta 27 ppb antes de llegar a los 1000 m. Se observa un peak de 35 ppb a los 3000 m aproximadamente. El día 27 de marzo se muestran las mayores concentraciones de  $O_3$  de la campaña, iniciando con 20 ppb a los 350 m y alcanzando 45 ppb antes de los 2000 m. Se observa un peak de 60 ppb a los 5500 m, aproximadamente.



**Figura 25.** Perfil vertical de O<sub>3</sub> troposférico para el día 23 de marzo de 2015 a las 12:00 h (izquierda) y el día 24 de marzo de 2015 a las 12:00 h (derecha). Campaña de otoño 2015.



**Figura 26.** Perfil vertical de O<sub>3</sub> troposférico para el día 26 de marzo de 2015 a las 12:00 h (izquierda) y el día 27 de marzo de 2015 a las 12:00 h (derecha). Campaña de otoño 2015.

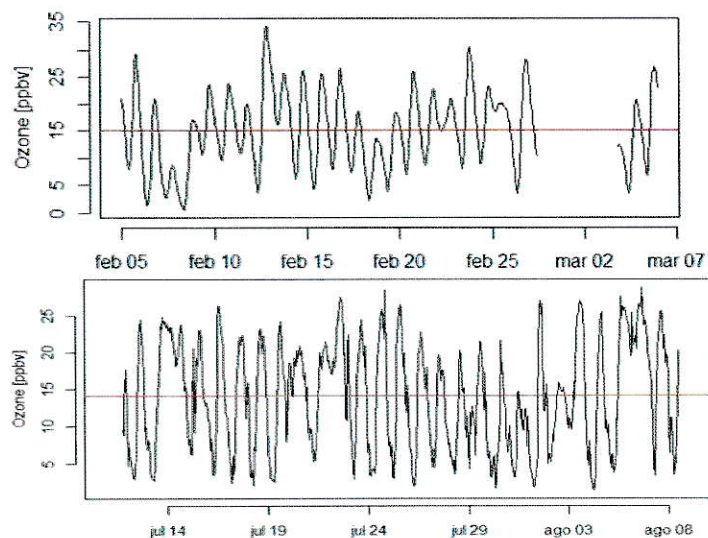
### 3.3 Analisis de datos: Marchigüe

#### 3.3.1 Series de tiempo

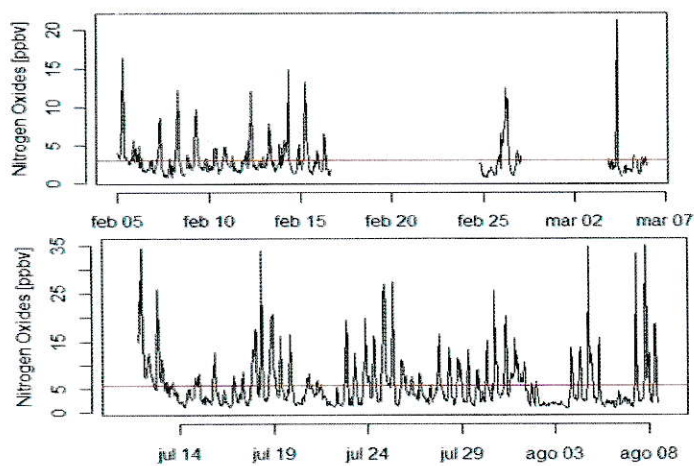
La serie de O<sub>3</sub> superficial y NO<sub>x</sub> de Marchigüe medidos en los períodos 2010 (05-feb a 05-mar) y 2014 (11-jul a 08-ago), se muestran en la figura 27 y la figura 28.

La figura 27 muestra la serie temporal de O<sub>3</sub> superficial, la concentración media del período 2010 fue de 15.1 ppbv y la del período 2014 fue de 14.1 ppbv (línea roja en gráfica superior e inferior, respectivamente). Debido a la disponibilidad de datos no es posible evaluar la norma de ozono en esta zona.

La figura 28 muestra la serie temporal de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), la concentración media para el período 2010 fue de 2.98 ppbv y la del período 2014 fue de 5.56 ppbv (línea roja en gráfica superior e inferior, respectivamente).



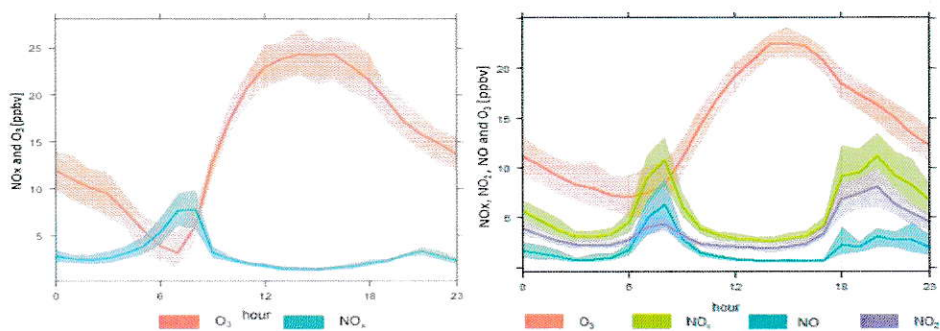
**Figura 27.** Serie temporal de ozono del período de medición 2010 (arriba) y 2014 (abajo). La línea roja indica el promedio.



**Figura 28.** Serie temporal de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) del período de medición 2010 (arriba) y 2014 (abajo). La línea roja indica el promedio.

### 3.3.2 Variaciones diurnas y nocturnas

Las variaciones diarias de  $O_3$  y  $NO_x$  superficiales para cada período de estudio se representan en la figura 29. El ciclo diario de  $O_3$  superficial y  $NO_x$  en Marchigüe del período verano 2010 (05-feb a 05-mar) muestra el comportamiento típico de estas especies, teniendo un peak de concentración máxima de  $O_3$  cerca de las 15 h y un mínimo cerca de las 7 h, aproximadamente. En este período la concentración de  $O_3$  superficial varió desde 4 ppbv hasta 24 ppbv.



**Figura 29.** Ciclo diario de  $NO_x$  y  $O_3$  en Marchigüe para el período 2010 (izquierda) y 2014 (derecha).

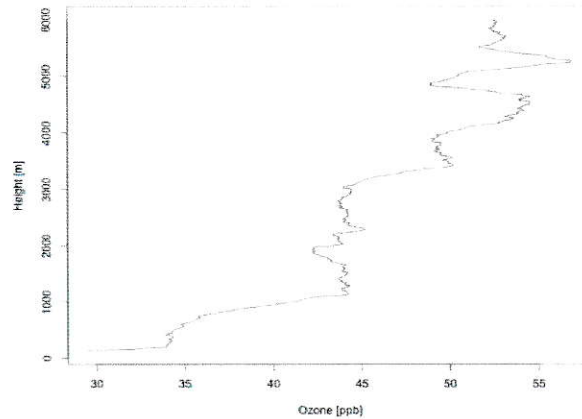
Para el período de invierno 2014 (11-jul a 08-ago) el ciclo de  $O_3$  alcanzó una concentración máxima en la tarde (entre 13:00 h y 15:30 h) y una concentración mínima en las primeras horas de la mañana (entre 06:00 h y 07:00 h). En este período la concentración de  $O_3$  superficial varió desde 6 ppbv hasta 24 ppbv.

### 3.3.3 Perfil vertical de ozono

En Marchigüe se realizó una campaña de lanzamiento de ozonosonda: invierno 2014, con el fin de caracterizar el comportamiento del  $O_3$  en altura. La figura 30 muestra el perfil vertical de  $O_3$  del día 25 de julio del 2014. Se observa una concentración inicial de  $O_3$  de aproximadamente 29 ppb a 130 m de altitud. A partir de aproximadamente los 600 m de altitud el  $O_3$  muestra un incremento agudo llegando



hasta una concentración de 44 ppb a los 1100 m. La concentración de O<sub>3</sub> aumentando alcanzando un peak de aproximadamente 57 ppb a los 5200 m de altura.



**Figura 30.** Perfil vertical de O<sub>3</sub> troposférico para el día 25 de julio de 2014 a las 12:00 h. Campaña de invierno 2014.

### 3.4 Determinación de la línea base de ozono superficial

El método propuesto para el cálculo de la línea base de O<sub>3</sub> superficial se basó en el promedio de los máximos diarios de concentración de 8 h. Los intervalos de 8 h asociados con el máximo diario fueron generalmente en la tarde.

#### 3.4.1 Talagante

En la cuantificación de la línea base de O<sub>3</sub> superficial de Talagante se obtuvo un promedio de toda la serie de datos y por estaciones del año. Para esto se calculó el promedio de los máximos diarios de concentración de 8 h de la serie de datos 2010-2014, obteniéndose  $27.9 \pm 0.2$  ppbv como valor de línea base de O<sub>3</sub> superficial. Los demás resultados han sido resumidos en la tabla 5.

Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los rangos propuestos en la hipótesis de este trabajo: 10 – 25 ppbv en invierno y 30 – 45 ppbv en verano. Por tanto

Talagante podría ser considerado como un buen sitio para cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> superficial.

**Tabla 5.** Resumen resultados línea base de O<sub>3</sub> superficial Talagante.

<b>Verano</b>	<b>Otoño</b>	<b>Invierno</b>	<b>Primavera</b>	<b>Línea Base de O<sub>3</sub> superficial</b>
32.9±0.4 ppbv	26.4±0.5 ppbv	20.2±0.4 ppbv	32.6±0.4 ppbv	<b>27.9±0.2 ppbv</b>

### **3.4.2 Marchigüe**

En la cuantificación de la línea base de O<sub>3</sub> superficial de Marchigüe, debido a la poca disponibilidad de datos, se obtuvieron tres valores de línea base: verano (2010), invierno (2014) y un promedio total. Estos valores también se calcularon a partir del promedio de los máximos diarios de concentración de 8 h. La línea base de O<sub>3</sub> superficial dio 22.2±0.7 ppbv, los demás resultados se han resumido en la tabla 6.

**Tabla 6.** Resumen resultados línea base de O<sub>3</sub> superficial Marchigüe.

<b>Verano (2010)</b>	<b>Invierno (2014)</b>	<b>Promedio Línea Base de O<sub>3</sub> superficial (aprox.)</b>
23.6±1.2 ppbv	21.0±0.7 ppbv	<b>22.2±0.7 ppbv</b>

En este caso los resultados obtenidos no se encuentran dentro de los rangos propuestos en la hipótesis de este trabajo, sin embargo puesto que son menores a los valores propuestos y dado que esta localidad se encuentra mucho más aislada de contaminación antropogénica (comparado con Talagante), Marchigüe podría considerarse como un sitio de línea base de O<sub>3</sub> superficial.

