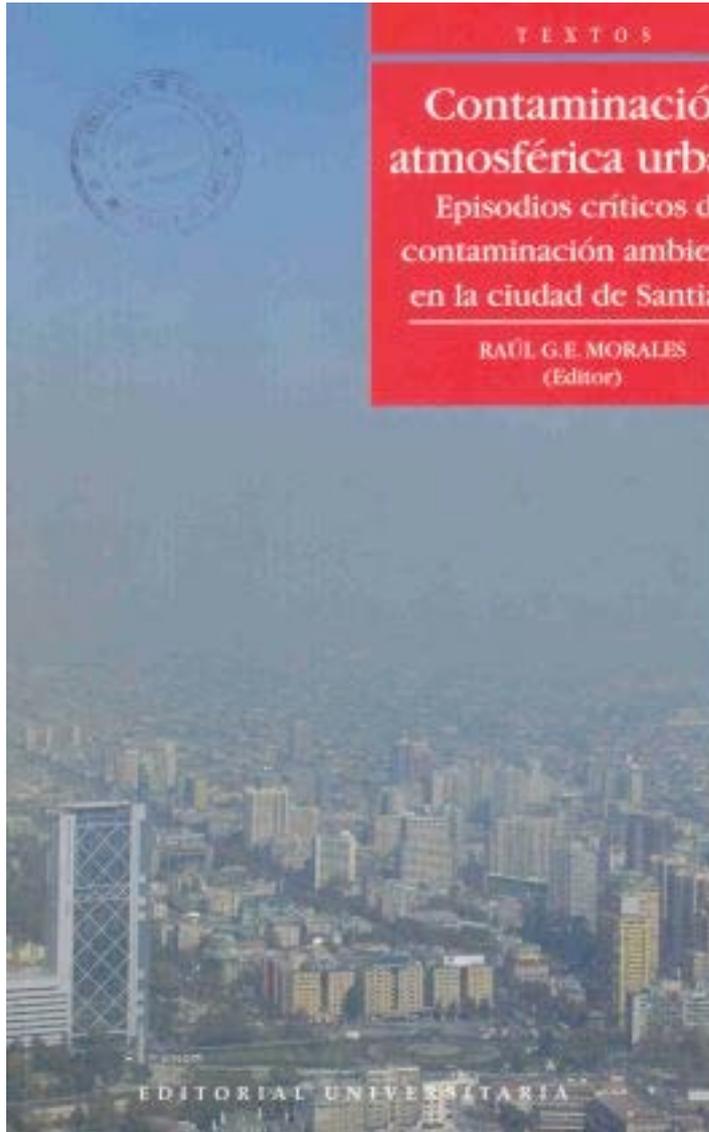


TEXTOS

Contaminación
atmosférica urbana
Episodios críticos de
contaminación ambiental
en la ciudad de Santiago

RAÚL G. E. MORALES
(Editor)



EDITORIAL UNIVERSITARIA



CAPÍTULO 6

Contaminación por ozono. Distribuciones focales y temporales en la ciudad de Santiago

Raúl G.E. Morales S. y Manuel A. Leiva G.

RESUMEN

La ciudad de Santiago de Chile (33,5° S, 70,6° W), el mayor centro urbano del país, con una población que sobrepasa los seis millones de habitantes, según el último censo realizado en el año 2002, está ubicada en el principal valle de la zona central (500 msnm), en una superficie de aproximadamente 140 000 m², en los faldeos de la cordillera de los Andes.

Desde el punto de vista de calidad de aire, Santiago presenta significativos niveles de contaminación por partículas suspendidas y por gases, en particular por ozono. A pesar del desarrollo de políticas de descontaminación de la ciudad, que se remontan a fines de los años ochenta, su recuperación ha sido lenta, con mejorías graduales en algunos de los contaminantes ya normados en Chile desde esas fechas.

En 1996, la Región Metropolitana que incluye a la ciudad de Santiago fue declarada Zona Saturada para cuatro principales contaminantes: ozono (O₃), material particulado respirable (MP10), partículas en suspensión (PTS) y monóxido de carbono (CO); además de ser declarada Zona Latente de óxidos de nitrógeno (NO_x), por los elevados niveles de concentración presentes en el aire a esa fecha.

La ciudad de Santiago desde el año 1988 cuenta con una red oficial de Monitoreo Automático de Calidad del Aire y Meteorología (Red MACAM), que en sus inicios contaba de cinco estaciones de monitoreo. En el año 1997, esta red fue renovada y ampliada a ocho estaciones, siendo denominada Red MACAM-2, y se encargó su supervisión al Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente (SESMA). En la actualidad, este organismo ha sido reestructurado, pero su dependencia sigue siendo del Ministerio de Salud. Las estaciones monitorean sistemáticamente monóxido de carbono, dióxido de azufre, ozono, material particulado respirable y, en la actualidad, en al menos tres de ellas se miden los óxidos de nitrógeno.

Las normas de calidad de aire vigentes hasta hace poco en Chile establecían para ozono una norma horaria de 80 ppbv, sin embargo, posteriormente fue modificada a 60 ppbv para un promedio móvil de ocho horas. De los datos recolectados de la red MACAM-2 es posible establecer que la norma ha sido superada

sistemáticamente para este contaminante en estos últimos años, en particular en las estaciones de Las Condes y Cerrillos.

El ozono es un producto secundario derivado de reacciones químicas y fotoquímicas que tienen lugar a partir de emisiones gaseosas emitidas directamente a la atmósfera. La formación de oxidantes fotoquímicos, de los cuales ozono es uno de los principales componentes, es el resultado de reacciones térmicas y fotoquímicas activadas por luz solar, que involucran radicales libres, compuestos orgánicos volátiles (COVs) y óxidos de nitrógeno (NO y NO₂). En el presente capítulo se presentan las principales reacciones que describen la formación de ozono en la troposfera urbana, conjuntamente con antecedentes relativos a su distribución temporal y espacial para este contaminante y sus principales precursores en la ciudad de Santiago de Chile.

6.1. INTRODUCCIÓN

El ozono es uno de los contaminantes gaseosos urbanos que determinan parte importante de las propiedades altamente oxidantes de nuestra atmósfera troposférica, afectando significativamente la calidad del aire que respiramos (1-3). Su incorporación en la atmósfera urbana, como un subproducto derivado de reacciones químicas y fotoquímicas que tienen lugar a partir de emisiones a la atmósfera de contaminantes primarios (4-6), ha hecho que el manejo de la gestión ambiental de las grandes ciudades del mundo no sea un tema sencillo, siendo a la fecha un problema abierto, sin una solución definida (7,8). Su producción, distribución y concentración, tanto por origen de emisiones antropogénicas como biogénicas, no ha permitido encontrar una solución generalizada y, por lo tanto, la importancia de conocer su reactividad química en determinadas atmósferas urbanas, así como la naturaleza de los principales agentes químicos que determinan su dinámica en ese medio y las condiciones meteorológicas locales, es actual materia de investigación (4,9).

En este contexto, la ciudad de Santiago no ha estado exenta del daño que provoca este agente químico en la salud de las personas (10,11), así como de la creciente amenaza que significa su presencia, incremento que se ha visto fortalecido por una pobre gestión ambiental por parte del sector público y privado (12-14).

Un conjunto de medidas gubernamentales menores han sido insuficientes, sin que hasta la fecha se haya concretado una política de investigación y de gestión para el control de dicho contaminante. A nivel de higiene y salud, y en atención a la exposición de determinados contaminantes atmosféricos, tanto a nivel de exposiciones agudas como crónicas en la población, la resolución N° 1215 del año 1978 del Ministerio de Salud (15) estableció un primer criterio sobre este particular, donde ozono representa a los oxidantes de tipo fotoquímico.

Entre los años 1992 y 1995, CONAMA emprendió un estudio sistemático de mediciones (16) que tuvo como objeto establecer los niveles de contaminación atmosférica desde el punto de vista de la magnitud, concentraciones máximas alcanzadas y sus frecuencias para una serie de contaminantes como material particulado en suspensión (PTS), dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozono (O₃) y dióxido de nitrógeno (NO₂). El estudio se basó en registros de calidad de aire medidos por el Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente, SESMA, mediante la red oficial de Monitoreo Automático de Calidad del Aire y Meteorología (Red MACAM). Mediciones complementarias que tuvieron como objeto medir concentraciones para ozono, en lugares donde se proyectaron altos valores, fueron La Dehesa y Huechuraba, en tanto que se estableció la línea base en una estación rural ubicada en la localidad de Buin al sur de Santiago. De los antecedentes recolectados en este estudio (16), permitieron a la Región Metropolitana declararla zona saturada por ozono, según el Decreto Supremo 131 del año 1996, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia (17).

A objeto de conocer y particularizar el ámbito de acción de este agente contaminante, en el presente capítulo abordaremos diferentes aspectos de la química, distribución espacial y temporal del ozono en la ciudad de Santiago.

CAPACIDAD OXIDANTE DEL OZONO

El ozono es un compuesto químico constituido por tres átomos de oxígeno y, por tanto, un alotropo del oxígeno. Sus primeros estudios se remontan hacia 1840, cuando C.F. Schönbein determinó que esta especie molecular se producía al realizar experimentos de descarga eléctrica en presencia de aire, y más tarde lo detectó en la atmósfera (18, 19). Este gas, de peculiar olor y un tanto irritante (del griego *ozein*, de oler), puede ser identificado en el aire tras la ocurrencia de relámpagos o descargas eléctricas en la atmósfera (20).

La formación de ozono obedece a una reacción química de reorganización molecular (21) dada por:



en donde esta reacción, desde un punto de vista termodinámico, es de carácter endotérmica ($\Delta H^\circ = 144.8$ kJ/mol) y espontáneamente revierte en el sentido inverso ($\Delta G^\circ = 163.4$ kJ/mol), vale decir, en la formación de oxígeno diatómico.

La química del ozono se caracteriza por su pronunciado carácter electrofílico, siendo éste un agente oxidante fuerte y muy superior a cloro, según se presenta en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Potenciales de oxidación (P.O.) para diferentes especies moleculares

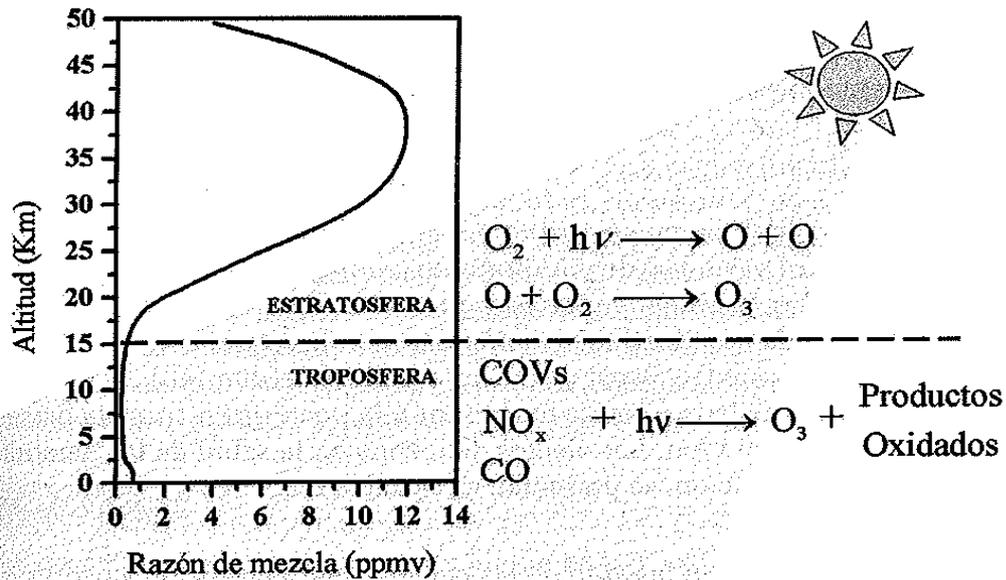
Especie	P.O. (eV)
F ₂	3,06
OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
HClO	1,48
Cl ₂	1,36

Fuente: *Water Quality Association Ozone Task Force, 1997. Ozone for Point-of-Use, Point-of-Entry, and Small System Water Treatment Applications: A Reference Manual.* Water Quality Association. Lisle, IL, 2-4.

De ahí que, el ozono, se constituye en un componente fundamental de los procesos de oxidación de especies orgánicas e inorgánicas de la atmósfera, los que finalmente dan cuenta de la formación de aerosoles de tipo secundario, constituyentes base de las partículas finas del aire (4, 22). De las reacciones que constituyen la química orgánica del ozono (22, 23), es la adición electrofílica a un átomo de carbono de doble enlace, la que se conoce como ozonólisis (24), determinando productos finales del tipo carbonilo (25) y peróxido de hidrógeno (26). Sin embargo, son diversos los compuestos orgánicos que son oxidados por ozono (27).

Así mismo, el ozono y sus precursores, los óxidos de nitrógeno (NOx) y compuestos orgánicos volátiles (COVs), se hacen parte no sólo de la problemática de contaminación urbana sino también participan del calentamiento global y de la lluvia ácida. El ozono troposférico contribuye al efecto invernadero forzando el calentamiento global (28,29), mientras que los óxidos de nitrógeno, precursores del ozono, participan en el proceso de formación de la lluvia ácida (30) y los compuestos orgánicos volátiles oxidados se incorporan o forman material particulado secundario (22).

En la actualidad es bien conocida la presencia de ozono en la atmósfera, identificándose esta especie gaseosa como un constituyente natural del aire, tanto a nivel troposférico como estratosférico (21, 31, 32). Sin embargo, mediante determinaciones espectroscópicas que se remontan al siglo XIX y determinaciones satelitales de las últimas dos décadas, han permitido dejar claramente establecido que la concentración de este gas en la atmósfera no es uniforme, determinándose la zona de mayor concentración en la estratosfera (33), según se observa en la Figura 6.1. Efectivamente, la formación de ozono en la estratosfera, vale decir entre 20 y 60 km de altura, aproximadamente comprende el 90% del total que constituye la masa atmosférica de este gas, alcanzando niveles de concentración del orden de 10 ppmv. A nivel troposférico, en atmósferas prístinas de la super-



$$[O_3]_{\text{atm}}^{20^\circ\text{C}} = 0,001 \text{ ppmv} = 1 \text{ ppmv} = 2,5035 \cdot 10^{10} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3} \approx 2 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

Figura 6.1. Distribución vertical típica de ozono en la atmósfera y sus principales procesos fotoquímicos responsables de su formación. Modificado de EPA-US. U.S. Environmental Protection Agency. National Air Quality and Emissions Trends Report, 1997. EPA 454/R-98-016. U.S. Environmental Protections Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. 1998.

ficie planetaria o en zonas remotas, se alcanzan concentraciones del orden de 30 a 40 ppbv, en tanto que se alcanza del orden de 80 a 150 ppbv en zonas rurales y, producto de la actividad antropogénica, en zonas urbanas se incrementa este gas a niveles mayores a 100 ppbv (34, 35).

Teniendo en cuenta esta distribución vertical del ozono en la atmósfera, se ha asociado el concepto de “ozono bueno” a la fracción de ozono que se localiza en la estratosfera, debido a su rol de pantalla protectora de las radiaciones ultravioleta provenientes del sol, evitando su penetración a la atmósfera baja, que de otro modo incidirían sobre la superficie terrestre afectando los sistemas vivos a nivel molecular, de la flora y fauna de nuestra biosfera.

En tanto que al ozono que se origina a nivel urbano, producto de las distintas actividades antropogénicas que conducen a la formación de este gas en la ciudad, se le asocia como “ozono malo”, en atención al efecto dañino que produce principalmente en el sistema respiratorio de las personas (36-38), la necrosis de las hojas en la vegetación (39-41), su efecto destructor de células animales (42-44) y la fotodescomposición de materiales orgánicos diversos (45).

Otros contaminantes precursores del ozono también producen daños a la salud de las personas, a los vegetales y materiales. Tal es el caso de los óxidos de

nitrógeno (NO_x), de los compuestos aromáticos volátiles (COVs), del monóxido de carbono (CO) y una serie de peróxidos y especies derivadas de nitratos orgánicos, por mencionar algunos (37).

EFEECTO EN LA SALUD DE LAS PERSONAS

El efecto biológico del ozono se atribuye a la posibilidad que presenta de reaccionar con una gran variedad de componentes moleculares a nivel celular, tales como lípidos, tioles, aminos, enzimas y proteínas. Estas reacciones causan la oxidación o peroxidación de dichas moléculas, con la consecuente formación de radicales libres que pueden llegar a causar la muerte celular (46). Es en este proceso que se produce la irritación de los tejidos y la posterior respuesta fisiológica de defensa del sistema vivo. Los efectos del ozono en la salud de las personas, en función de su concentración, se presentan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Efectos en la salud de las personas por exposición a ozono

Concentración (ppmv)	Tiempo de exposición	Efecto observado
0,01 - 0,004	Algunos minutos	Umbral olfativo
>0,1	Algunos minutos	Dolor de cabeza y respiración entrecortada
0,1	Algunos minutos	Irritación leve de ojos, nariz y tórax.
0,25-0,5	2-5 horas	Reducción de la función pulmonar. Reducción de la habilidad para realizar trabajo físico, en personas con historial de enfermedades cardíacas o pulmonares.
0,4	2 horas	Reducción de la función pulmonar durante trabajo moderado.
>0,6	1-2 horas	Dolor de pecho, tos seca
1	1-2 horas	Irritación de los pulmones, tos, fatiga severa.
>1,5	2 horas	Reducción de la habilidad para pensar claramente. Tos continua y cansancio extremo. Irritación severa de pulmones
9	intermitente	Pulmonía severa
10	intermitente	Daño inmediato a la salud y vida
11	15 minutos	Inconciencia
50	30 minutos	Se espera que sea fatal

Fuente: Cortesía de Occupational Safety and Health Administration's (OSHA)

La concentración umbral para su detección olfativa está en el rango de 0,004 a 0,010 ppmv, alcanzando niveles de toxicidad aguda a exposiciones superiores a 1 ppmv por sobre 8 minutos, las que se inician con síntomas de tos, lagrimeo e irritación nasal (ver Tabla 6.1). Bajas concentraciones de ozono pueden producir irritación a los ojos, nariz y tórax. Y si ésta aumenta puede generar problemas más serios, los que incluyen: asma, bronquitis, congestión y dolor de pecho; incremento de la susceptibilidad a infecciones respiratorias, disminución de la función pulmonar y mal desempeño físico.

Exposiciones prolongadas eventualmente pueden producir daños en los tejidos pulmonares y contribuir a enfermedades crónicas (47). En menores de edad, ancianos y personas con función pulmonar disminuida resultan ser el mayor grupo de riesgo, llegando en algunos casos a producir la muerte.

EFEECTO EN ANIMALES

La información sobre el efecto de ozono en aves y animales resulta ser escasa y por ende no se cuenta con datos de relaciones concentración-respuesta fisiológica. El efecto aparece como una relación compleja entre la fisiología respiratoria de una especie y su respuesta patológica al gas tóxico y que, en general, puede llegar a irritación de los pulmones e incluso hemorragias.

Para aves y mamíferos, la única ruta de la exposición resulta ser la inhalación. Por consiguiente, como en el caso de los humanos, los efectos tienen relación con los impactos al sistema respiratorio (42-44, 48). Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre los mamíferos y las aves, y es la elevada tasa de ventilación que poseen estas últimas lo que hace que el intercambio de gases sea más sensible a los efectos de tóxicos inhalados a diferencia de los mamíferos (43).

EFEECTO EN LA VEGETACIÓN

Las cosechas, bosques y otros tipos de vegetación también se ven afectados por el ozono, aun cuando sus efectos se presentan a menores concentraciones que en los seres humanos. Este daño produce fuertes pérdidas económicas debido a la reducción del crecimiento y de las tasas de reproducción y producción de las plantas (39-41).

Las plantas responden a la exposición al ozono mediante una secuencia de eventos bioquímicos y fisiológicos complejos (40). El ozono causa daños en la vegetación al entrar en las estomas de las hojas cuando se produce el intercambio gaseoso, causando la reducción de la velocidad de fotosíntesis y, por ende, produciendo alteraciones en el metabolismo. El tipo y la severidad de las lesiones resultan ser dependientes de varios factores tales como duración y concentración de exposición al ozono, condiciones meteorológicas y genética de la planta. Sin embargo, podemos mencionar de un modo general que con-

centraciones de ozono menores a 0,2 ppmv pueden causar manchas en hojas, envejecimiento prematuro y suprimir el crecimiento, con la consecuente baja de productividad por fitotoxicidad. Concentraciones superiores a 0,2 ppmv pueden producir el blanqueamiento de la hoja y su correspondiente necrosis.

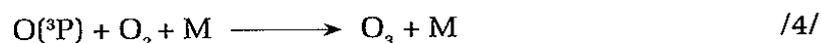
EFFECTO EN MATERIALES

El ozono puede con materiales diversos a nivel molecular reaccionar y adicionarse a dobles enlaces carbono-carbono, en reacciones conocidas como de ozonólisis. De allí que pueda reaccionar con materiales orgánicos del tipo elastómeros, textiles, pigmentos y pinturas, entre otros (49-51). Por otra parte, induce la aceleración de los procesos de corrosión de metales (50, 51).

6.2. REACCIONES CÍCLICAS DE PRODUCCIÓN Y CONSUMOS DE OZONO

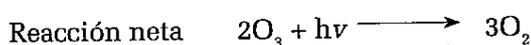
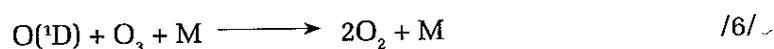
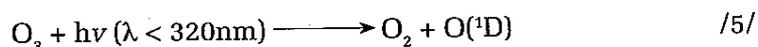
La existencia de ozono a nivel estratosférico ha sido la resultante de hipótesis y experimentos desarrollados durante el siglo xx, los que se inician con la proposición del británico Sidney Chapman en 1930 (52), y complementado más tarde, en el año 1970, por el holandés Paul Crutzen (53). Estos investigadores dieron coherencia a la explicación de una producción continua de ozono mediante un ciclo fotolítico de oxígeno molecular en la alta atmósfera y su correspondiente consumo por radiación ultravioleta solar y por reacciones con óxidos de nitrógeno.

De acuerdo a Chapman, la formación de ozono tiene lugar en la estratosfera mediante la disociación de oxígeno molecular, debido a la energía asociada a las radiaciones ultravioleta ($h\nu$) de longitudes de onda más corta que 242 nm, las que son suficientemente energéticas para romper el enlace molecular de O_2 , cuya energía es de 498,7 kJ/mol. A la reacción química que se produce de la adición de uno de estos átomos de oxígeno en estado fundamental ($O(^3P)$), con una nueva molécula de oxígeno, catalizada por la participación de un tercer cuerpo M, que actúa atrapando el exceso de energía que se libera de dicha reacción, Chapman definió como la reacción de creación de ozono. Debido a las altas concentraciones de O_2 o N_2 en el aire, en relación a las demás especies, estas moléculas suelen actuar como la especie M que cataliza dicha formación de ozono según las reacciones siguientes:



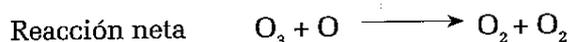
en donde O(¹D) representa un átomo de oxígeno electrónicamente excitado. De este proceso natural, cabe destacar la importancia que tiene esta última reacción, dado que es la única que genera ozono, ya sea en la estratosfera o en la troposfera.

Sin embargo, el proceso trazado en las ecuaciones anteriores es sólo una parte del ciclo propuesto por Chapman, debido a que el ozono generado en esta reacción /4/ queda expuesto a la fotólisis inducida por la radiación ultravioleta solar entre 240 y 320 nm o a la reacción con oxígeno atómico para regenerar nuevamente O₂ según:



REACCIONES DE CONSUMO DE OZONO POR TERCERAS ESPECIES

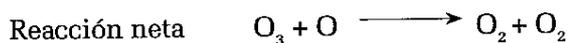
Atendiendo a que el ciclo de Chapman no fue suficiente para predecir la concentración teórica de ozono existente en la atmósfera estratosférica, 80% más alta que la determinada experimentalmente, se propusieron otros ciclos alternativos para explicar su menor concentración en la estratosfera (54), considerando que las especies trazas existentes deberían actuar en un ciclo catalítico del tipo:



donde X es un catalizador del tipo radical libre, y que en nuestro caso podrá corresponder a OH o NO. En este contexto, las reacciones a esperar de las especies catalíticas OH y NO determinan los siguientes ciclos:

Ciclo con el radical hidroxilo (OH)

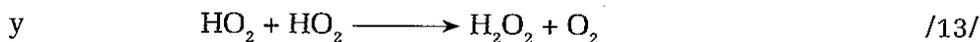
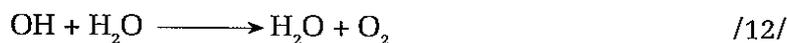
El ciclo de destrucción catalítica por el radical OH (54, 55) queda descrito como:



La principal fuente de OH en la estratosfera y troposfera la constituye la misma fotólisis de ozono (reacción /5/), la que por presencia de vapor de agua determina la producción de radicales OH según:



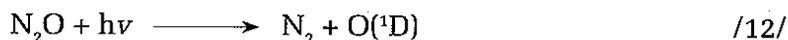
La concentración de vapor de agua no excede los 6 ppmv en la baja estratosfera (56), contrariamente a la gran abundancia de esta especie en la tropósfera. Sin embargo, la terminación de este ciclo catalítico requiere del consumo de radicales OH y HO₂, siendo posibles vías de término la reacción entre radicales HO_x según:



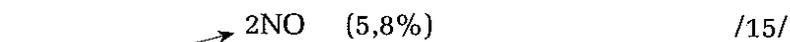
En este punto es necesario destacar y tener presente, posteriormente, que el radical OH es una especie más abundante a nivel troposférico y que resulta fundamental en la formación de ozono en la parte baja de la atmósfera (57, 58).