### **3.5 Determinación de la línea base de ozono utilizando perfiles verticales**

Para la cuantificación de la línea de base de O<sub>3</sub> a partir de los perfiles verticales, se seleccionaron rangos de datos con el fin de determinar la concentración promedio de O<sub>3</sub> en capas atmosféricas cuya circulación vertical es favorable.

La tropósfera se divide en dos capas: la capa límite planetaria (PBL, por sus siglas en inglés) y la tropósfera libre. En la PBL tienen lugar una serie de procesos fotoquímicos característicos que hacen que la distribución espacial y temporal del O<sub>3</sub> sea muy diferente a la encontrada en la tropósfera libre, en donde se anula la influencia superficial. Por lo tanto, las concentraciones de O<sub>3</sub> de la tropósfera libre son más representativas de la línea base de la columna vertical.

La tropósfera libre tiene su límite superior en la tropopausa [Figueruelo & Dávila, 2004; Holton, 2004], la Organización Meteorológica Mundial (WMO, por sus siglas en inglés) lo define como “el nivel más bajo al que el gradiente vertical de temperatura disminuye a 2 K km<sup>-1</sup> o menos, siempre que el gradiente medio entre ese nivel y todos los niveles superiores hasta 2 km no exceda 2 K km<sup>-1</sup> [WMO, 1957; Bethan y col., 1996; Reichler y col., 2003; Lakkis y col., 2006; Dameris, 2014], es decir:

$$\Gamma_T = -\frac{\partial T}{\partial z} \geq -2 \text{ K/km} \quad //ec. 2//$$

Dado que los perfiles verticales de O<sub>3</sub> varían con la altitud y con las condiciones de presión y temperatura atmosféricas, para determinar los rangos a analizar se propuso utilizar un gradiente de concentración de O<sub>3</sub>,  $\Gamma_{[O_3]}$  semejante al gradiente térmico propuesto por la WMO. Se seleccionó los niveles de las capas atmosféricas en las que la concentración de O<sub>3</sub> presentaba incrementos o descensos agudos, en los cuales se obtuvo que  $\Gamma_{[O_3]}$  debe disminuir a 1 mPa km<sup>-1</sup>, resultados consistentes con lo observado en los diagramas de los respectivos sondeos.

$$\Gamma_{[O_3]} = -\frac{\partial [O_3]}{\partial z} \geq -1 \text{ mPa/km} \quad //ec. 3//$$

En los siguientes apartados se analizarán los perfiles verticales de cada sitio y se cuantificará la línea base de O<sub>3</sub>.

### 3.5.1 Talagante

Los resultados obtenidos para los niveles de las capas según el gradiente de concentración de  $O_3$  en cada sondeo, se muestran en la tabla 7. En las figuras 31, 32 y 33 se expone un ejemplo para la determinación de los límites con el sondeo del 24 de marzo del 2015.

**Tabla 7.** Límites según  $\Gamma_{[O_3]}$  Talagante.

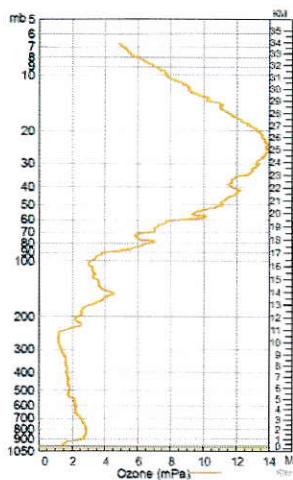
Campaña	Fecha	$[O_3]$
Invierno	03/09/2014	0.5 km – 6 km – 10 km
Invierno	05/09/2014	3 km – 6 km – 10 km
Otoño	23/03/2015	1 km – 3 km – 12 km
Otoño	24/03/2015	0.5 km – 5 km – 11 km
Otoño	26/03/2015	0.5 km – 3 km – 11 km
Otoño	27/03/2015	1 km – 5 km – 13 km

En la figura 31 se expone el perfil vertical de ozono hasta los 34 km aproximadamente, en la figura 33 se presenta un acercamiento a los primeros 7 km del perfil. Se observa que el  $O_3$  comienza a aumentar progresivamente desde la superficie hasta aproximadamente los 500 m, desde donde se forma una especie de reservorio de  $O_3$  hasta los 3.5 – 4 km. Desde los 5 km hasta los 11 km se observa el perfil de  $O_3$  relativamente constante.

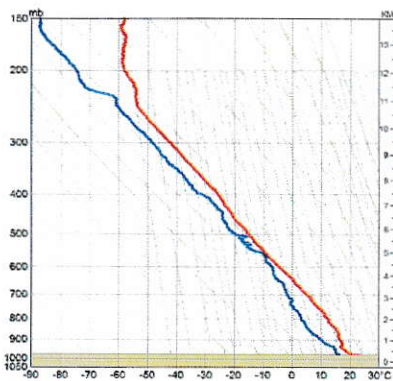
En la figura 32 se observa una inversión térmica aproximadamente a los 11.5 km. Además con el gradiente térmico se obtuvo que la altura de la tropopausa se encontraba a los 12.0 km.

Finalmente, los rangos seleccionados según el gradiente de  $O_3$  ( $\Gamma_{[O_3]}$ ) para ambas campañas se muestran en la tabla 8. Se escogió limitar los rangos en 1 km, 5 km y

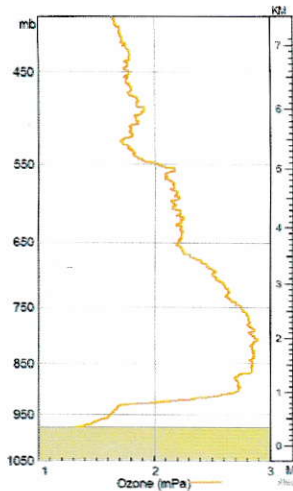
10 km para la campaña de invierno, para la campaña de otoño los límites fueron 1 km, 5 km y 12 km. Estos mismos límites se escogieron según los resultados obtenidos de acuerdo al gradiente de  $O_3$  de cada sondeo (tabla 7), y con el fin de comparar los mismos rangos de altura en cada campaña.



**Figura 31.** Perfil de ozono del sondeo realizado el 24/03/2015 a las 12:00 h.



**Figura 32.** Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 24/03/2015 a las 12:00 h.



**Figura 33.** Zoom perfil de ozono del sondeo realizado el 24/03/2015 a las 12:00 h.

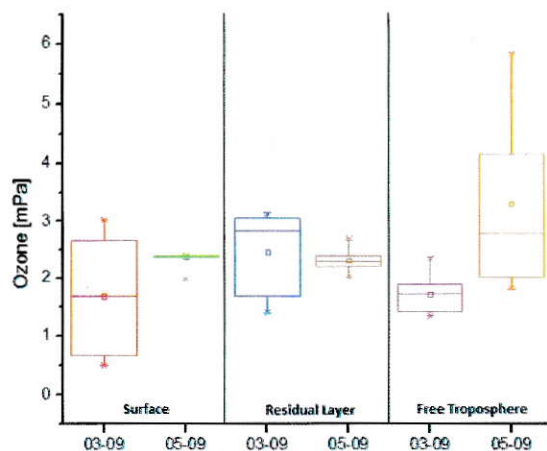
**Tabla 8.** Rangos seleccionados Talagante.

	Campaña Invierno		Campaña Otoño			
	03-09	05-09	23-03	24-03	26-03	27-03
Superficial	1 km	1 km	1 km	1 km	1 km	1 km
Capa Residual	5 km	5 km	5 km	5 km	5 km	5 km
Tropósfera Libre	10 km	10 km	12 km	12 km	12 km	12 km

### 3.5.1.1 Línea base de ozono

Para estimar la línea base de  $O_3$  se utilizaron diagramas de caja. Se utilizó la concentración de  $O_3$  en mPa puesto que la razón de mezcla de  $O_3$  varía en gran medida con la altura y de este modo se podrá observar mejor la distribución de los datos.

En la figura 34 se muestran los diagramas de caja de las concentraciones de  $O_3$  de las capas determinadas según el gradiente de concentración de  $O_3$ . En las primeras dos capas se observa mayor dispersión el día 03 de septiembre, en cambio en la tercera capa la dispersión fue más grande el día 05 de septiembre.

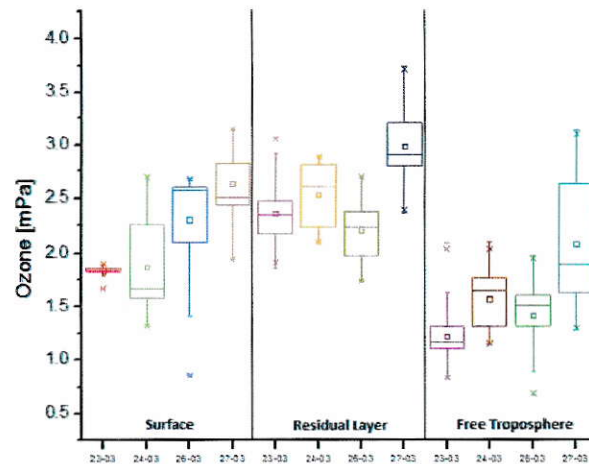


**Figura 34.** Diagrama de caja de O<sub>3</sub>, sondeos de la campaña invierno 2014 para los rangos según gradiente de concentración Talagante.

En la capa superficial los promedios de ambos días son cercanos (29% de diferencia), en el caso de la capa residual los promedios son muy semejantes entre sí, teniendo una diferencia de solo 6%. La mediana del día 03 de septiembre se encuentra desplazada un poco más hacia arriba que la del día 05 de septiembre dando una diferencia de 19%.

La mayor diferencia se dio en la tercera capa (tropósfera libre) donde los promedios y medianas de ambos días se encuentran muy alejados, con una diferencia de un 48% para los promedios y de un 38% para las medianas, además de presentar un valor máximo cercano a los 6.0 mPa que se aleja en gran medida su promedio (3.3 mPa). En general los promedios de cada capa por cada día son muy similares (a excepción del último caso ya mencionado), y todos bordean los 2.0 mPa.

En la figura 35 se muestran los diagramas de caja de las concentraciones de O<sub>3</sub> de las capas determinadas según el gradiente de concentración de O<sub>3</sub>. La mayor dispersión de datos se observa en la capa de la tropósfera libre el día 27 de marzo.



**Figura 35.** Diagrama de caja de O<sub>3</sub>, sondeos de la campaña otoño 2015 para los rangos según gradiente de concentración Talagante.

El comportamiento de los promedios de la capa superficial y la capa residual son similares y tienden a un aumento progresivo. Los promedios en la tropósfera libre también tienden a aumentar en los días, sin embargo la concentración es menor al compararse con las capas anteriores. El día 27 de marzo fue el que presentó los mayores promedios en todos los casos.