Ciclo con el monóxido de nitrógeno (NO)

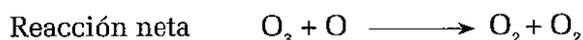
Atendiendo a la baja estabilidad química de los compuestos nitrogenados en la troposfera, la única de estas especies heteroatómicas capaz de atravesar la troposfera e insertarse en la estratosfera es el óxido nitroso (N₂O), producido por la acción de las bacterias del suelo. Casi el 90% del N₂O introducido en la estratosfera es fotolizado (59) de acuerdo a:



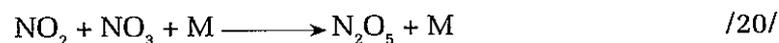
y la fracción restante de 10%, se distribuye entre dos reacciones que presentan un similar comportamiento destructivo de N₂O (60), éstas son:



De esta manera, el ciclo destructivo de ozono a partir de N₂O incorporado en la estratosfera se desarrolla finalmente de acuerdo a la ecuación /15/, según:



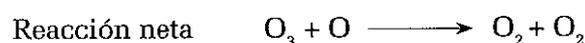
Paralelamente, la aparición de NO_2 en presencia de O_3 puede dar origen al radical nitrato (NO_3), el que en combinación con NO_2 puede dar origen al anhídrido nítrico N_2O_5 , el que en presencia de humedad ambiental (H_2O) procede efectivamente en la formación de HNO_3 , de importancia tanto a nivel de la estratosfera como de la troposfera (4, 9). En la serie siguiente se presenta el conjunto de reacciones planteadas:



De este modo, la aparición de HNO_3 en gotas de nubes o aerosol líquido se traduce en el sumidero natural de esta producción del radical nitrato proveniente del consumo de ozono, proceso altamente favorecido en ausencia de radiación solar, es decir durante la noche, debido a que la fotólisis de N_2O_5 no se produce (4,61).

Ciclo con el átomo de cloro (Cl)

Por otra parte, y de acuerdo a los estudios de Molina y Rowland, un átomo de cloro puede actuar como catalizador de la destrucción del ozono (21, 31, 54, 62), lo que puede ocurrir de acuerdo a las siguientes reacciones:



Se demostró por estos autores que la presencia de cloro en la estratosfera resulta de la fotólisis de colorofluorocarbonos (CFCs) emitidos a la atmósfera. Como resultado de estos procesos, se ha observado sistemáticamente una disminución en los niveles de ozono estratosférico, lo que más tarde permitió explicar el fenómeno del hoyo de ozono antártico (32).

6.3. FOTOQUÍMICA DE LA FORMACIÓN DE OZONO EN LA TROPOSFERA

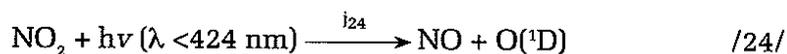
Sin duda que el ozono se constituye en uno de los componentes traza esenciales de nuestra atmósfera y, particularmente, en la química de la troposfera (4, 9). La formación de ozono y la alta humedad relativa en la troposfera, confieren las condiciones necesarias para definir una atmósfera oxidante, cuya naturaleza condiciona a todas las especies químicas que se producen desde la biosfera y se incorporen a la fase aérea, alcanzando sus máximos estados de oxidación. Procesos que a su vez resultan estar regulados por los tiempos de residencia que inciden en la distribución horizontal y vertical de las especies troposféricas, dado que si estas especies no se extinguen antes de un año en la troposfera, es posible que logren alcanzar la estratosfera, una zona de condiciones físicas y químicas muy diferentes a la zona troposférica.

En esta perspectiva, las especies derivadas de los óxidos NO_x constituyen una rama particular de compuestos envueltos en la generación y consumo de ozono, mediante el desarrollo de procesos fotoquímicos que, a su vez, en interacción con otros sistemas moleculares como el monóxido de carbono y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), determinan un conjunto de reacciones fundamentales de la química de una atmósfera urbana (1, 63, 64).

FOTOQUÍMICA DE LOS ÓXIDOS NO_x

Debido a que la radiación ultravioleta solar que accede a la troposfera corresponde a ondas electromagnéticas de longitudes superiores a 290 nm, y por tanto no son lo suficientemente energéticas para producir la disociación del oxígeno molecular, la química de los NO_x , que denota la suma de las concentraciones de óxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), surge como uno de los aspectos clave para entender los procesos que desencadenan la generación de ozono troposférico (53, 65).

Así, la aparición de NO_2 en la troposfera, un compuesto químico que surge de los procesos asociados a la tecnología del calor, se disocia en oxígeno atómico y óxido nítrico en presencia de radiación solar de longitudes de onda inferiores a 424 nm, de acuerdo a:



para finalmente dar origen a la aparición de ozono según:



Sin embargo, ozono puede reconstituir el NO_2 al volver a reaccionar con NO:



Sin duda que altas concentraciones de NO_x se encuentran asociadas a emisiones antropogénicas de fuentes móviles y fijas, sin embargo, menores cantidades de ozono pueden ser formadas por reacción del NO de origen natural (53, 59).

Ahora bien, de las reacciones /24/, /25/ y /26/ se determina una dinámica propia de la aparición y consumo de ozono, la que podrá apreciarse en diferentes condiciones atmosféricas troposféricas y urbanas. Si sólo estos cuatro componentes se hacen presentes en el medio bajo estudio, con O_2 como concentración invariante en el tiempo, y en presencia de radiación solar, se cumplirá la siguiente condición cinética:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = j_{24}[\text{NO}_2] - k_{25}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \quad /27/$$

A partir de esta ecuación y considerando que oxígeno atómico es tan reactivo que desaparece en tanto se forma, se puede inferir una aproximación de estado estacionario y se puede considerar que $d[\text{O}]/dt = 0$, y por tanto la ecuación /27/ puede ser reordenada de la forma:

$$[\text{O}] = \frac{j_{24}[\text{NO}_2]}{k_{25}[\text{O}_2][\text{M}]} \quad /28/$$

en donde encontramos que la concentración de oxígeno atómico sigue la variación de NO_2 .

Por otra parte, desde las reacciones /24/ y /26/ nos es posible determinar, para las mismas condiciones anteriores, la concentración de ozono relativo a las especies nitrogenadas de acuerdo a:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -j_{24}[\text{NO}_2] + k_{26}[\text{O}_3][\text{NO}] \quad /29/$$

ecuación que, bajo condiciones de estado fotoestacionario, resulta dar $d[\text{NO}_2]/dt = 0$, por lo que se tiene que cumplir lo siguiente:

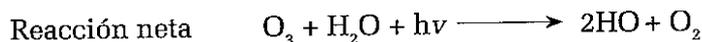
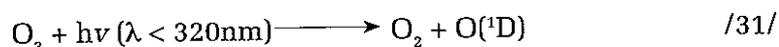
$$[\text{O}_3] = \frac{j_{24}[\text{NO}_2]}{k_{26}[\text{NO}]} \quad /30/$$

En donde se establece un valor de base para la presencia de ozono troposférico, el que evidentemente en atmósferas urbanas se ve incrementado por la presencia de otros componentes químicos que realzan su producción final.

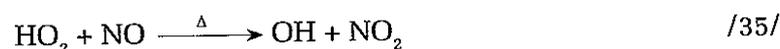
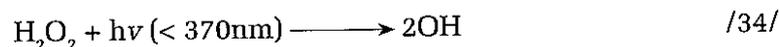
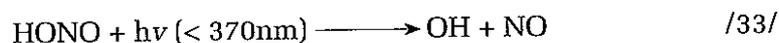
PRODUCCIÓN DE RADICAL OH

La producción del radical OH resulta ser de extrema importancia para la atmósfera, debido a que es uno de los agentes oxidantes más poderosos de la troposfera (Tabla 6.1), iniciando los procesos de oxidación en una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Su concentración atmosférica se estima del orden de 1 a 10×10^6 (moléculas/cm³) sobre los continentes, en tanto que resulta ser hasta cinco veces menor en zonas remotas oceánicas (56, 66, 67).

El radical OH se forma a partir de la reacción de fotólisis del ozono, que forma oxígeno atómico (O(¹D)) a nivel troposférico y que puede reaccionar con vapor de agua con la consiguiente formación del radical OH, de la siguiente manera:

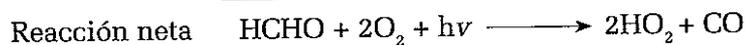
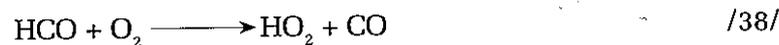


En atmósferas contaminadas, el radical OH tiene fuentes directas de formación como lo son la fotodisociación del ácido nitroso (HONO) y del peróxido de hidrógeno (H₂O₂), junto con la descomposición térmica de radicales peróxido que reaccionan con NO (4, 68, 69):



Esta última reacción resulta ser de importancia debido a que está íntimamente ligada a otros ciclos atmosféricos, como de los NO_x y COVs, a verse en detalle en este capítulo.

Como podemos ver en las reacciones precedentes, la producción de radicales OH está asociada a la presencia del radical HO₂, el que presenta dos fuentes importantes de generación, siendo una de ellas la fotólisis del formaldehído (70):



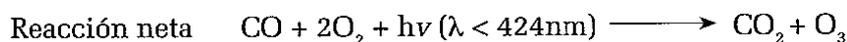
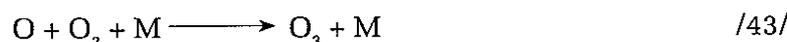
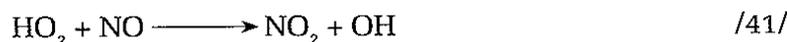
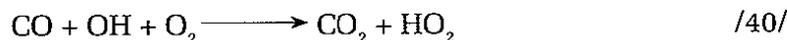
y la otra fuente corresponde a la abstracción de un átomo de hidrógeno de un radical alcoxi por una molécula de oxígeno:



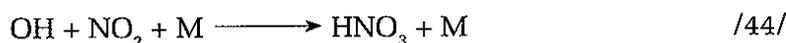
La importancia relativa de las fuentes de OH resultará por una parte de la constante de velocidad de cada una de las reacciones y de las concentración de las especies precursoras.

QUÍMICA DEL MONÓXIDO DE CARBONO EN LA PRODUCCIÓN DE OZONO

La oxidación del CO presente en la atmósfera se inicia por la presencia de OH, que conduce finalmente a la producción de ozono de acuerdo a (71, 72):

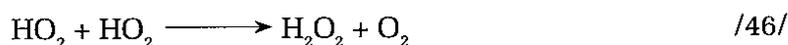
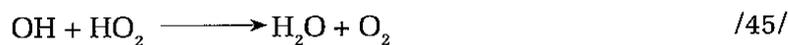


Este proceso oxidativo requiere de la presencia de NO y radiación solar, actuando el radical OH tan sólo como un catalizador (73), el que puede salir del ciclo de producción de ozono mediante una reacción de término dada por:



en donde el ácido nítrico da origen a una nueva fase de concentración de material atmosférico, diferente de la fase gaseosa, y que por su gran solubilidad en agua puede ser removido desde la atmósfera mediante deposición húmeda en forma muy efectiva.

Otras reacciones de término involucran reacciones entre los radicales HO_2 y OH, conduciendo a la formación de agua y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (58, 66), el que a su vez también es removido por deposición húmeda:



RELACIÓN ENTRE LA QUÍMICA DE O₃-HO_x-NO_x-CO

En las secciones previas se han establecido las reacciones que dan cuenta de la formación fotoquímica del ozono a partir de NO_x, CO y HO_x, todas estas reacciones se encuentran estrechamente relacionadas entre sí. En la Figura 6.2 se pone de manifiesto el acoplamiento de los ciclos catalíticos de formación de ozono en la troposfera, teniendo en cuenta los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y radicales HO_x.

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) EN LA PRODUCCIÓN DE OZONO, O₃

Es el radical OH el que inicia la oxidación de COVs (RH) (9, 27, 74), formando radicales peróxidos (RO₂) de acuerdo a:

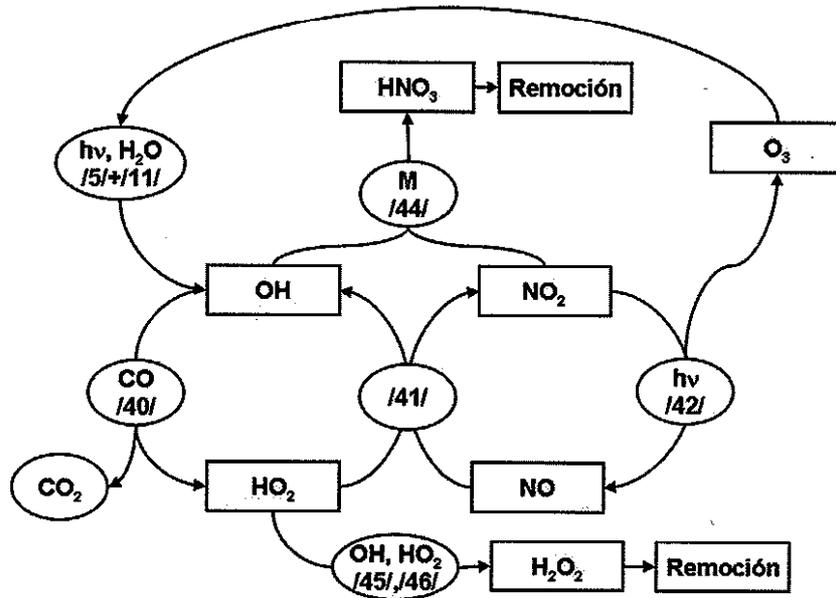
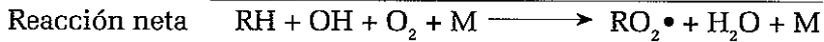
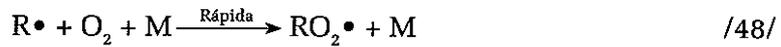


Figura 6.2. Mecanismo para la química en la troposfera de O₃-HO_x-NO_x-CO. Adaptado de Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment 2000; 34: 2063-101.