En la tabla 9 se muestran los promedios de cada rango por día de lanzamiento, en partes por billón (ppb). En general se observa que los promedios de superficie se encuentran a alrededor de los 20 ppb. Las concentraciones de O<sub>3</sub> más altas se presentaron en la capa residual en donde los valores bordearon los 25 ppb. Las menores concentraciones se presentaron en la tropósfera libre (a excepción del día 05 de septiembre en donde el promedio de la capa alcanzó los 33 ppb) dando valores cercanos a los 15 ppb.



**Tabla 9.** Promedio de la concentración de O<sub>3</sub> según rangos seleccionados Talagante.

	Promedio Concentración de O <sub>3</sub> [ppb]					
	03-09	05-09	23-03	24-03	26-03	27-03
Superficie	16.7±9.2	23.4±0.8	18.2±0.4	18.5±4.3	22.8±4.3	26.0±2.7
Capa Residual	24.4±6.5	22.8±1.5	23.3±2.6	25.0±2.8	21.8±2.6	29.5±3.3
Tropósfera Libre	17.7±3.1	32.6±13.5	12.0±2.7	15.5±2.5	14.0±3.0	20.5±5.0

Finalmente se seleccionó el promedio de la capa “Tropósfera Libre” como línea base de la columna O<sub>3</sub>, y de forma adicional se realizará una comparación entre la línea base de O<sub>3</sub> superficial con los promedios de la capa “Superficie”. Dado que el día 05 de septiembre en la tropósfera alta se obtuvo un promedio muy alejado de los demás días, se optó por eliminar ese dato al momento de obtener la línea base.

### 3.5.2 Marchigüe

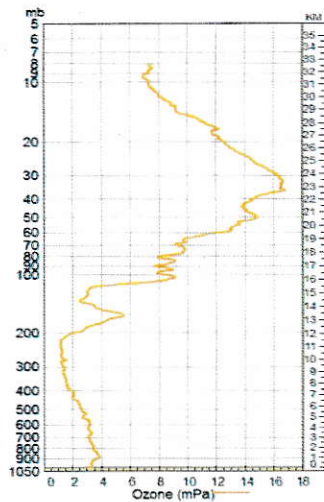
Los resultados obtenidos para los límites de la tropósfera libre y los niveles de las capas según el gradiente de concentración de O<sub>3</sub> en cada sondeo, se muestran en la tabla 10. En la figura 36 y la figura 37 se exponen las gráficas para la determinación del rango del sondeo de Marchigüe.

**Tabla 10.** Rangos seleccionados Marchigüe.

Campaña	Fecha	[O <sub>3</sub> ]
Invierno	25/07/2014	1 km – 5 km – 12 km

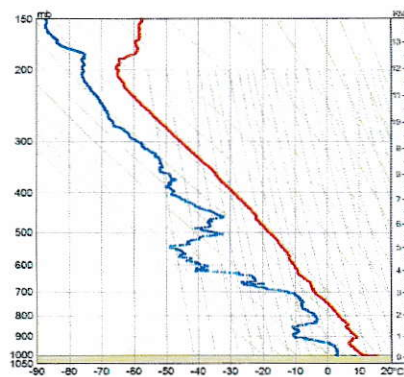
En la figura 36 se observa que el O<sub>3</sub> comienza a aumentar desde la superficie hasta aproximadamente los 1000 m en donde sufre un quiebre, desde este punto comienza a disminuir progresivamente. Alrededor de los 5 km se observan cambios en

el gradiente de concentración, y luego el perfil se mantiene relativamente constante hasta los 12 km aproximadamente.



**Figura 36.** Perfil de ozono del sondeo realizado el 25/07/2014 a las 12:00 h.

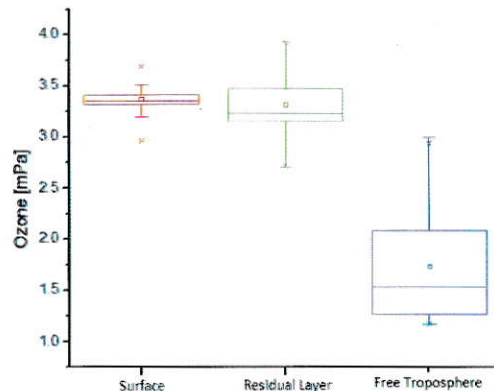
En la figura 37 se observa una inversión térmica aproximadamente a los 12.5 km. Además con el gradiente térmico se obtuvo que la altura de la tropopausa se encontraba a los 12.0 km.



**Figura 37.** Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 25/07/2014 a las 12:00 h.

### 3.5.2.1 Línea Base de Ozono

Al igual que con los datos de Talagante para estimar la línea base de  $O_3$  en Marchigüe se utilizó diagramas de caja. En la figura 38 se muestran los diagramas de caja para  $O_3$  del sondeo en Marchigüe de la campaña invierno 2014.



**Figura 38.** Diagrama de caja para  $O_3$  de los sondeos de la campaña invierno 2014 Marchigüe.

En los diagramas de caja de las concentraciones de  $O_3$  de las capas determinadas según el gradiente de concentración de  $O_3$  se puede distinguir que en la capa superficial y la capa residual el comportamiento es similar, dando promedios de 3.38 mPa y 3.32 mPa, respectivamente.

En el caso de la tropósfera libre se observan concentraciones mucho menores a las capas anteriores, dando un promedio de 1.73 mPa.

En la tabla 11 se muestran los promedios de cada rango del día de lanzamiento, en partes por billón (ppb). A diferencia del caso de Talagante en la capa más baja (superficie) se presentó la mayor concentración de  $O_3$  de 33.4 ppb, siendo esta el doble del promedio obtenido en la tropósfera libre (17.1 ppb). La capa residual presentó una concentración muy similar a la capa superficial.

**Tabla 11.** Promedio de la concentración de O<sub>3</sub> según rangos seleccionados Marchigüe.

	<b>Promedio Concentración de O<sub>3</sub> [ppb] 25-07</b>
Superficie	33.4±1.3
Capa Residual	32.8±2.8
Tropósfera Libre	17.1±5.2

Al igual que en Talagante se seleccionó el promedio de la capa "Tropósfera Libre" como línea base de la columna O<sub>3</sub>, y de forma adicional se comparará la línea base de O<sub>3</sub> superficial con los promedios de la capa "Superficie".

### **3.6 Criterios de validación de los resultados**

Para validar los resultados obtenidos en la cuantificación de la línea base de O<sub>3</sub> superficial se han propuesto los siguientes criterios:

#### **a) Tendencia de O<sub>3</sub> superficial**

En la sección 1.2.2 se presentaron diversos criterios para la selección del mejor sitio de línea base de O<sub>3</sub>, entre ellos se mencionó que para que un sitio pueda ser considerado apto al momento de cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> debe presentar una tendencia moderada y se propone que para ser considerada como línea base debe ser menor al 1% de la norma. Una tendencia mayor no puede considerarse como línea base, puesto que el incremento anual sería demasiado alto y probablemente debido a contaminación antropogénica.

En Talagante se obtuvo una tendencia de O<sub>3</sub> superficial de 0.51 ppbv/año, es decir, un incremento de 3.6% anual, con un 95% de confianza de acuerdo al análisis estadístico (figura 23). Este incremento anual representa menos del 1% de la norma.

Para Marchigüe no fue posible obtener una tendencia, puesto que se requiere de al menos 1 año de datos para calcular los promedios mensuales.

#### **b) Comparación entre línea base superficial y del perfil vertical**

La tabla 12 muestra los valores de línea base de O<sub>3</sub> cuantificados en este trabajo: la línea base calculada a partir del promedio de los máximos diarios del promedio móvil de 8 horas de concentración de O<sub>3</sub> superficial, la línea base del promedio de las medias obtenidas en los sondeos de O<sub>3</sub> en la capa que va desde la superficie a los 1000 m, y la línea base del promedio de las medias obtenidas en los sondeos de O<sub>3</sub> en la capa de la tropósfera alta (5 km a 12 km).

**Tabla 12.** Valores de Línea Base.

	<b>Talagante [ppb]</b>	<b>Marchigüe [ppb]</b>
Línea Base Superficial	27.9±0.2	22.2±0.7
Línea Base Tropósfera Baja	20.9±7.4	33.4±1.3
Línea Base Tropósfera Alta	15.9±8.1	17.1±5.2

Al comparar la línea base superficial con la obtenida a partir de la capa más baja de la atmósfera se obtiene una diferencia de un 25% en Talagante y de un 34% en Marchigüe. Es importante recordar que los lanzamientos en Talagante fueron realizados en dos estaciones del año y la de Marchigüe solo en una, por lo tanto estas diferencias relativamente altas se explican ya que la línea base superficial de O<sub>3</sub> considera datos de 5 años completos.

En general las concentraciones de O<sub>3</sub> bajo la capa de mezcla tienden a ser más altos que en la superficie [Jaffe y col., 2003] como se observa en el caso de Marchigüe, sin embargo en Talagante se obtuvo un valor de línea base superficial mayor al de la

capa "superficie" de los perfiles verticales, lo cual podría ser debido a las condiciones atmosféricas en los días en que se realizaron los sondeos (paso de sistemas frontales en ambas campañas). La línea base de la tropósfera alta fue menor que las de las capas más bajas en ambos sitios.

## IV. DISCUSION

### 4.1 Mediciones Superficiales

Las concentraciones de  $O_3$  medidas en Talagante entre los años 2010 – 2014 exhiben un patrón estacional con máximos en noviembre y mínimos en junio. Esta variación típica de  $O_3$  coincide con los cambios estacionales de la intensidad del sol, pues la producción de  $O_3$  no estratosférico se forma en presencia de radiación solar, es por esto que el  $O_3$  superficial se considera un contaminante fotoquímico.

En Marchigüe se registraron valores más altos en el mes de febrero que en julio. Sin embargo no fue posible realizar un análisis más exhaustivo por la corta duración de la serie de tiempo (2 meses).

El  $NO_2$  en Talagante también muestra un patrón estacional marcado, que presenta máximos en junio y mínimos en enero. En tanto en Marchigüe se observaron mayores concentraciones de  $NO_x$  en el mes de julio (comparándolo con el mes de febrero).

La diferencia entre las variaciones mensuales de  $O_3$  y  $NO_x$  es debida a la naturaleza química de estos contaminantes ( $NO$  de origen primario,  $O_3$  de origen secundario y  $NO_2$  de origen mixto, es decir, tanto primario como secundario), además también influye la altura de la capa de mezcla que en la zona central de Chile alcanza en promedio los 400 m durante otoño-invierno [Perez y Reyes, 2002; Undurraga, 2010] y los 700 m durante primavera-verano [Undurraga, 2010]. Dado que la capa de mezcla se encuentra a una altura más baja durante los meses de invierno los  $NO_x$  se concentran en mayor medida.

Las variaciones diurnas y nocturnas de  $O_3$  superficial son útiles para comprender sus procesos de formación y destrucción. Como se ve en la figura 21 y la figura 29, el

aumento de  $O_3$  superficial que se observa durante el día se debe a la fotooxidación de sus gases precursores, mientras que el descenso nocturno se debe a su deposición seca y a su titulación en presencia de  $NO$ .

Durante la noche una capa de inversión térmica inhibe la mezcla vertical, por lo tanto las concentraciones de  $NO_x$  permanecerán relativamente más altas que el  $O_3$ . Temprano en la mañana comienzan a aumentar las concentraciones de  $NO_x$ , posiblemente debido a emisiones del tráfico vehicular.

Más tarde, se rompe la capa de inversión, que favorece la dilución de los contaminantes primarios y la mezcla del  $O_3$  que se encontraba confinado sobre la capa de inversión (capa residual), por lo tanto  $NO_x$  disminuye, mientras que aumenta el  $O_3$ . Por la noche se forma la capa de inversión nuevamente y la destrucción de  $O_3$  por  $NO$  comienza.

Es importante mencionar que en las zonas en estudio, si bien no se encuentran totalmente aisladas de fuentes antropogénicas, los niveles promedio diarios de  $O_3$  son bajos y con máximos diarios no tan pronunciados, debido a que las estaciones están situadas viento arriba de centros urbanos.

La hipótesis de este trabajo propone que los rangos de concentración de la línea base de  $O_3$  para los valles centrales es de 10 – 25 ppbv en invierno y 30 – 45 ppbv en verano. Para Talagante esta hipótesis se prueba dando valores de línea base de  $O_3$  de  $32.9 \pm 0.4$  ppbv en verano y  $20.2 \pm 0.4$  ppbv en invierno, por lo tanto Talagante podría considerarse como sitio de línea base de  $O_3$ .

La línea base de  $O_3$  promedio de este sitio fue de  $27.9 \pm 0.2$  ppbv, lo cual deja un margen de 33ppbv para que los niveles de  $O_3$  se mantengan bajo la norma.





Sin embargo para Marchigüe los resultados fueron menores a los esperados:  $23.6 \pm 1.2$  en verano y  $21.0 \pm 0.7$  en invierno, y la línea base de  $O_3$  promedio de este sitio fue de  $22.2 \pm 0.7$  ppbv, dejando un margen de casi 39 ppbv para mantenerse bajo la norma, lo cual se debe a su cercanía a la costa.

Aunque Marchigüe arrojó una hipótesis nula los valores de concentración de menor magnitud y el hecho de que sea una localidad rural casi totalmente aislada de contaminación antropogénica, permiten considerar ésta localidad como un sitio adecuado para cuantificar la línea base de  $O_3$ . En casos como éste sería recomendable disponer de estaciones de monitoreo en algunos sitios, de este modo se mantendría un registro histórico para ir evaluando la evolución de los niveles basales.

El análisis de datos de  $O_3$  en Talagante también dio como resultado una tendencia al aumento de  $0.51$  ppbv/año, valor que se encuentra dentro del rango aceptado según registros internacionales. Este resultado muestra la importancia que tiene la observación continua de este componente, pues se requiere de años de datos para poder estimar una tendencia.

Al comparar por ejemplo con datos de estaciones de monitoreo tales como Las Condes, Parque O'Higgins, Cerrillos y Pudahuel (tabla 13), que cuentan con datos de  $O_3$  superficial desde el año 1997, se observa que en estos casos la tendencia va decreciendo (tendencia negativa).

Esto ocurre por la implementación del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA) en la región Metropolitana el año 1996, pues Santiago se había declarado zona saturada para  $O_3$  y otros contaminantes.

Actualmente la línea base de O<sub>3</sub> superficial corresponde al 46% de la norma chilena de O<sub>3</sub> (61 ppbv), una proyección a 10 años arroja que la línea base será el 54% de la norma, por tanto es posible entonces que con el pasar de los años Talagante, una localidad actualmente considerada como sub urbana, pueda incrementar su línea base de O<sub>3</sub> y su tendencia a niveles que ya no puedan ser considerados como tal.

**Tabla 13.** Tendencias en la concentración de O<sub>3</sub> de algunas estaciones de Santiago (período 1997-2014).

Las Condes	Parque O'Higgins	Cerrillos	Pudahuel
-0.29 ppbv/año	-0.22 ppbv/año	-0.12 ppbv/año	-0.17 ppbv/año

#### 4.2 Perfiles Verticales de Ozono

Los perfiles verticales de O<sub>3</sub> exhibieron diferentes comportamientos, pero en general se observó un incremento agudo inmediatamente después de la capa límite planetaria y otro incremento cerca del límite de la tropopausa. En la mayoría de los casos (como en el perfil de la figura 33) se observó un reservorio de O<sub>3</sub> entre los 1000 m y 5000 m aproximadamente. Esta capa residual presentó los más altos valores de concentración de O<sub>3</sub> en la mayor parte de los sondeos (tabla 9 y tabla 11), lo cual podría ser debido a la presencia de la capa residual por sobre la capa de mezcla. Puesto que los lanzamientos de las sondas fueron realizadas durante el paso de sistemas frontales es posible de que a las 12:00 h la capa residual aún no estuviera desarrollada.

A pesar de haberse realizado los lanzamientos de las sondas de O<sub>3</sub> en el mismo sitio y a la misma hora, dos de los perfiles verticales exhibieron comportamientos

diferentes a los otros 4 días en Talagante, presentando niveles de concentración de O<sub>3</sub> mucho más altos.

Por ejemplo, en la figura 35 se observa que los datos del perfil vertical del día 27 de marzo de 2015 son mayores a los registrados en los otros días. Esto se debe a que en los días previos hubo altas precipitaciones por el paso de un núcleo frío en altura. Los días con humedad relativa alta permanecen con cielos nublados o condiciones brumosas, lo cual trae como consecuencia bajas temperaturas y menor radiación solar, por lo tanto es esperable una disminución en las concentraciones de O<sub>3</sub>.

Luego, una vez que pasó la baja segregada, se observa un aumento en los niveles de O<sub>3</sub> debido al incremento de la actividad fotoquímica, lo cual nos permite ver la recuperación de la formación de O<sub>3</sub> in situ. En la figura 35, el día 24 de marzo se observa un pequeño aumento en las concentraciones superficiales, el que podría ser asociado a posibles intrusiones estratosféricas producto del paso del núcleo frío.

Algo similar ocurrió entre los días 03 y 05 de septiembre de 2014 (figura 34). El día 03 de septiembre hubo altas precipitaciones debido al paso de un sistema frontal. El día 05 de septiembre no hubo mayores precipitaciones, pero el cielo en la zona de lanzamiento se encontraba aún cubierto de nubosidad. Por lo que se tiende a asociar que las concentraciones del 03 de septiembre fueron menores a las registradas el 05 de septiembre, por el lavado de la atmosfera con las lluvias previas.

Para determinar la línea base de la columna de O<sub>3</sub> se seleccionó la capa tropósfera libre (5 km a 12 km) cuyo promedio resultó ser el más representativo de lo que ocurre en el perfil vertical. Las concentraciones de línea base estimadas en la tropósfera libre fueron inferiores a las encontradas en superficie (15.9±8.1 ppb para

Talagante y  $17.1 \pm 5.2$  ppb para Marchigüe), lo cual se debe a que en superficie hay mayores concentraciones de precursores.

No se escogió la capa residual pues ésta incluye al  $O_3$  acumulado entre los 1000 m y 5000 m, lo cual aumentaría la concentración de la línea base. Además, el  $O_3$  confinado no siempre está presente en la columna, todo depende del horario en que se realizara el lanzamiento de la sonda y de que tan desarrollada este la capa residual y la capa de mezcla.

También es posible que se esté enmascarando una supuesta intrusión estratosférica, puesto que este tipo de eventos pueden producir concentraciones muy altas de  $O_3$  en la tropósfera media [Davies & Schuepbach, 1994].

#### **4.3 Recomendaciones**

En Chile existen pocos lugares que puedan ser considerados como sitios de línea base de  $O_3$  superficial, por tanto es recomendable preservarlos, ya que entregan información valiosa respecto a los niveles naturales de este gas.

Además, es de suma importancia llevar un registro de la línea base de  $O_3$  superficial, pues permite mantener un registro de su evolución en el tiempo, lo cual es necesario al momento de dictar y revisar las normas ambientales.

## V. CONCLUSIONES

- En Talagante el incremento del O<sub>3</sub> superficial es de 0.51 ppbv/año, por tanto Talagante corresponde a un sitio adecuado para cuantificar la línea base de O<sub>3</sub> superficial.
- La línea base de O<sub>3</sub> superficial para Talagante se estima en 27.9±0.2 ppbv y varía estacionalmente, con un máximo de 32.9±0.4 ppbv en verano y un mínimo de 20.2±0.4 ppbv en invierno, valores que se encuentran dentro de los rangos propuestos en la hipótesis de este trabajo. Por tanto, actualmente Talagante puede considerarse como un sitio de línea base de O<sub>3</sub>.
- La línea base de O<sub>3</sub> superficial para Marchigüe se estima en 22.2±0.7 ppbv, valores que se encuentran por debajo del rango propuesto en la hipótesis, pero por su ubicación y aislamiento de contaminación antropogénica Marchigüe puede ser considerado como un sitio adecuado para cuantificar la línea base de O<sub>3</sub>.
- De acuerdo al análisis de la concentración de O<sub>3</sub> en la tropósfera libre (entre 5 y 12 km de altura) se estimó la línea base de O<sub>3</sub> en 15.9±8.1 ppb para Talagante y en 17.1±5.2 ppb para Marchigüe.

## VI. BIBLIOGRAFIA

- **Altshuller, A. P. & Bufalini, J. J.** 1971. Photochemical aspects of air pollution: a review. *Environ. Sci. Technol.* 5(1): 39-64.
- **Altshuller, A. P. & Lefohn, A. S.** 1996. Background ozone in the planetary boundary layer over the United States. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 46(2): 134-141.
- **Atkinson, Roger.** 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* 34(12-14): 2063-2101.
- **Bethan, S., Vaughan, G. & Reid, S. J.** 1996. A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 122(532): 929-944.
- **Biblioteca del Congreso Nacional.** 2015. [En línea] Reportes estadísticos comunales Marchigüe. <http://reportescomunales.bcn.cl>.
- **Biblioteca del Congreso Nacional.** 2015. [En línea] Reportes estadísticos comunales Talagante. <<http://reportescomunales.bcn.cl>
- **Chapman F. R. S., S.** 1930. XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7.* 10(64): 369-383.
- **Chile. Ministerio Secretaria General de la Presidencia.** 2003. Decreto N° 112 Establece norma primaria de calidad de aire para ozono (O<sub>3</sub>). 06 marzo 2003.
- **Crutzen, Paul J.** 1970. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. R. Met. Soc.* 96(408): 320-325.
- **Crutzen, Paul J.** 1971. Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere. *J. Geophys. Res.* 76(30): 7311-7327.
- **Crutzen, Paul J.** 1974. Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air. *Tellus* 26(1-2): 47-57.
- **Crutzen, Paul J.** 1979. The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 7(1): 443-472.