El radical peróxido producido (RO_2) puede finalmente reaccionar con NO para generar un oxi-radical orgánico RO , o mediante un reordenamiento y eliminación liberar CO_2 .



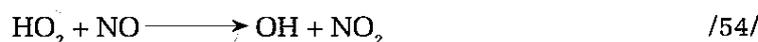
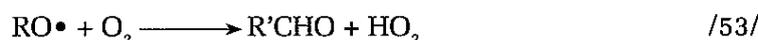
El NO_2 resultante se puede fotolizar para recomenzar la producción de ozono (/24/ y /25/), mientras que el radical RO presenta diferentes vías de reacción, dentro de las que podemos indicar: reacción con oxígeno molecular, descomposición térmica, o isomerización. Lo anterior da cuenta de la complejidad de la química atmosférica de este tipo de compuestos.

Por otra parte, los COVs pueden reaccionar con radical nitrato, formando con ello un radical orgánico:



Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la concentración del radical NO_3 es extremadamente baja, se forma a partir de la oxidación del NO_2 por O_3 . Se descompone de manera fotolítica de modo eficiente durante el día y puede reaccionar rápidamente con NO para formar NO_2 .

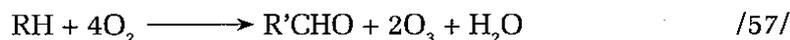
Generalmente, el ciclo termina con la producción de un ácido carboxílico ($\text{R}'\text{CHO}$) o, en forma genérica, con un grupo carbonilo y un radical hidroperóxido HO_2 (26), el que puede reaccionar con NO generando NO_2 :



El compuesto carbonílico resultante puede fotolizarse para producir radicales HO_x o reaccionar con el radical OH , y de este modo continuar con las reacciones de propagación.

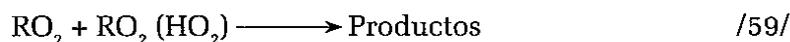
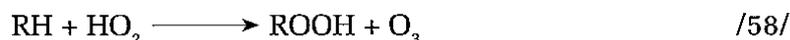


Finalmente, la oxidación atmosférica de COVs en presencia de NO_x da lugar a la producción de ozono, agua y de compuestos carbonílicos, proceso que queda expresado por la suma de las reacciones de la /47/ a la /49/, /53/ y /54/, junto a la fotólisis del NO_2 (/24/) y la formación de O_3 (/25/), lo que da como resultado:

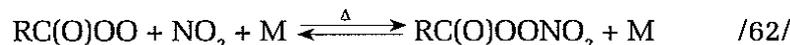
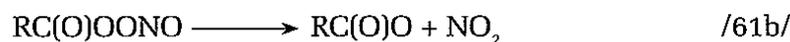
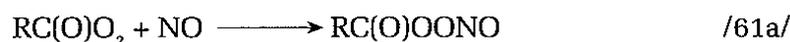
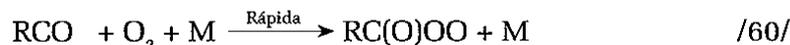


Es necesario hacer notar en este punto que, durante la oxidación atmosférica de hidrocarburos, los radicales peroxi producidos pueden oxidar al NO a NO_2 , sin destrucción de ozono (/49/ y /54/), a diferencia del ciclo nulo expresado por las reacciones /24/, /25/ y /26/ que parte del ozono producido por la fotólisis de NO_2 a NO (/24/), se consume durante la oxidación de NO a NO_2 (/26/).

Algunas reacciones de término para el ciclo de formación de ozono por parte de los COVs, involucran el consumo de radicales HO_x , por reacciones con HO_2 para formar agua y oxígeno (/45/, /46/) o por la reacción con NO_2 para formar ácido nítrico (/44/). También involucran el consumo de radicales RO_2 y R , y la formación de peroxiacetil y peroxinitrato (26, 75); los productos de estas reacciones pueden ser removidos de la atmósfera por deposición seca y húmeda. Algunas de estas reacciones se presentan a continuación:



la formación de peroxiacetilnitratos ($\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$),



Además, de peroxinitratos (ROONO_2):



Los peroxinitratos no resultan ser de relevancia, dado que la reacción del RO_2 frente a NO , HO_2 , OH y RO_2 resulta ser más eficiente a nivel troposférico. Sin

embargo, los peroxiacilnitratos adquieren especial relevancia, ya que se conforman en un importante reservorio de NO_2 , dada la reversibilidad térmica de la reacción de formación (/63/), y por otra parte a sus largos tiempos de vida (desde horas a meses), su baja solubilidad en agua, baja reactividad frente al OH y es inerte fotoquímicamente. De los muchos tipos de peroxiacilnitratos que se producen durante la oxidación de hidrocarburos en presencia de NO_x , el peroxiacetilnitrato (PAN) resulta ser el de mayor importancia, dado que presenta tasas de producción altas y tiempos de vida lo suficientemente largos como para ser un real aporte en el transporte de NO_2 en la troposfera (75).

La importancia relativa que los diferentes COVs (RH) tienen frente a la reacción /47/ está determinada por su abundancia y reactividad frente al radical hidroxilo (9, 35). En general, la reactividad se incrementa a mayor número de enlaces C-H en los hidrocarburos, debido a la mayor disponibilidad de H para la abstracción por parte del OH, y resulta ser mayor aún en los hidrocarburos no saturados debido a la posibilidad de adicionarse que presenta, también, el radical OH a dobles enlaces. En la Figura 6.3 se presenta un esquema de las reacciones de los COVs.

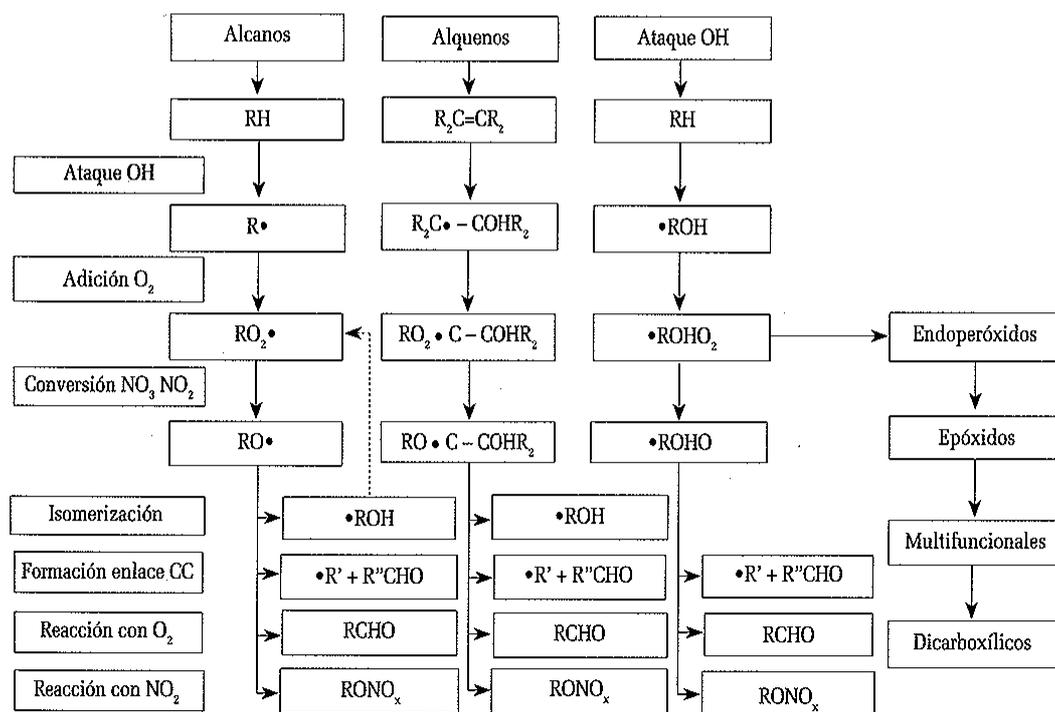


Figura 6.3. Esquema de las reacciones de los compuestos orgánicos volátiles en la troposfera.

La degradación de COVs, tanto antropogénicos como biogénicos, junto con la conversión de NO a NO₂ y la formación de O₃ conlleva la generación de compuestos carbonílicos, ácidos y nitratos orgánicos (ver Figura 6.4). Sin embargo, existe gran incerteza en los mecanismos de degradación atmosférica (9). Esto se debe en parte por la gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles presentes en la atmósfera y por el acoplamiento de los mecanismos de reacción entre la formación de ozono y aerosoles (64).

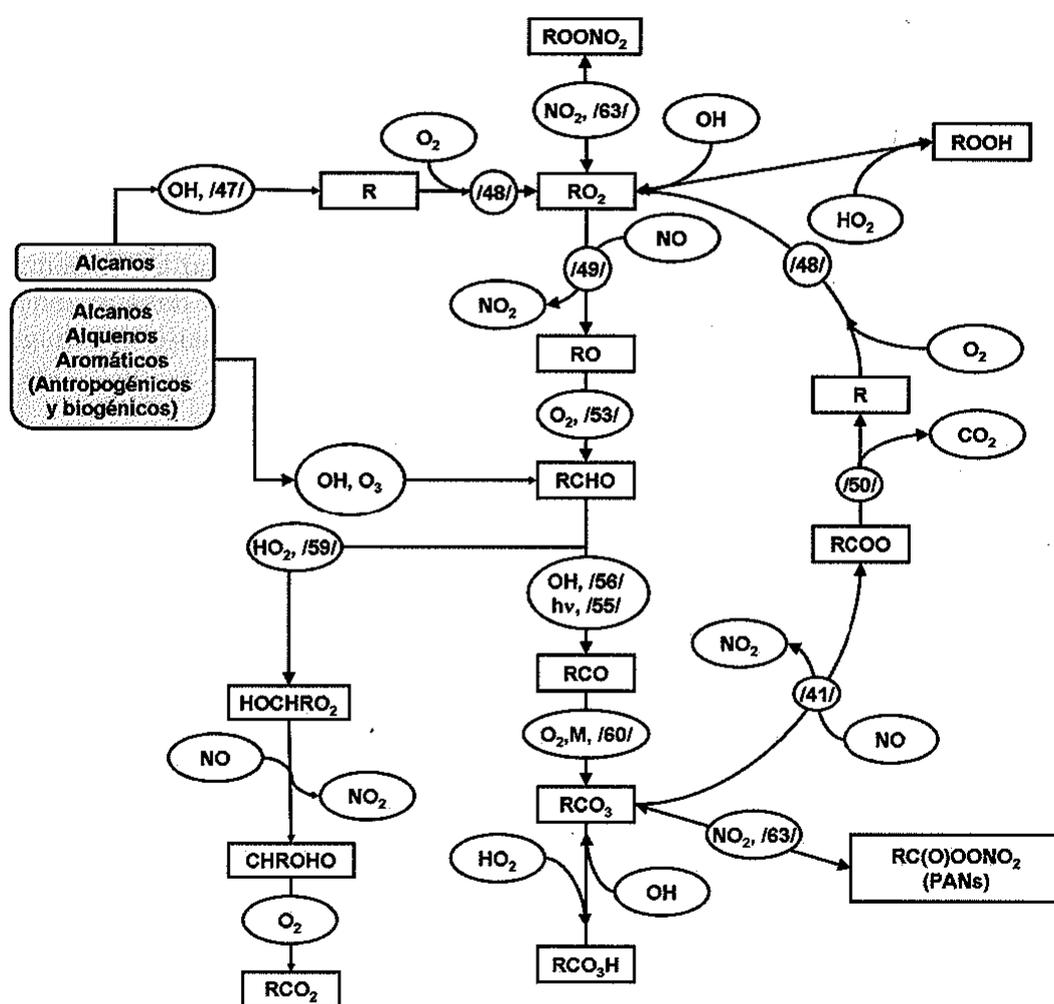


Figura 6.4. Diagrama simplificado de las reacciones atmosféricas de COVs. Adaptado de CGER. Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, Board on Environmental Studies and Toxicology. Board on Atmospheric Sciences and Climate, Commission on Geosciences Environment and Resources National Research Council. 1991. Washington, D.C., U.S.A., National Academy Press.

EFICIENCIA EN LA PRODUCCIÓN DE OZONO: NO_x vs. COVs

La producción de ozono troposférico resulta de reacciones fotoquímicas complejas, donde la cantidad de ozono está determinada por la presencia y variaciones en la concentración de NO_x y de COVs (5). En la Figura 6.5 se muestra el diagrama del mecanismo simplificado de formación de ozono en presencia de COVs y NO_x . Los radicales orgánicos RO_2 y RO propagan la cadena de reacción y se consideran, para efectos prácticos, como parte de la familia de los radicales HO_x .