- **Dameris, M.** 2014. Tropopause. En: North, G. R., Pyle, J. A. & Zhang, F (Eds.). Encyclopedia of atmospheric sciences, volumes 1-6. Segunda edición. Academic Press. 269-272p.
- **Danielsen, E. F. & Mohnen, V. A.** 1977. Project dustorm report: ozone transport, in situ measurements, and meteorological analyses of tropopause folding. *J. Geophys. Res.* 82(37): 5867-5877.
- **Davies, T. D. & Schuepbach, E.** 1994. Episodes of high ozone concentrations at the earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmos. Environ.* 28(1): 53-68.
- **Davidson, Arthur.** 1993. Update on Ozone Trends in California's South Coast Air Basin. *Air & Waste.* 43(2): 226-240.
- **Diáz Fuentes, Daniela.** 2007. Agroindustria para el fomento productivo y cultural en Talagante. Memoria para optar al título de arquitecto. Santiago, Chile. U. de Chile, Fac. de Arquitectura y Urbanismo, Escuela de Arquitectura. 114p.
- **Duc, H., Azzi, M., Wahid, H. & Ha, Q. P.** 2013. Background ozone level in the Sydney basin: assessment and trend analysis. *Int. J. Climatol.* 33(10): 2298-2308.
- **Environmental Protection Agency.** 1996. National ambient air quality standards for ozone: proposed decision. Reporte N° 40 CFR, parte 50. 29 noviembre 1996.
- **Environmental Protection Agency (EPA).** 2006. Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants. United States. v 1. 820p.
- **Figueruelo, J. & Dávila, M.** 2004. Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. Reverté. Barcelona, España. 619p.
- **Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N.** 1993. Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation: scientific and regulatory implications. *Air & Waste* 43(8): 1091-1100.
- **Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N.** 1997. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science.* 276(5315): 1045-1052.
- **Fiore, A. M., Jacob, D. J., Bey, I., Yantosca, R. M., Field, B. D. & Wilkinson,**

- J.G.** 2002. Background ozone over the United States in summer: Origin, trend, and contribution to pollution episodes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107(D15): ACH 11-1 – ACH 11-25.
- **Fiore, A. M., Jacob, D. J., Liu, H., Yantosca, R. M., Fairlie, T. D. & Li, Q.** 2003. Variability in surface ozone background over the United States: implications for air quality policy. *J. Geophys. Res.* 108(D24): 4787-4799.
  - **Harris, Tanner B.** 2010. Nitrogen dioxide in the urban forest: exposure and uptake. Master of science, plant and soil science. Tesis Magister en Ciencias. Amherst, Massachusetts, Estados Unidos. University of Massachusetts – Amherst. 82p.
  - **Hill, A. Clyde.** 1971. Vegetation: a sink atmospheric pollutants. *Air & Waste.* 21(6): 341-346.
  - **Holton, James R.** 2004. An introduction to dynamic meteorology, volumen 1. Academic Press. Estados Unidos. 535p.
  - **Instituto Nacional de Estadísticas.** 2015. [En línea] Anuario parque de vehículos en circulación 2014. [http://www.ine.cl/canales/chile\\_estadistico](http://www.ine.cl/canales/chile_estadistico)
  - **Jacob, Daniel J.** 1999. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton University Press. Princeton, New Jersey. 267p.
  - **Jaffe, D., Price, H., Parrish, D., Goldstein, A. & Harris, J.** 2003. Increasing Background Ozone during Spring on the West Coast of North America. *J. Geophys. Res. Lett.* 30(12): 1613-1616.
  - **Jaffe, Dan & Ray, John.** 2007. Increase in surface ozone at rural sites in the western US. *Atmos. Environ.* 41(26): 5452-5463.
  - **Lakkis, S. G., Yuchechen, A. E. & Canziani, P. O.** 2006. Estudios de las observaciones de tropopausa sobre el cono sur de sudamérica mediante GPS a bordo de los satelites SAC-C y CHAMP. *Meteo. Log.* 31(1 y 2): 85-97.
  - **Langford, A. O., Senff, C. J., Banta, R. M., Hardesty, R. M., Alvarez II, R. J., Sandberg, S. P. & Darby, L. S.** 2009. Regional and local background ozone in Houston during Texas Quality Study 2006. *J. Geophys. Res.* 114(D7): D00F12 doi:10.1029/2008JD011687.



- **Lavado S., Ariela Leslia.** 2012. Las Condes como punto focal de la contaminación estival por ozono en la ciudad de Santiago. Tesis Magister en Gestión y Planificación Ambiental. Santiago, Chile. Universidad de Chile. 104p.
- **Logan, Jennifer A.** 1985. Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.* 90(D6): 10463-10482.
- **Logan, Jennifer A.** 1999. An analysis of ozonesonde data for the troposphere: recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.* 104(D13): 16115-16149.
- **Ludwig, F. L.** 1990. Selection of representative air quality monitoring sites for the San Joaquin valley air quality study. California Air Resources Board. 76p.
- **Luebert, F. & Pliscoff, P.** 2006. Sinopsis bioclimática y vegetacional de Chile. Editorial Universitaria. Santiago, Chile. 316p.
- **McDonald-Buller, E. C., Allen, D. T., Brown, N., Jacob, D. J., Jaffe, D., Kolb, C. E., Lefohn, A. S., Oltmans, S., Parrish, D. D., Yarwood, G. & Zhang, L.** 2011. Establishing Policy Relevant Background (PRB) Ozone Concentrations in the United States. *Enviro. Sci. & Tech.* 45(22): 9484-9497.
- **Ministerio de Vivienda y Urbanismo.** 2011. Plan maestro de regeneración urbana Marchigüe. Santiago, Chile. 18p.
- **Perez, P. & Reyes, J.** 2002. Prediction of maximum of 24-h average of PM10 concentrations 30h in advance in Santiago, Chile. *Atmos. Environ.* 36: 4555-4561.
- **Pliscoff, P. & Luebert, F.** 2006. Ecosistemas terrestres. *En:* Saball, P., Arroyo, M.T.K., Castilla, J.C., Estades, C., Ladrón de Guevara, J.M., Larraín, S., Moreno, C., Rivas, F., Rovira, J., Sánchez, A. y Sierralta, L. (Eds.). Biodiversidad de Chile: patrimonio y desafíos. Comisión Nacional del Medioambiente. Santiago, Chile. 78-91p.
- **Reichler, T., Dameris, M. & Sausen, R.** 2003. Determining the tropopause height from gridded data. *J. Geophys. Res. Lett.* 30(20): 2042-2046.

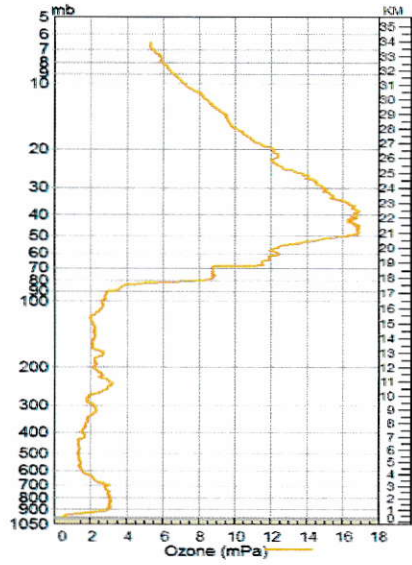
- **Rubio, M. A., Oyola, P., Gramsch, E., Pizarro, J. & Villena, G.** 2004. Ozone and peroxyacetylnitrate in downtown Santiago, Chile. *Atmos. Environ.* 38(29): 4931-4939.
- **Rutllant, J. & Garreaud, R.** 1995. Meteorological air pollution potencial for Santiago, Chile: towards an objective episode forecasting. *Environ. Mon. and Asses.* 34(3): 223-244.
- **Sbarato, D., Sbarato, V. & Ortega, J. E.** 2007. Predicción y evaluación de impactos ambientales sobre la atmósfera. Centro de Investigación en Salud Ambiental, Escuela de Salud Pública, Facultad de Ciencias Médicas, Universidad Nacional de Córdoba. Argentina. 154p.
- **Seguel, R. J., Mancilla, C. A., Rondanelli, R., Leiva, M. A. & Morales, R. G. E.** 2013. Ozone Distribution in the Lower Troposphere Over Complex Terrain in Central Chile. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118(7): 2966–2980.
- **Seguel, R. J., Morales, R. G. E. & Leiva, M.** 2012. Ozone Weekend Effect in Santiago, Chile. *Environ. Pollut.* 162(1): 72-79.
- **Simmonds, P. G., Derwent, R. G., Manning, A. L. & Spain, G.** 2004. Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003. *Atmos. Environ.* 38(28): 4769-4778.
- **Sistema de Información Nacional de Calidad de Aire.** 2015. [En línea] Región Metropolitana de Santiago, Estación Talagante. <<http://sinca.mma.gob.cl>>.
- **Stock, Z. S., Russo, M. R. & Pyle, J. A.** 2014. Representing ozone extremes in European megacities: the importance of resolution in a global chemistry climate model. *Atmos. Chem. Phys.* 14(8): 3899-3912.
- **The Royal Society.** 2008. Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications. Science Policy, Report 15/08. Londres. 132p.
- **Toro, R., Seguel, R.J., Morales, R.G.E. & Leiva, M.A.** 2014. Ozone, nitrogen oxides, and volatile organic compounds in a central zone of Chile. *Air Qual. Atmos. Health.* 1-13. doi 10.1007/s11869-014-0306-3.
- **Turner, N. C., Waggoner, P. E. & Rich, S.** 1974. Removal of ozone from the

atmosphere by soil and vegetation. *Nature*. 250(1): 486-489.

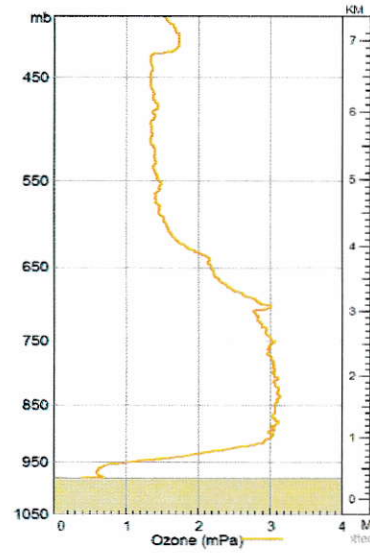
- **Ulriksen, P.** 1993. Factores meteorológicos de la contaminación atmosférica de Santiago. *En*: Sandoval, H., Préndez, M. & Ulriksen, P. (Eds.). Contaminación atmosférica de Santiago, estado actual y soluciones. Comisión Especial de Descontaminación de la región Metropolitana. Santiago, Chile. 429p.
- **Undurraga P., Angella Antonella.** 2010. Desarrollo de capa de mezcla en Santiago: análisis observacional y comparación con modelo de mesoescala. Tesis Magister en Meteorología y Climatología. Santiago, Chile. Universidad de Chile. 89p.
- **Vingarzan, Roxanne.** 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.* 38(21): 3431-3442.
- **Weaver, A., Solomon, S., Sanders, R. W., Arpag, K. & Miller, H. L.** 1996. Atmospheric NO<sub>3</sub> 5. Off-axis measurements at sunrise: estimates of tropospheric NO<sub>3</sub> at 40°N. *J. Geophys. Res.* 101(D13): 18605-18612.
- **World Meteorological Organization (WMO).** 1957. Meteorology A Three-Dimensional Science: Second Session of the Commission for Aerology. *WMO Bulletin* IV(4), WMO, Geneva. 134–138.
- **World Meteorological Organization (WMO).** 1986. Atmospheric ozone 1985 assesment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change. *WMO Global ozone research and monitoring project report* 16. 555p.
- **Zhang, Y. H., Su, H., Zhong, L. J., Cheng, Y. F., Zeng, L. M., Wang, X. S., Xiang, Y. R., Wang, J. L., Gao, D. F., Shao, M., Fan, S. J. & Liu, S. C.** 2008. Reginal ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign. *Atmos. Environ.* 42(25): 6203-6218.
- **Zhao, H., Wang, S., Wang, W., Liu, R. & Zhou, B.** 2015. Investigation of ground-level ozone and high-pollution episodes in a megacity of eastern China. *PLoS ONE*. 10(6): e0131878. doi:10.1371/ journal.pone.0131878.

## VII. ANEXOS

### A. Perfiles verticales de ozono y temperatura de Talagante



A-1



A-2

Figura A1. Perfil de ozono del sondeo realizado el 03/09/2014 a las 12:00 h.  
Figura A-2. Ampliación.

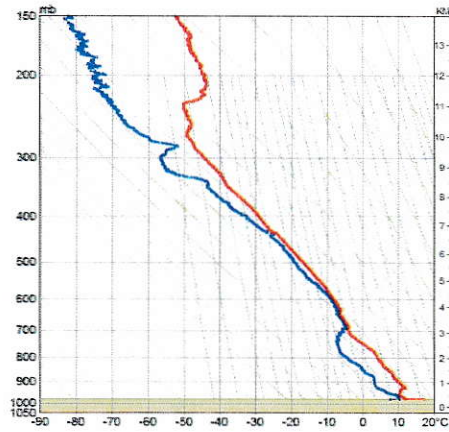
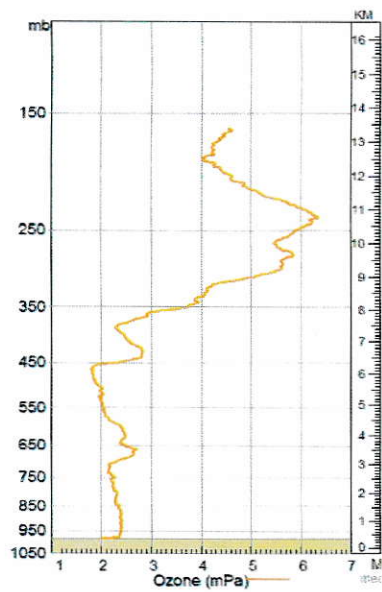
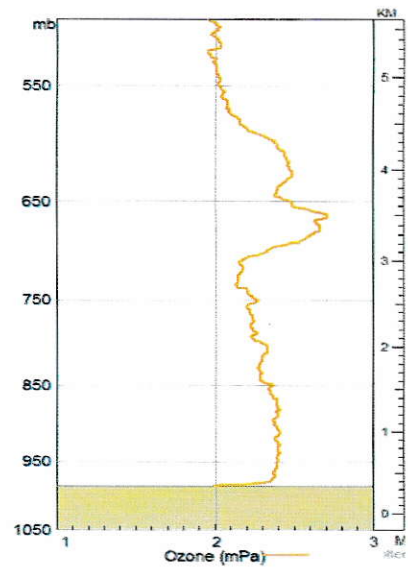


Figura A-3. Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 03/09/2014 a las 12:00 h.

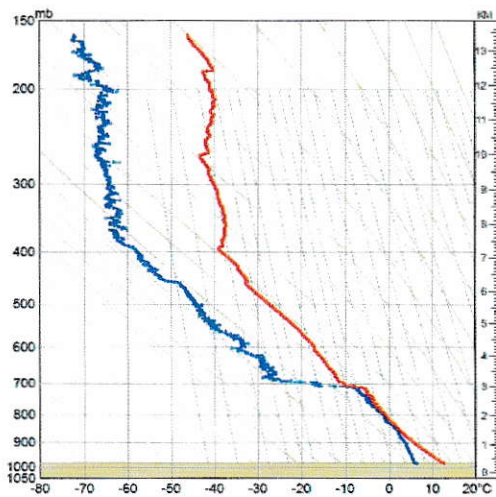


**A-4**

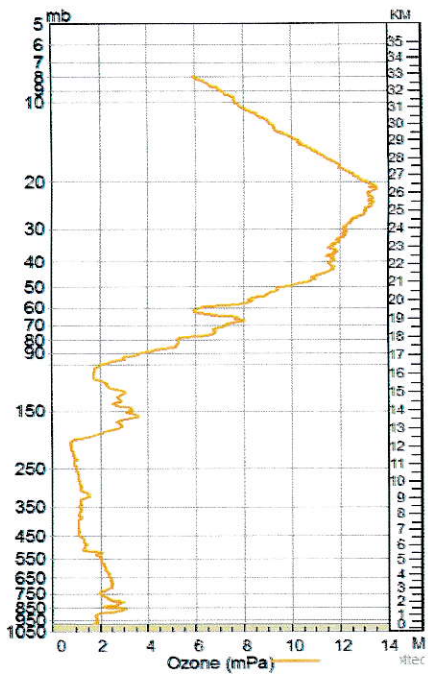


**A-5**

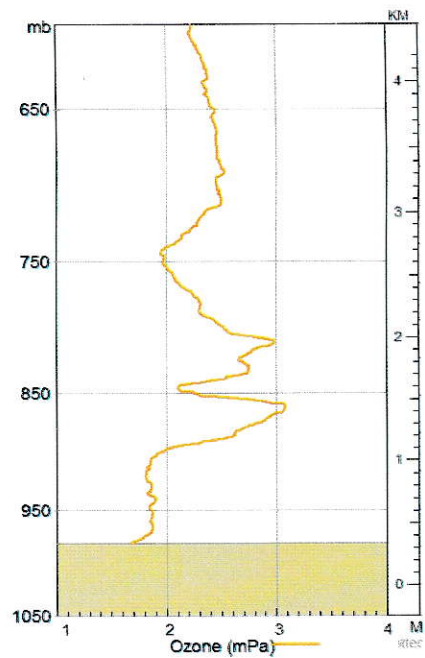
**Figura A-4.** Perfil de ozono del sondeo realizado el 05/09/2014 a las 12:00 h.  
**Figura A-5.** Ampliación.



**Figura A-6.** Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 05/09/2014 a las 12:00 h.



A-7



A-8

Figura A-7. Perfil de ozono del sondeo realizado el 23/03/2015 a las 12:00 h.

Figura A- 8. Ampliación.

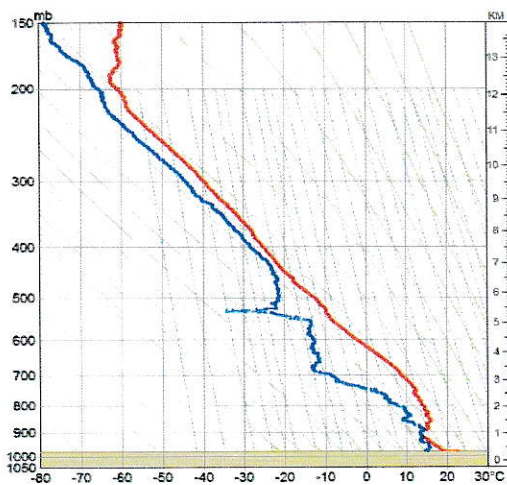
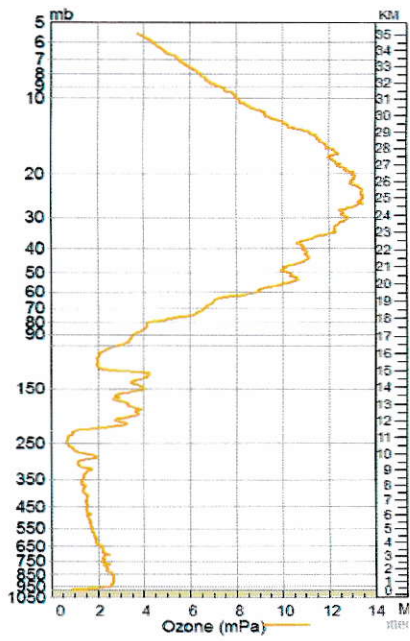
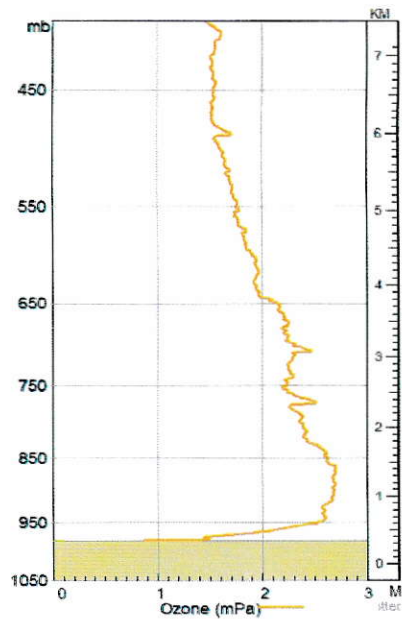


Figura A-9. Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 23/03/2015 a las 12:00 h.