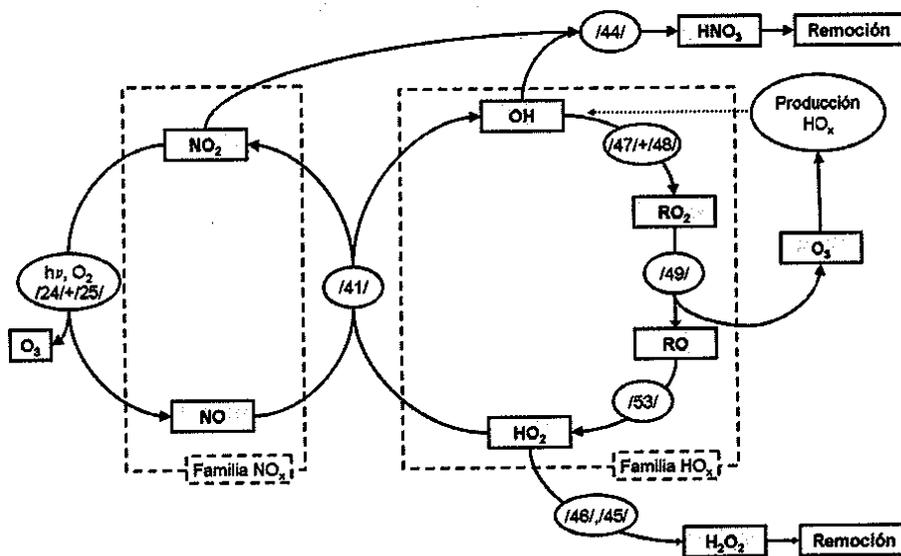


Figura 6.5. Diagrama de mecanismo simplificado en la generación de ozono por NO_x y COVs. Adaptado de Jacob, D. J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Pag. 236. 1999. Princeton, New Jersey, Princeton University Press.

Un ciclo de las reacciones de propagación, reacción /57/ genera dos moléculas de O_3 (uno en la reacción /49/ y otro en la /54/). En una atmósfera contaminada, podemos asumir que las reacciones de propagación son eficientes, ante lo que podemos suponer que la velocidad de las reacciones /47/, /49/, /53/ y /54/ son prácticamente iguales(72). De este modo, la producción de ozono (P_{O_3}) puede ser expresada como:

$$P_{\text{O}_3} = k_{49} [\text{RO}_2] [\text{NO}] + k_{54} [\text{HO}_2] [\text{NO}] \quad /65/$$

la que convenientemente se puede reescribir:

$$P_{\text{O}_3} = 2k_{54} [\text{HO}_2] [\text{NO}] \quad /66/$$

Al completarse un ciclo la concentración de radicales hidroxilo permanece constante, así se establece un equilibrio entre su pérdida (/47/) y producción (/54/), de modo que podemos expresar la concentración de OH de la siguiente manera:

$$[\text{OH}] = \frac{k_{54} [\text{HO}_2] [\text{NO}]}{k_{47} [\text{RH}]} \quad /67/$$

Por otra parte, la producción de radicales de la familia HO_x, considerando condiciones de estado estacionario, puede ser expresada como:

$$P_{\text{HO}_x} = k_{46} [\text{HO}_2]^2 + k_{44} [\text{NO}_2] [\text{OH}] [\text{M}] \quad /68/$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores, podemos establecer al menos dos casos límites. El primero, en el cual la concentración de NO_x es baja respecto a los COVs (caso I) y el segundo, en que es alta (caso II).

CASO I: Baja concentración de NO_x respecto a COVs

En estas condiciones, la velocidad de la reacción /46/ resulta ser mucho mayor que la reacción /44/, de este modo, el segundo término de la ecuación /65/ puede ser despreciado en favor del primero, luego sustituyendo la ecuación /47/ en /45/ obtenemos que la producción de ozono es:

$$P_{\text{O}_3} = 2k_{54} \left(\frac{P_{\text{HO}_3}}{k_{46}} \right)^{1/2} [\text{NO}] \quad /69/$$

Como se puede observar, la producción de ozono (/69/) variará linealmente con la concentración de NO, que a la vez resulta independiente de la concentración de los COVs (a excepción de las reacciones de producción de HO_x).

Este caso se conoce como régimen de producción de ozono limitado por NO_x (72).

CASO II: Alta concentración de NO_x respecto a COVs

En esta situación, contrariamente al caso I, la velocidad de reacción /44/ resulta ser mayor respecto de la reacción /46/, de este modo, en la ecuación /68/ es posible despreciar el primer término frente al segundo, y la concentración de radicales hidroxilos se puede expresar:

$$[\text{OH}] = \frac{P_{\text{HO}_x}}{k_{44} [\text{NO}_2] [\text{M}]} \quad /70/$$

Remplazando la ecuación /70/ en la /68/ obtenemos la concentración de radicales peróxidos:

$$[\text{HO}_2] = \frac{P_{\text{HO}_x} k_{47} [\text{RH}]}{k_{54} k_{44} [\text{NO}] [\text{NO}_2] [\text{M}]} \quad /71/$$

Y reemplazando la ecuación /71/ en la /66/ se tiene que la producción de ozono resulta ser:

$$P_{\text{O}_3} = P_{\text{HO}_x} \frac{2k_{47} [\text{RH}]}{k_{44} [\text{NO}_2] [\text{M}]} \quad /67/$$

Esta última ecuación indica que la producción O_3 aumenta linealmente con concentraciones del hidrocarburo pero lo hace inversamente con la concentración de NO_2 . A este caso se llama régimen de producción de ozono limitado por COVs (72).

Pues bien, como podemos apreciar, la dependencia de la producción de ozono con NO_x y COVs, es bastante diferente entre ambos regímenes.

DIAGRAMA DE ISOPLETAS DE OZONO

Como ya hemos establecido en la sección anterior, el ozono producido en la troposfera es el resultado de una serie de reacciones químicas complejas, que involucran principalmente a compuestos orgánicos volátiles (COVs) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Pues bien, la cantidad de estos contaminantes y sus correspondientes emisiones definirán la cantidad máxima de ozono que se pueda formar. Se pueden lograr niveles iguales de ozono con proporciones distintas de estos dos contaminantes. Incluso, en ciertas condiciones, reducir uno de los dos independientemente del otro, puede incrementar las concentraciones de ozono (5, 72, 76-78).

La relación entre estos dos precursores puede modelarse en una gráfica de curvas de igual concentración de ozono (isopletas), la que muestra la máxima concentración de ozono producido para determinadas concentraciones iniciales de COVs y NO_x , representada por las líneas continuas en la Figura 6.6 (79). Por otra parte, también se ilustra la máxima concentración de ozono producida para una determinada razón de COVs/ NO_x , mediante una línea punteada en la misma figura.

De esta figura de isopletas es posible identificar también las dos condiciones límites establecidas con anterioridad, producción de ozono limitada por NO_x o por COVs, las que dependen de la razón COVs/ NO_x . Así, en el caso de encontrarnos en un régimen de producción de ozono limitado por COVs, es decir, una alta razón COVs/ NO_x , una disminución en la concentración de

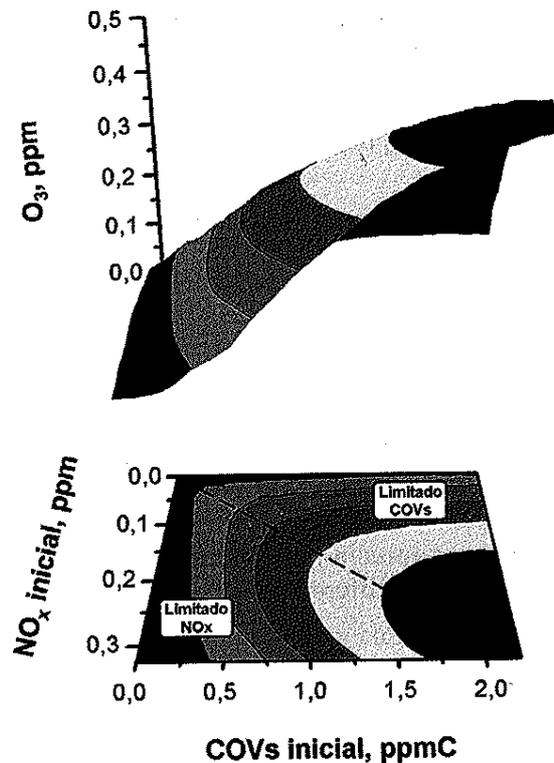


Figura 6.6. Gráficos de isoplefas para la producción de ozono en función de las concentraciones iniciales de NO_x y COVs. Adaptado de Ihl T. M. El problema del "smog" de verano en Santiago: Generación, Dispersión y transporte de ozono. *Rev Geográfica de Chile Terra Australis* 1998; 43: 93-118.

NO_x producirá una disminución en la producción de ozono. Mientras que si la producción de ozono está limitada por NO_x , es decir, una razón baja de COVs/NO_x , una disminución en las concentraciones de COVs también producirá una disminución en la concentración de ozono.

Las estrategias de abatimiento de ozono, en una zona urbana determinada, deben diseñarse a partir de identificar la región de esa gráfica que representa mejor sus características en términos de la proporción dominante entre los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno, es decir, del régimen de producción de ozono, debido a que en localidades donde la proporción de COVs/NO_x es alta resulta beneficioso el control de las emisiones de NO_x y, por el contrario, si esta proporción es baja, la concentración de ozono podría verse incrementada por la disminución de las emisiones de NO_x (35, 76). Por lo tanto, dependiendo del valor de esta proporción deberá darse prioridad al abatimiento de uno de los precursores en particular.

6.4. OZONO, METEOROLOGÍA Y GEOGRAFÍA

Al momento de evaluar episodios de contaminación atmosférica, se hace relevante el conocimiento de los parámetros que determinan las condiciones meteorológicas, en orden a caracterizar el rol que establecen condiciones favorables a la formación y acumulación de ozono (79-81). De allí que los episodios de alta contaminación se podrán encontrar asociados a las siete condicionantes siguientes:

1. INSOLACIÓN

La insolación tiene una alta incidencia en contaminantes que tienen su origen en reacciones fotoquímicas, debido a que la eficiencia de estas reacciones se incrementa con el aumento de la radiación solar.

2. TEMPERATURA AMBIENTAL

Las temperaturas elevadas favorecen la producción de ozono debido a que hace que las reacciones químicas sean más favorecidas y, por otra parte, se incrementan las emisiones evaporativas de precursores de ozono.

3. VELOCIDADES Y DIRECCIÓN DEL VIENTO

Velocidades de viento reducidas permiten la acumulación de los precursores y la subsiguiente formación de altas concentraciones de ozono y, por el contrario, altas velocidades del viento permitirán una dilución de las emisiones y del ozono, disminuyendo la posibilidad del desarrollo de episodios de alta contaminación. Por otra parte, la dirección del viento puede ser relevante al momento de analizar el transporte de ozono y de sus precursores desde determinadas zonas de alta a zonas de baja concentración.

4. HUMEDAD RELATIVA

La humedad relativa presenta efectos positivos y negativos para la formación de ozono, por una parte, un incremento produce un aumento de contenido de agua en la atmósfera, lo que puede conducir a un incremento en la formación de radicales OH y puede llevar a la formación de hidrometeoros que favorecerán algunas reacciones que ocurren en fase heterogénea. Por otra parte, los hidrometeoros podrían disolver algunas especies químicas, de modo que pueden ser removidas de la fase aérea y no se encuentren disponibles para reaccionar y conducir posteriormente a la formación de material particulado.

5. PRECIPITACIONES

La precipitación provee de un mecanismo eficiente de remoción de contaminantes atmosféricos, debido a que en las gotas de lluvia se disuelven y se arrastran moléculas que se encuentran en fase aérea.

6. INVERSIÓN TÉRMICA

El establecimiento de una capa de inversión térmica impide la dispersión vertical de los contaminantes, producto de que se encuentran con una capa superior de aire más cálido, lo que evita su dilución permitiendo el incremento de su concentración superficial.

7. GEOGRAFÍA

Otro factor que resulta relevante al momento de analizar la contaminación por ozono resulta ser la situación geográfica de determinada localidad, dado que puede hacerla potencialmente favorable para la ocurrencia de episodios de alta contaminación por ozono. Por ejemplo, la geografía puede condicionar ciertas condiciones meteorológicas que favorezcan una mala dispersión de los contaminantes precursores de ozono.

6.5. CONTAMINACIÓN POR OZONO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO DE CHILE

Desde el punto de vista de calidad de aire, Santiago presenta significativos niveles de contaminación tanto a nivel de partículas suspendidas como de ozono (82). A pesar de la puesta en marcha de un programa de descontaminación de la ciudad (83), que se remonta desde fines de los años ochenta, y cuyo impacto ha ido mostrando mejorías en diferentes contaminantes normados en Chile (84), el ozono se ha situado como una de las principales excepciones que, por el contrario, ha ido en un empeoramiento (12, 82). Desde 1996, mediante decreto supremo, la Región Metropolitana fue declarada Zona Saturada para cuatro contaminantes: ozono (O_3), material particulado respirable (MP10), partículas en suspensión (PTS) y monóxido de carbono (CO); y Zona Latente por los elevados niveles de dióxido de nitrógeno (NO_2) presentes en el aire (16). Lo anterior dio pie para que la Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) iniciara la elaboración de un Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA) para la región Metropolitana, el cual se oficializó el 6 de junio de 1998 a través del Decreto Supremo N° 16, suscrito por el Presidente de la República y 11 ministros (85) y que con posterioridad fue modificado mediante Decreto Supremo

N°20 (86) y N° 58 (87). El PPDA ha mostrado un impacto en la mejoría en los niveles de calidad de aire para los diferentes contaminantes normados en Chile, sin embargo, el ozono se ha situado como una de las principales excepciones (82).