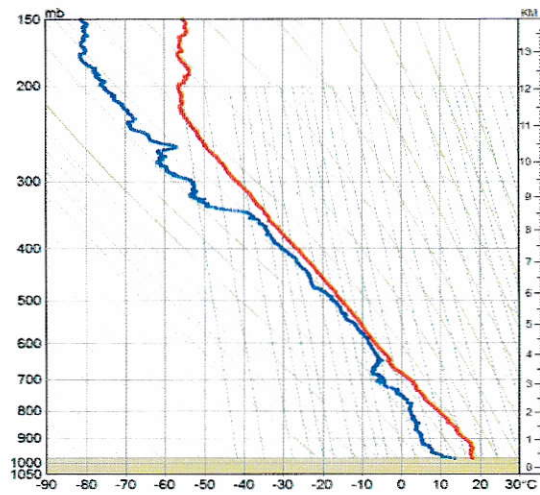
**A-10**



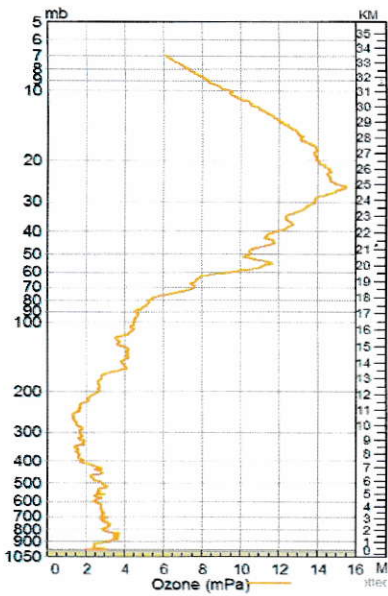
**A-11**

**Figura A-10.** Perfil de ozono del sondeo realizado el 26/03/2015 a las 12:00 h.

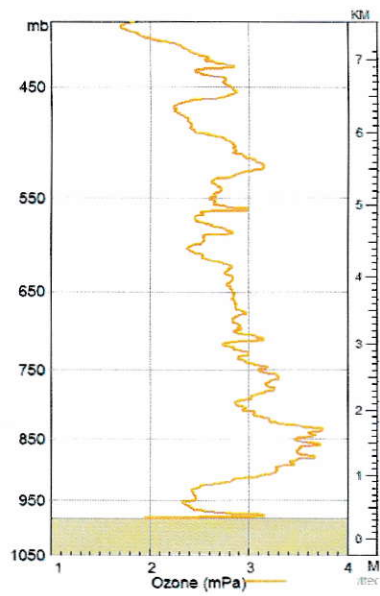
**Figura A-11.** Ampliación.



**Figura A-12.** Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 26/03/2015 a las 12:00 h.



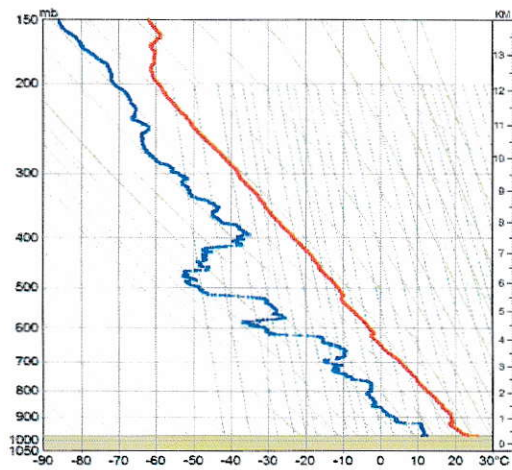
**A-13**



**A-14**

**Figura A-13.** Perfil de ozono del sondeo realizado el 27/03/2015 a las 12:00 h.

**Figura A-14.** Ampliación.



**Figura A-15.** Perfil de temperatura (rojo) y temperatura del punto de rocío (azul) del sondeo realizado el 27/03/2015 a las 12:00 h.



## B. Principios operacionales de los equipos

### a. Analizador Fotométrico UV O<sub>3</sub>

El analizador fotométrico UV opera sobre el principio de que las moléculas de O<sub>3</sub> absorben luz UV a una longitud de onda de 254 nm. El grado en que la luz UV es absorbida está directamente relacionado con la concentración de O<sub>3</sub> como se describe en la Ley de Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad //ec. B1//$$

Dónde:

K = coeficiente de absorción molecular = 308 cm<sup>-1</sup> (a 0°C y 1 atm).

L = longitud de la celda = 38 cm.

C = concentración de O<sub>3</sub> en partes por millón (ppm).

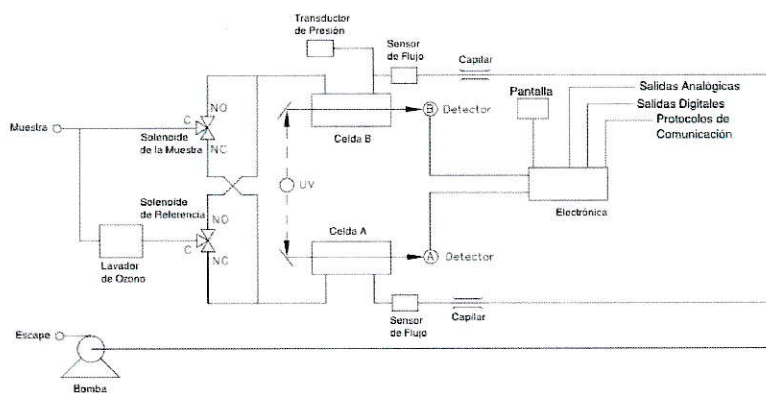
I = intensidad de la luz UV de la muestra con O<sub>3</sub> (gas de muestra).

I<sub>0</sub> = intensidad de la luz UV de la muestra sin O<sub>3</sub> (gas de referencia).

La muestra se introduce en el equipo a través de una manguera y se divide en dos partes (Figura B-1). Una corriente de gas fluye a través de un lavador de O<sub>3</sub> para convertirse en el gas de referencia (I<sub>0</sub>). El gas de referencia fluye a la válvula de solenoide de referencia. El gas de muestra (I) fluye directamente a la válvula de solenoide de la muestra. Las válvulas de solenoide alternan los flujos del gas de referencia y el gas de muestra entre las celdas A y B cada 10 segundos. Cuando la celda A contiene gas de referencia, la celda B contiene gas de muestra y viceversa.

La intensidad de luz UV de cada celda se mide por los detectores A y B. Cuando las válvulas de solenoide invierten los flujos de gas de referencia y de muestra a las celdas opuestas, las intensidades de luz son ignoradas durante varios segundos para

permitir que las celdas sean volcadas. El modelo 49i calcula la concentración de O<sub>3</sub> en cada celda y da salida a la concentración media en la pantalla del panel frontal, en las salidas analógicas, y también permite que los datos estén disponibles para conexión en serie o ethernet.



**Figura B-1.** Esquema del equipo Analizador Fotométrico UV O<sub>3</sub> modelo 49i Thermo Scientific.

**b. Analizador de Quimioluminiscencia NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>**

El analizador de quimioluminiscencia opera sobre el principio de que el NO y el O<sub>3</sub> reaccionan para producir una luminiscencia característica con una intensidad linealmente proporcional a la concentración de NO, que resultan de la emisión de luz infrarroja cuando las moléculas de NO<sub>2</sub> electrónicamente excitadas decaen a un menor estado energético (rx. B1).



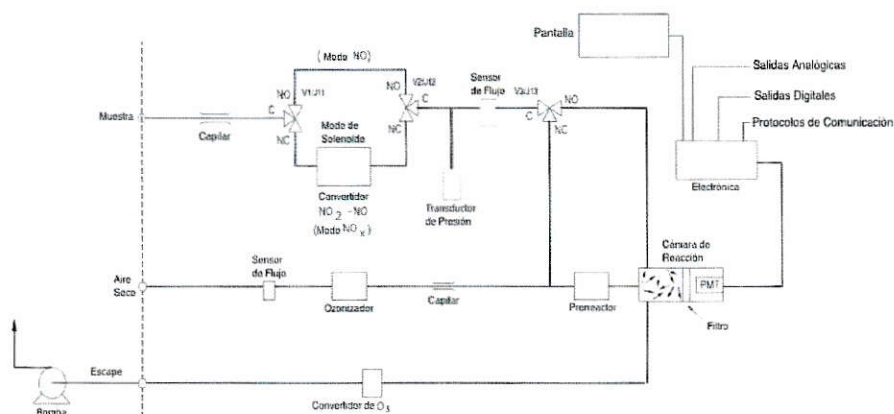
El NO<sub>2</sub> primero debe transformarse en NO antes de que pueda ser medido utilizando la reacción quimioluminiscente. NO<sub>2</sub> se convierte en NO por un convertidor de molibdeno calentado a aproximadamente 325°C.

La muestra de aire ambiente se introduce en el equipo a través de una manguera (Figura B-2), fluyendo por un capilar y, a continuación, a la válvula de modo de

solenoides. La válvula de modo de solenoide determina si la muestra fluye a través del convertidor  $\text{NO}_2$ -a- $\text{NO}$  (modo  $\text{NO}_x$ ) o si no pasa por él (modo  $\text{NO}$ ). La muestra fluye entonces a través de la válvula de salida del convertidor hacia la válvula del prerreactor. La válvula del prerreactor dirige la muestra, ya sea a la cámara de reacción (donde se mezclará con  $\text{O}_3$  para dar una lectura de  $\text{NO}$ ) o al prerreactor (donde reaccionará con el  $\text{O}_3$  antes de la cámara de reacción dando una lectura de cero para el analizador.

El aire seco entra en el equipo mediante una manguera, pasa a través de un sensor de flujo y luego a través de un ozonizador de descarga silenciosa. El ozonizador genera el  $\text{O}_3$  necesario para la reacción quimioluminiscente. En la cámara de reacción, el  $\text{O}_3$  reacciona con el  $\text{NO}$  de la muestra para producir moléculas de  $\text{NO}_2$  excitadas. Un tubo fotomultiplicador (PMT) alojado en un refrigerador termoeléctrico detecta la luminiscencia generada durante esta reacción.

Las concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$  calculados en los modos de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$  se almacenarán en la memoria. La diferencia entre ellas se utiliza para calcular la concentración de  $\text{NO}_2$ .



**Figura B-2.** Esquema del equipo Analizador de Quimioluminiscencia  $\text{NO}$ - $\text{NO}_2$ - $\text{NO}_x$  modelo 42i Thermo Scientific.

### c. Sonda de Ozono

Para conocer la concentración de ozono a diferentes alturas en la tropósfera se utilizan ozonosondas que consisten en: un sensor de ozono, una bomba que introduce continuamente aire dentro de éste, una interface y una radiosonda.

- **Ozonosonda (sensor de ozono):** la sonda de ozono utilizada corresponde al modelo ECC – 6A de “Science Pump Corporation”, la cual va introducida en una caja de poliestireno. Para alimentar el motor de la bomba se usa una batería de activación húmeda.

- **Interface:** tarjeta electrónica que transmite los datos de intensidad de corriente y temperatura desde el sensor de ozono hacia la radiosonda.

- **Radiosonda:** la radiosonda utilizada corresponde al modelo RS92 – SGP de “Vaisala”. Incorpora sensores que miden temperatura, presión, humedad, dirección y velocidad del viento. La radiosonda se conecta a la interfase y se sujeta a la caja de poliestireno.

El sistema de ozonosondeo va colgado de un globo de neopreno marca “Totex” con una carga de gas helio tal que proporcione una velocidad de ascenso aproximada a 5 m/s. A su vez el globo va enganchado a un paracaídas con el fin de amortiguar la caída de la ozonosonda cuando el globo revienta.

La recepción de las señales UHF y GPS enviadas por la radiosonda, es mediante una antena de telemetría que está conectado a un ordenador (Figura B-3).. El software de recepción y procesamiento de datos es DigiCORA III Sounding System.

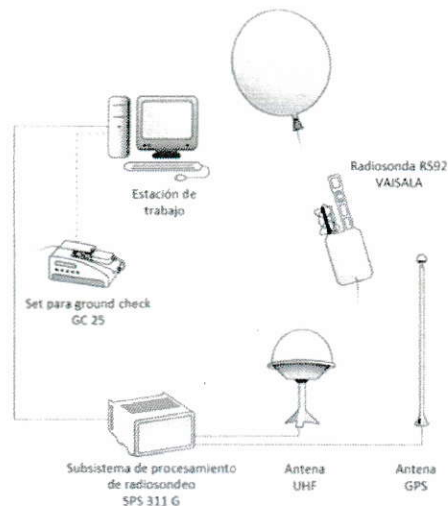


Figura B-3. Diagrama sistema de radiosondeo.

### Ozonosondas

Los sensores de la ozonosonda se basan en celdas de reacciones químicas, específicamente celdas de concentración electroquímica (ECC, por sus siglas en inglés). Consiste en dos cámaras de teflón (no reacciona con el  $O_3$ ) en las que se introducen solución de Yoduro de Potasio (KI) en diferentes concentraciones. Las celdas (anódica y catódica) se encuentran unidas por un puente de iones y en cada una hay sumergido un electrodo de platino.

Durante el vuelo de la ozonosonda el aire ambiente es muestreado (mediante la bomba) y se dirige a la celda de reacción que tiene la solución con menor concentración de KI:



Como consecuencia a rx. B2 la concentración de Yodo ( $I_2$ ) aumenta y da lugar a una reacción redox. En el cátodo ocurre la oxidación de los iones  $I^-$ :



En el ánodo ocurre la reducción del I<sub>2</sub>:



La reacción neta es:



Se observa que por cada molécula de O<sub>3</sub> se transportan 2 electrones, esto provoca una señal de corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, la cual se detecta y es entregada como un valor de presión parcial de O<sub>3</sub> en mili pascal (mPa).

### **Equipo auxiliar**

El sistema empleado en el vuelo sólo se utiliza una única vez. Esto implica que debe realizarse un control sobre cada una de sus partes con el fin de que todo funciona correctamente. Para el control de la sonda el equipo auxiliar empleado es el siguiente:

- Ozonizer/Test Unit: se emplea para comprobar que la ozonosonda funciona correctamente antes de que sea lanzada, y para medir la corriente de fondo de la misma. La unidad se compone de una fuente interna de generación de O<sub>3</sub>, de un filtro de destrucción de O<sub>3</sub> (para poder medir la corriente de fondo en ausencia de O<sub>3</sub>), de un sensor calibrador de O<sub>3</sub> (idéntico al sensor de la ozonosonda, para comparar los resultados con los parámetros generados por la ozonosonda) y, de dos microamperímetros y dos voltímetros (para medir la señal de salida de los dos sensores y el voltaje de los motores de ambas bombas).

- Ground Check Unit: se utiliza para comprobar el funcionamiento de la radiosonda y la precisión del sensor, así como para establecer la frecuencia a la cual trabajará la radiosonda.

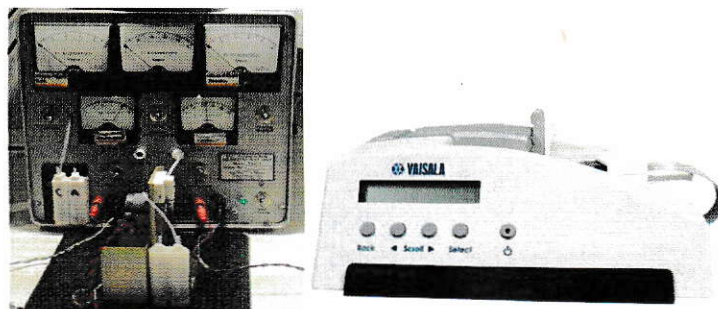


Figura B-4. Ozonizer/Test Unit (izquierda) y Ground Check Unit (derecha).

### Referencias

- **Cuevas, E., Sancho, J. M. & Redondas, A.** 1996. Investigación y programa de medidas del ozono troposférico en el observatorio de vigilancia atmosférica de Izaña (INM). Física de la Tierra. (9): 67-106.
- **Science Pump Corporation.** 1999. Operator's Manual, Model 6A ECC Ozonesonde. EE. UU. 49p.
- **Thermo Fisher Scientific.** 2007. Model 42i trace level, instruction manual chemiluminescence NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer. EE.UU. 324p.
- **Thermo Fisher Scientific.** 2008. Model 49i, instruction manual UV photometric O<sub>3</sub> analyzer. EE.UU. 314p.
- **Vaisala Oyj.** 2005. Ground check set GC25, user's guide. Finlandia. 41p.

### C. Series de tiempo y desestacionalización

Las observaciones de una variable o de un mismo fenómeno en distintos instantes de tiempo constituyen una serie temporal.

#### a. Componentes de una serie temporal

$$X_t = T_t + S_t + I_t$$

Valor observado = Tendencia + Estacionalidad + Irregularidad

Tendencia: comportamiento o movimiento suave de la serie a largo plazo.

Estacionalidad: movimientos de oscilación dentro del año.

Irregularidad: variaciones aleatorias alrededor de los componentes anteriores.

#### b. Análisis de la estacionalidad

¿Por qué es necesario? El problema de las series que presentan estacionalidad es que puede enmascarar la estructura subyacente en una serie temporal. Si interesa determinar la tendencia general de la serie para ello resulta conveniente, si fuera el caso, proceder a la desestacionalización.

Coefficientes del componente estacional: Disponemos los datos en una tabla de doble entrada con los datos clasificados por año y por mes. Calculamos las medias de las filas y las columnas. Los coeficientes estacionales son  $S_1, S_2, \dots, S_{12}$ :

$$S_1 = m_1 - M$$

$$S_2 = m_2 - M$$

...

$$S_{12} = m_{12} - M$$



**Tabla D-1:** tabla para cálculo de componente estacional.

Mes/Año	Año 1	Año 2	...	Año n	Medias	C. Estacional
Enero	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	...	X <sub>1n</sub>	m <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
Febrero	X <sub>21</sub>	X <sub>22</sub>	...	X <sub>2n</sub>	m <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>
...	...	...	...	...	...	
Diciembre	X <sub>121</sub>	X <sub>122</sub>	...	X <sub>12n</sub>	m <sub>n</sub>	S <sub>n</sub>
Medias	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	...	M <sub>n</sub>	M	

Serie desestacionalizada:

$$X_t - S_t = T_t + I_t$$

Con  $X_t$  = promedio mensual.

Para el cálculo del promedio mensual a partir de datos horarios es necesario tener en cuenta que según la legislación chilena se entiende como:

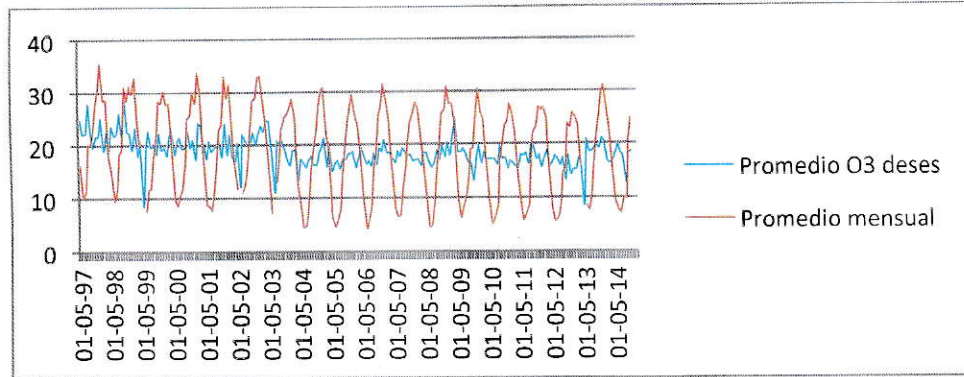
**Promedio mensual:** promedio de los valores efectivamente medidos de promedios horarios en la estación monitora, en un mes calendario.

**Mes calendario:** periodo que se inicia el día primero de un mes y culmina el día anterior al día primero del mes siguiente.

### c. Ejemplo de desestacionalización

**Tabla D-2.** Ejemplo cálculo de componente estacional para datos de ozono en Talagante.

	A	B	C	R	S	T	U
1		1997	1998	2013	2014	Medias	C. Estacional
2	Enero		35.5553246	25.8972446	30.9450158	29.5431312	10.51363151
3	Febrero		28.4245448	24.911503	26.3189939	28.5018288	9.472329069
4	Marzo		28.6048387	23.4915995	22.4560215	25.0566361	6.027136345
5	Abril		17.9553571	16.1250893	16.1062351	18.1216205	-0.907879254
6	Mayo	16.2619427	15.0147849		9.7176046	10.4365299	-8.592969854
7	Junio	9.96718358	9.57291667	8.66024198	7.77539208	6.78595779	-12.24354193
8	Julio	11.1924593	11.3396447	7.81622253	7.35612903	7.98792552	-11.0415742
9	Agosto	20.2271505	18.3790323	11.0165926	10.1193133	11.3769946	-7.652505089
10	Septiembre	20.01204	19.09375	16.7383113	9.92220389	16.2599048	-2.769594886
11	Octubre	21.9129032	31	21.9577016	20.4510349	21.2281991	2.198699387
12	Noviembre	27.6693723	28.5058722	25.2900298		24.9625547	5.933054963
13	Diciembre	30.4408602	31.1760753	29.8558871		27.7924886	8.76298891
14	Medias	19.710489	22.8851784	19.2509476	16.1167944	19.0294997	



**Figura D-1.** Ejemplo gráfico de ozono con datos reales y desestacionalizados.

### Referencias

- **Justel, Ana.** 2014. Datos temporales. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias: Madrid, España. 12p.
- **Chile. Ministerio del Medio Ambiente.** 2011. Decreto N°12 Norma Primaria de Calidad Ambiental para Material Particulado Fino Respirable MP<sub>2.5</sub>. 09 de mayo de 2011. 5p.