La norma de calidad primaria para ozono estableció inicialmente una norma diaria de calidad de aire de 80 ppbv por hora, la que recientemente ha sido modificada a 60 ppbv como promedio móvil de ocho horas (88).

La condición geográfica de la ciudad de Santiago le impone un fuerte obstáculo a la circulación de vientos a través de la cuenca conformada por los ríos Maipo y Mapocho (ver Figura 6.7) (80), lo que trae como consecuencia una baja renovación de las masas de aire al interior de ésta, con la consiguiente acumulación de contaminantes (79, 80, 91). A esto se suma que, frecuentemente en invierno, se dan condiciones meteorológicas adversas para la dispersión de contaminantes. Presenta una inversión térmica de subsidencia debido a la presencia del anticiclón del Pacífico, prácticamente todo el año, y es lo que da cuenta de la alta estabilidad atmosférica de la región, lo que se traduce en una baja tasa de recambio de las masas de aire al interior de la cuenca. La base de la inversión térmica se localiza en los meses de invierno en torno a los 400 m de altura, mientras que en verano llega a alrededor de los 1.000 m (80).

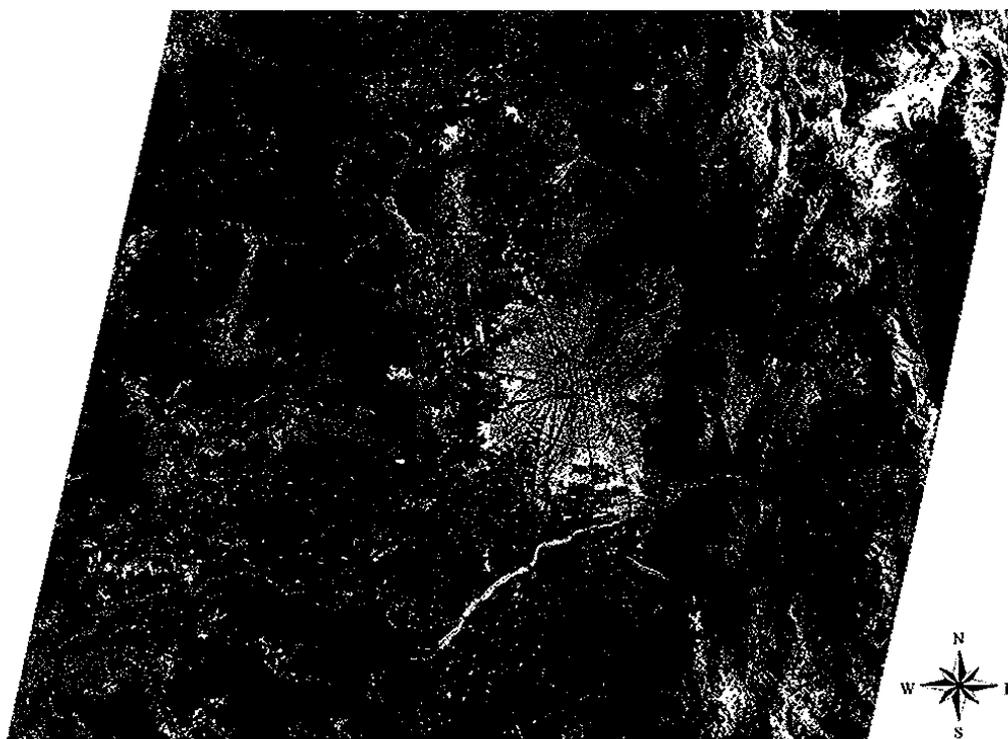


Figura 6.7. Situación geográfica de la ciudad de Santiago. Imagen satelital publicada con autorización proyecto OTAS

En la ciudad de Santiago, la insolación y la temperatura, Figura 8a y 8b (92), resultan ser mayores en los meses de diciembre y enero, en los cuales la nubosidad es baja y predominan los días despejados (92), esto resulta de extrema relevancia en la producción fotoquímica de ozono, dada su naturaleza fotoquímica. La insolación es mayor en el período estival, con un máximo de 10 horas, y menor en los meses de invierno, por la mayor cobertura de nubes, con un mínimo del orden de 3 horas. El promedio de temperatura anual es de 14°C, mientras que en invierno el promedio es de 9°C y en verano es de 22°C, con máximos de 35°C.

Los vientos en la ciudad son débiles, con un promedio de 2,2 m/s, y están caracterizados por una brisa valle-montaña, los que circulan de sur-oeste durante el día y en dirección contraria durante la noche (79, 80). Este régimen de vientos se ve intensificado en los meses de verano, lo que permite una mejor dispersión de contaminantes y, aun así, en esos meses se presentan episodios de contaminación por ozono. En los períodos de invierno se da la mayor estabilidad atmosférica y con ello menores velocidades de viento promedio, Figura 6.8c.

Las precipitaciones alcanzan en un año normal del orden de los 330 mm anuales, las que se distribuyen principalmente en los meses de mayo a septiembre, siendo los meses climatológicamente más lluviosos los de junio y julio, mientras que los de menores precipitaciones son los correspondientes a la temporada estival y, por ende, resultan ser los de menor humedad relativa (Figura 6.8d). Así mismo, no se dan períodos de precipitación continuos, ante lo cual, el efecto de remoción de contaminantes no se extiende más allá de su duración.

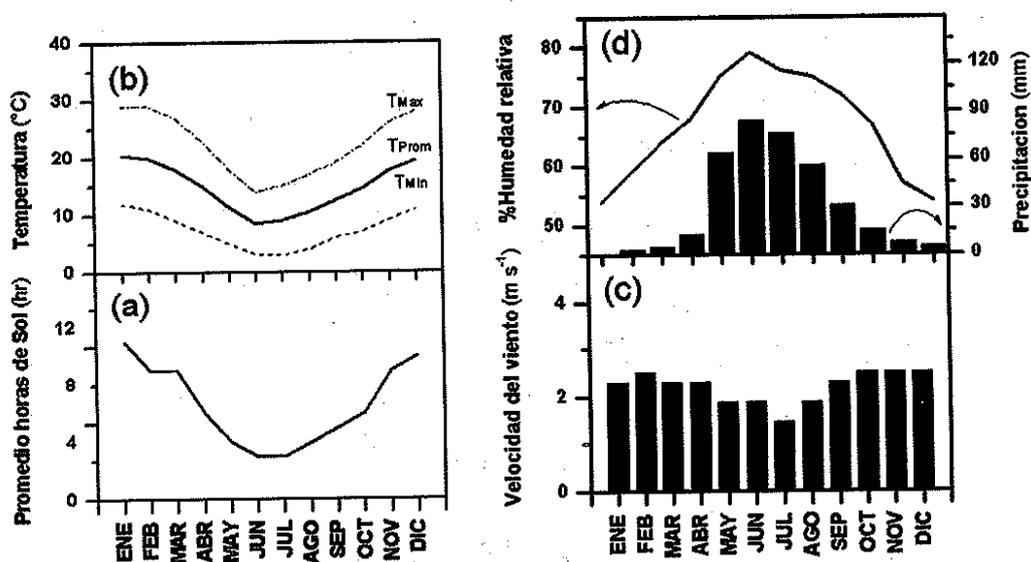


Figura 6.8. (a) Precipitaciones y horas de sol, (b) temperaturas (c), vientos y (d) humedad relativa, medias mensuales, en la ciudad de Santiago. Source of climatic data: M. Müller, 1983: Handbuch ausgewählter Klimastationen der Erde. Universität Trier. Forschungsstelle Bodenerosion.

La humedad relativa en general es baja (Figura 6.8d), con un promedio de 64% y valores máximos y mínimos mensuales registrados de 75% en junio (invierno) y 54% en diciembre (verano).

RED DE MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

La ciudad de Santiago desde el año 1988 cuenta con una red oficial de Monitoreo Automático de Calidad del Aire y Meteorología (Red MACAM-2) (93). Las estaciones de monitoreo se encuentran ubicadas en distintos lugares de la ciudad (Figura 6.9) y han permitido seguir el comportamiento de los contaminantes en la cuenca atmosférica de Santiago, realizándose estudios que han permitido mejorar su eficiencia en la medición de parámetros de calidad del aire (94).

Todas las estaciones monitorean periódicamente monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), ozono (O₃), material particulado (MP10) y, en la actualidad, en al menos tres de ellas se miden óxidos de nitrógeno (NOx). En la Tabla 6.3 se pueden apreciar los contaminantes que las estaciones están registrando, el nombre de cada una de ellas y el año en el que comenzaron a operar.

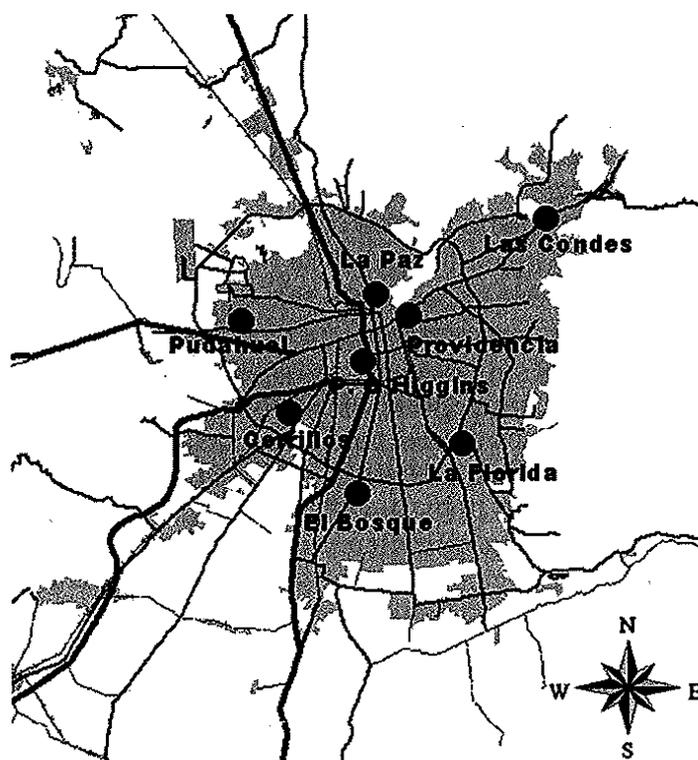


Figura 6.9. Ubicación de las estaciones de la red oficial de Monitoreo Automático de Calidad del Aire y Meteorología. (Red MACAM-2).

Tabla 6.3. Contaminantes medidos en cada estación en la red oficial de Monitoreo Automático de Calidad del Aire y Meteorología

Nombre (ubicación)	Año inicio	Contaminantes medidos						
		CO	SO ₂	O ₃	MP ₁₀	MP _{2.5}	NO _x	NO ₂
Providencia [†]	1988	✓	✓	✓	✓		✓ [‡]	✓ [‡]
La Paz	1988	✓	✓	✓	✓			
La Florida	1997	✓	✓	✓	✓			
Las Condes	1988	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Parque O'Higgins	1988	✓	✓	✓	✓	✓	✓ [‡]	✓ [‡]
Pudahuel	1997	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cerrillos	1997	✓	✓	✓	✓		✓	✓
El Bosque	1997	✓	✓	✓	✓			

[†]Estación de monitoreo retirada. [‡] Mediciones hasta 1996

OZONO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

El ozono en la ciudad de Santiago no presenta una distribución homogénea, lo que se debe al tipo de reacciones que gobiernan la formación de ozono y a las características meteorológicas y geográficas de la cuenca de Santiago.

Las concentraciones promedio anuales para ozono en el período comprendido entre los años 1997 y 2003 para la ciudad de Santiago (82), se presentan en la Figura 6.10a, donde es posible apreciar que este contaminante no ha presentado reducciones significativas en este período, por el contrario, ha aumentado su concentración a pesar de contar con un plan de descontaminación para la ciudad.

Las máximas concentraciones que se registraron para este contaminante en la cuenca de Santiago, ver Figura 6.10b, sobrepasan con creces la norma primaria de calidad del aire, a 80 ppbv/h (160 µg/m³), presentando valores máximos en cada año que superan los 160 ppbv/h. Esta norma primaria fue modificada en data reciente a 61 ppbv (120 µg/m³) como promedio móvil de 8 horas (88).

La modificación de la norma de concentración horaria a un promedio móvil de ocho horas, envuelve una subestimación de la concentración horaria mayor a 50%, lo cual se puede apreciar en la Figura 6.11. Por otra parte, se produce un desfase temporal entre la máxima horaria y la del promedio móvil de 8 horas, en un rango de dos a tres horas. Este desfase temporal redundará en efectos a corto plazo en la salud de las personas por exposición a altas concentraciones de ozono. Un resultado de esta modificación es que se reducen en alrededor de 7% las excedencias constatadas en Santiago (95).

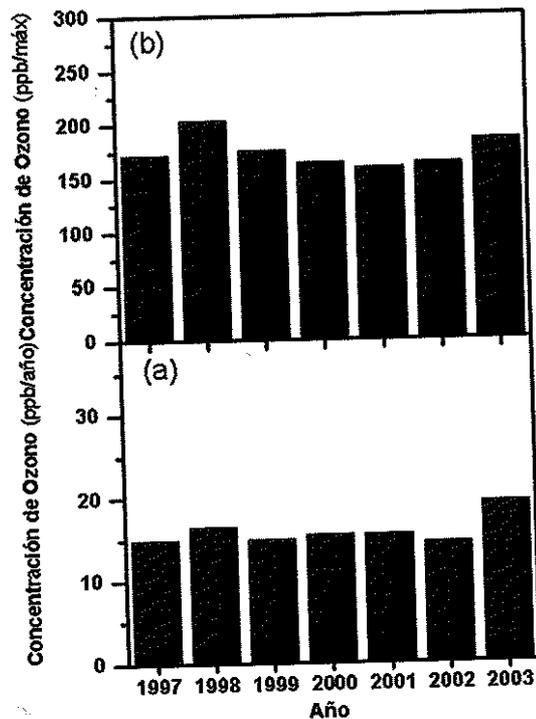


Figura 6.10. Concentraciones horarias de ozono entre los años 1999 y 2003 de los datos recolectados por la red MACAM. (a) Concentración promedio para las ocho estaciones de la red de monitoreo. (b) Concentraciones en la estación ubicada en la comuna de Las Condes (Fuente CENMA y SESMA).

En la Figura 6.12a y 6.12c es posible visualizar la pronunciada variación estacional de las máximas concentraciones horarias de ozono medidas en las estaciones de Cerrillos y Las Condes. Se puede observar que en los meses de verano se presentan las máximas concentraciones debido principalmente a la mayor radiación solar incidente y a la mayor temperatura que se presenta en dicho período del año y, por el contrario, en los meses de invierno los niveles de concentración de ozono resultan ser los más bajos del año. Por otra parte, en sectores de la ciudad la norma primaria es sobrepasada sistemáticamente. En este sentido, en la comuna de Las Condes la norma de 80 ppbv/hr fue sobrepasada en más de 35% en el período comprendido entre los años 1999 y 2003 (Figura 6.12), mientras que en la comuna de Cerrillos no se sobrepasa más allá del 7% de los días en el mismo período (Figura 6.12).

Así mismo, se ha logrado establecer que las estaciones ubicadas en los sectores de La Florida y de Las Condes son las que presentan los mayores niveles de contaminación por ozono (90, 96). Sin embargo, las estaciones ubicadas en las comunas de El Bosque y el sector poniente, esto es Pudahuel, Cerro Navia y

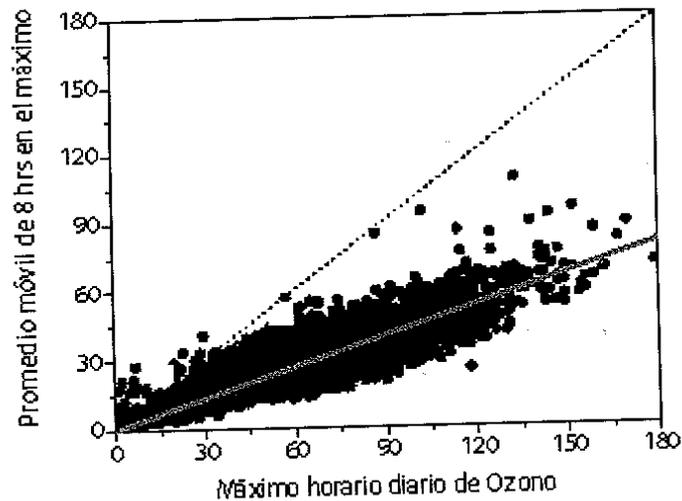


Figura 6.11. Correlación entre las concentraciones máximas diarias horarias y el promedio móvil de 8 horas, para el máximo horario de ozono entre los años 1999 y 2003 de los datos recolectados en las estaciones de Las Condes, La Florida, Cerrillos y Parque O'Higgins en la red MACAM. La pendiente es de $0,444 \pm 0,001$ y el coeficiente de correlación es $0,871$ y una desviación estándar de $6,6$ ppbv (Fuente de datos para ozono CENMA y SESMA).

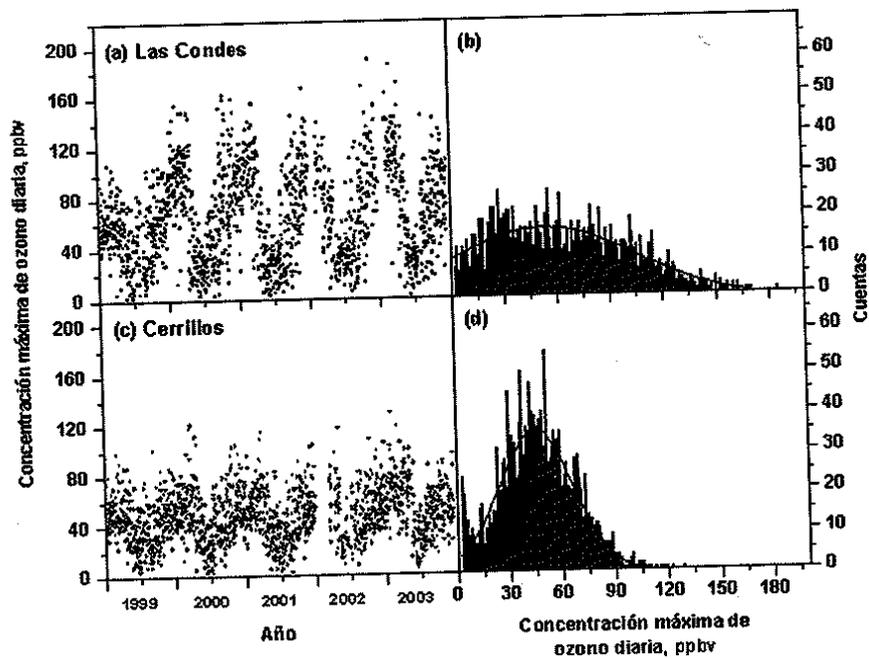


Figura 6.12. (a y c) Concentraciones horarias y (b y d) histogramas de las concentraciones máximas horarias de ozono entre los años 1999 y 2003, en dos estaciones de la red MACAM (a y b) Estación de Cerrillos (b y d) Estación de Las Condes. (Fuente de datos CENMA y SESMA)

Lo Prado, de data más reciente, exhiben un comportamiento general similar al detectado en las áreas céntricas de la ciudad. Lo anterior da cuenta de la distribución no homogénea de la concentración de ozono en la ciudad.

En relación al comportamiento diario de las concentraciones de ozono, de la Figura 6.13 podemos observar el perfil promedio diario para las estaciones de Las Condes y Cerrillos para el año 2003. Se puede apreciar que el ozono exhibe un patrón diario pronunciado, con un mínimo nocturno y un máximo durante las primeras horas de la tarde (13 y 15 hrs). Las concentraciones de ozono presentan una singularidad durante la noche, en donde exhiben un máximo local, que decae al amanecer. Esto puede interpretarse como el resultado de la formación de una capa de inversión térmica nocturna, a baja altura, que impide los flujos convectivos y hace que el ozono incremente su concentración. Así, la capa nocturna es destruida por los procesos de convección que se inician con el calentamiento diferencial entre el suelo y la atmósfera circundante en las primeras horas de la mañana.

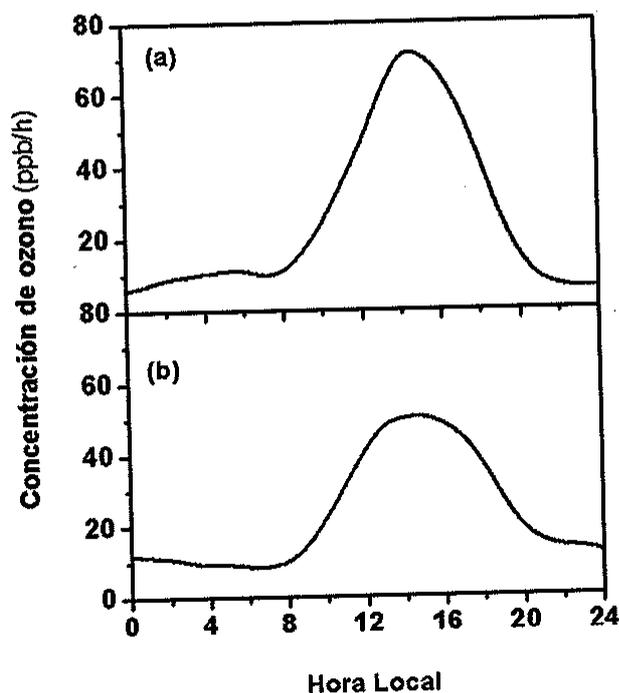


Figura 6.13. Perfiles promedio para concentraciones horarias para ozono para el año 2003 en las estaciones de (a) Las Condes y (b) Cerrillos de la red MACAM-2.

PRECURSORES DE OZONO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

El control de las concentraciones de contaminantes secundarios, como en el caso del ozono, introduce un problema adicional, debido a que es necesario regular las emisiones de los precursores: monóxidos de nitrógeno, monóxidos de carbono y compuestos orgánicos volátiles, como veremos a continuación.

ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA CUENCA DE SANTIAGO

Este es uno de los gases para los cuales la Región Metropolitana fue declarada como zona latente, es decir, su concentración en la atmósfera es elevada, pero aún no sobrepasa la norma. Al igual que el ozono, este contaminante en concentraciones elevadas produce trastornos a la salud de las personas como irritación de la piel y mucosas, bronquitis, tos, daño celular en el pulmón, edema pulmonar y, en exposiciones severas, puede causar la muerte (37).

En la ciudad de Santiago, las concentraciones promedio anuales en el período comprendido entre los años 1998 y 2002 se encuentran entre los 17 y 25 ppbv (Figura 6.14). Cabe destacar que la norma ambiental para el NO_2 (53 ppbv), no ha sido sobrepasada a la fecha como promedio anual (82).

Sin embargo, cabe mencionar que los monitores de NO_x instalados en las estaciones tuvieron problemas operacionales, debido principalmente a las altas concentraciones que para este contaminante se presentaban en la cuenca de Santiago.

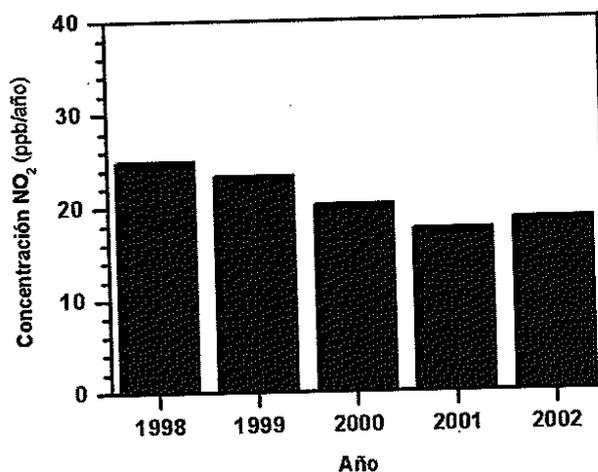


Figura 6.14. Concentraciones promedio anuales para NO_2 en la ciudad de Santiago para el período comprendido entre los años 1998 y 2002, obtenidas a partir de datos recolectados por las estaciones de Las Condes y Pudahuel de la red MACAM (fuente CONAMA).

De acuerdo a las mediciones registradas, la concentración del NO_2 presenta un ciclo estacional marcado, encontrándose las máximas concentraciones en el período invernal, entre mayo y julio, y las mínimas en los meses de verano (Figura 6.15). Se caracteriza por presentar un comportamiento en general similar en todas las estaciones de monitoreo, sin embargo, los meses que presentan los mayores índices se registran en las estaciones de monitoreo ubicadas en los sectores más céntricos de Santiago. En cambio las estaciones más periféricas, como Pudahuel, presentan índices más bajos.

Este comportamiento puede ser explicado por la alta tasa de destrucción fotoquímica que ocurre en los meses de verano y por variables meteorológicas, entre las que se destacan la altura de la capa de inversión térmica y la velocidad de los vientos, variables que en los meses de invierno incrementan la concentración de este contaminante.

Las emisiones de NO_x , principalmente de origen antropogénico, producto de la oxidación del nitrógeno en procesos de combustión a altas temperaturas, conlleva la formación de NO_2 y NO , siendo este último rápidamente oxidado a NO_2 (97).

La contribución a la emisión de óxidos de nitrógeno por actividades sectoriales se conforma principalmente por transporte, con más de 80%, seguido de la

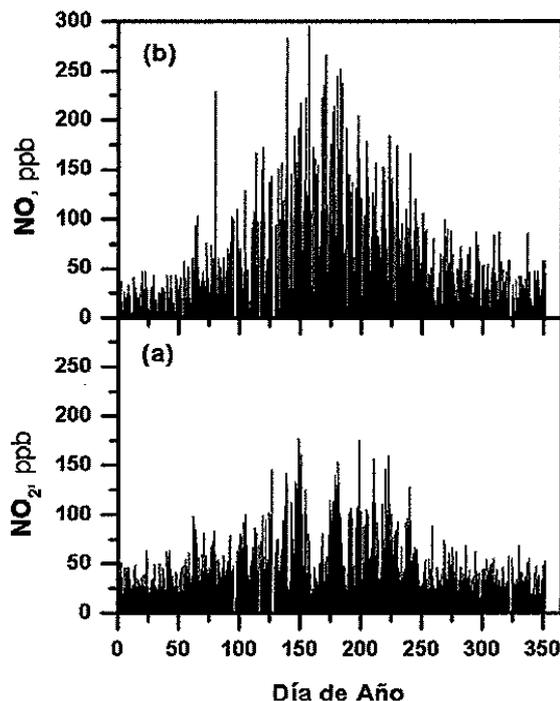


Figura 6.15. Concentraciones horarias para (a) NO_2 y (b) NO en la estación de Las Condes para el año 2003. Gráfico obtenido de datos recolectados por la red MACAM (Fuente de datos SESMA).

industria, el comercio, la construcción, las emisiones residenciales y, finalmente, las emisiones provenientes de la agricultura, las que son alrededor de 1% (98). De allí que el ciclo diario para los NO_x presenta las máximas concentraciones alrededor de las primeras horas de la mañana y del atardecer, debido al mayor flujo vehicular que se presenta en dichas horas del día.

La ciudad de Santiago cuenta con un mapa de distribución de emisiones de NO_x , desarrollado a partir del inventario de emisiones de la ciudad. Este trabajo se enmarca dentro del proyecto de Cooperación Técnica Chileno-Alemán, llamado "Bases para el Ordenamiento Territorial Ambientalmente Sustentable de la Región Metropolitana de Santiago (OTAS) (99), el que se inició el año 1996 y que ha tenido por objeto el apoyar la planificación de la ciudad, a cargo de los gobiernos regionales. En cuanto a la distribución de las emisiones de NO_x , podemos indicar que éstas se encuentran localizadas principalmente en el centro de la ciudad (Figura 6.16).

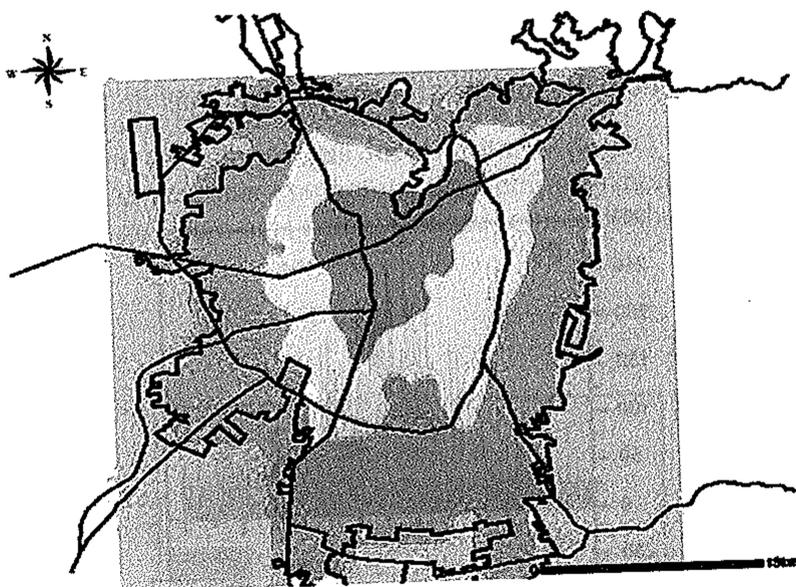


Figura 6.16. Distribución de las emisiones de NO_x en la ciudad de Santiago estimadas a partir del inventario de emisiones (en tons/año). Fuente Proyecto Bases para el Ordenamiento Territorial Ambientalmente Sustentable de la Región Metropolitana de Santiago (OTAS).

MONÓXIDO DE CARBONO EN LA CUENCA DE SANTIAGO

El monóxido de carbono de la ciudad es emitido por fuentes directas, siendo la principal el transporte, con cerca del 90%. Este contaminante es bastante estable en atmósferas urbanas teniendo un tiempo de vida del orden de un mes (12, 82). Este contaminante se rige con una norma horaria de 20 ppmv y otra que con-

templa un promedio móvil de ocho horas de 5 ppmv. Como puede apreciarse en la Figura 6.17, este contaminante presenta concentraciones horarias entre 11 y 18 ppmv como promedio anual, para el período comprendido entre los años 1997 y 2002 (82).

El monóxido de carbono presenta un ciclo estacional similar al de los óxidos de nitrógeno y se encuentra influenciado por las mismas variables (Figura 6.18). En general, para todas las estaciones de monitoreo el CO presenta un acentuado incremento en los meses de mayo a julio, detectándose las mayores concentraciones en la estación Parque O'Higgins. Los meses con menores índices se registran en enero, febrero y a finales del año, en los meses de octubre a diciembre. Entre las estaciones de monitoreo de calidad del aire que presenta los menores índices de CO corresponde a la estación de Las Condes.

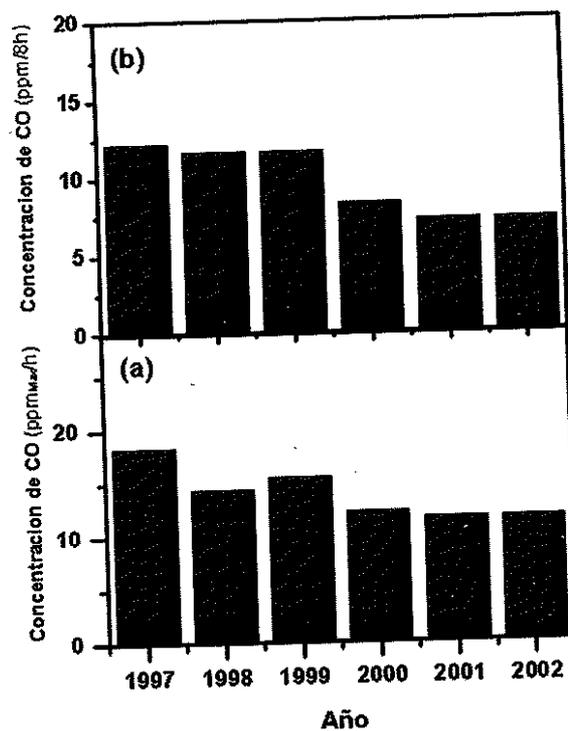


Figura 6.17. Evolución de las concentraciones anuales de CO entre los años 1997 y 2002. (a) Promedio anual de concentraciones horarias. (b) Promedio anual del promedio móvil de 8 horas (fuente: CONAMA).

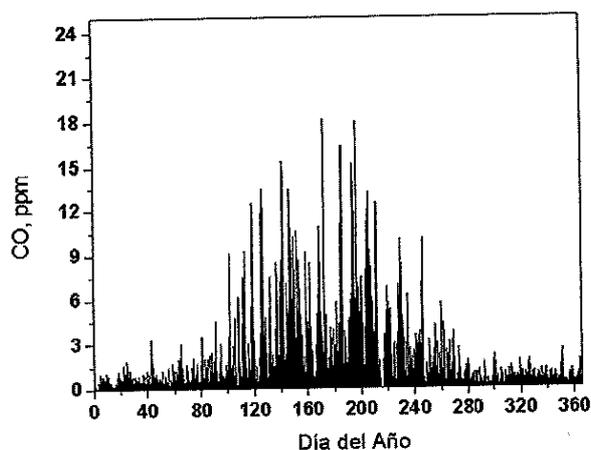


Figura 6.18. Ejemplo de la variación estacional de la concentración de CO. Gráfico obtenido de datos recolectados por la red MACAM en la estación de Pudahuel para el año 1999 (fuente: CENMA y SESMA).

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) desempeñan un papel importante como precursores de ozono en atmósferas urbanas. Su origen responde principalmente a fuentes biogénicas (60%), con mayoría de especies del tipo alcanos, mientras que las contribuciones antropogénicas corresponden a emisiones evaporativas de combustibles, solventes, fugas de gases y de emisiones de combustiones incompletas.

A pesar de que la ciudad de Santiago enfrenta con frecuencia episodios de contaminación por ozono, existen escasos registros de mediciones de COVs en su atmósfera urbana. Además, para estos contaminantes no existe una norma primaria, aun cuando resultan ser altamente dañinos para la salud de las personas, además de ser varios de ellos carcinogénicos.

Mediciones realizadas en octubre de 2002 han permitido establecer que propano, eteno, acetileno, tolueno e isopentano son las especies que se encuentran en mayor concentración tanto en Santiago Centro como en Las Condes. En la primera localidad, los máximos de concentración ocurren hacia el medio día, sin embargo, en Las Condes se dan un poco más tarde, hacia las 14:00 horas, indicándonos que parte de su contaminación proviene por transferencia de masa desde el centro de la ciudad (63).

En las determinaciones realizadas del año 2002, también se estableció que los alcanos son la fracción más importante, siendo los aromáticos la segunda en importancia (30%) y los alquenos la tercera, en tanto que los alquinos e isoprenos fueron la fracción más pequeña. Sin embargo, estudios de equivalentes

de propano señalan que los alquenos forman la fracción más importante por la mañana, mientras que al mediodía predominan los aromáticos y en la tarde los isoprenos (63).

Estos antecedentes ponen de manifiesto cuáles COVs resultan ser más abundantes en la atmósfera de Santiago, a fin de jerarquizarlos en términos de su reactividad, distribución y temporalidad. De este modo, una de las tareas fundamentales que en este ámbito resultan ser de interés, es el generar índices de la actividad fotoquímica y de la capacidad oxidante de la atmósfera santiaguina.

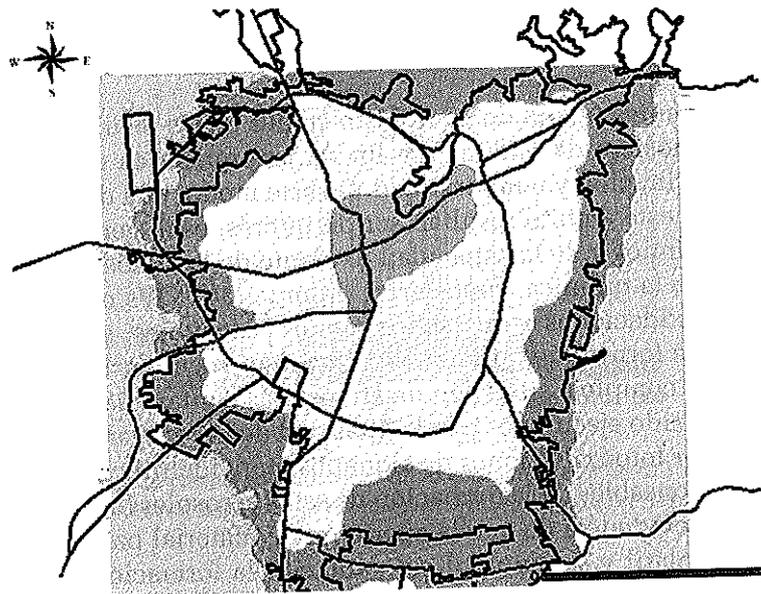
Por otra parte, la química troposférica de muchos COVs oxigenados, provenientes de fotooxidaciones y sus subsecuentes reacciones, generan productos que pueden ir a la formación de aerosoles orgánicos secundarios (27), agregando otra variable a la compleja situación de atmósferas contaminadas. Así, numerosos estudios han sido ejecutados con la finalidad de investigar la cantidad de aerosol formado por fotooxidaciones de alquenos, para identificar y cuantificar los compuestos responsables de la formación de estos aerosoles (9, 22, 100, 101). Por otro lado, existe evidencia de que la aparición de material particulado orgánico secundario no volátil y semivolátil coincide con la formación de ozono (101), observándose también que durante los meses de invierno, el material orgánico secundario semivolátil es formado tanto durante el día como en la noche.

Un mapa de distribución espacial de las emisiones de COVs en la ciudad de Santiago fue desarrollado en el marco del proyecto OTAS. De acuerdo a este estudio, estas emisiones se concentran en el centro de la ciudad, particularmente en las comunas de Santiago y Providencia, y disminuyen hacia la periferia (Figura 6.19), al igual que los gases NO_x y CO.

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE OZONO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

En las Figuras 6.20 y 6.21 se muestran la distribución espacial de los valores máximos diarios y el período de duración en la excedencia de la norma de las concentraciones de ozono troposférico en el año 1999, respectivamente (96). La distribución se estimó a partir de los datos recopilados por la red MACAM y de la aplicación de un modelo analítico de regresión múltiple, que se encuentra asociado a archivos en formato de lectura del sistema de información geográfico IDRISI, que permite obtener la distribución espacial de los valores máximos de concentración de ozono.

Esta distribución muestra una correlación entre las concentraciones máximas de ozono y la topografía local. En la Figura 6.20 se aprecia la distribución espacial de concentración máxima media anual de ozono, confirmando que las comunas de la Región Metropolitana más afectadas por altas concentraciones de ozono son aquellas que se encuentran en el sector nororiente de la ciudad: las comunas de Vitacura, Las Condes, La Dehesa y Lo Barnechea; y zonas de la ladera andina occidental, las que exhiben valores máximos medios en torno a los 180 ppbv, para el



$10 > \text{COVs}$
 $10 \leq \text{COVs} < 50$
 $50 \leq \text{COVs} < 100$
 $100 \leq \text{COVs} < 200$
 $200 < \text{COVs}$

Figura 6.19. Distribución de las emisiones de COVs en la ciudad de Santiago, estimadas a partir del inventario de emisiones (en tons/año). Fuente: Proyecto Bases para el Ordenamiento Territorial Ambientalmente Sustentable de la Región Metropolitana de Santiago (oras).

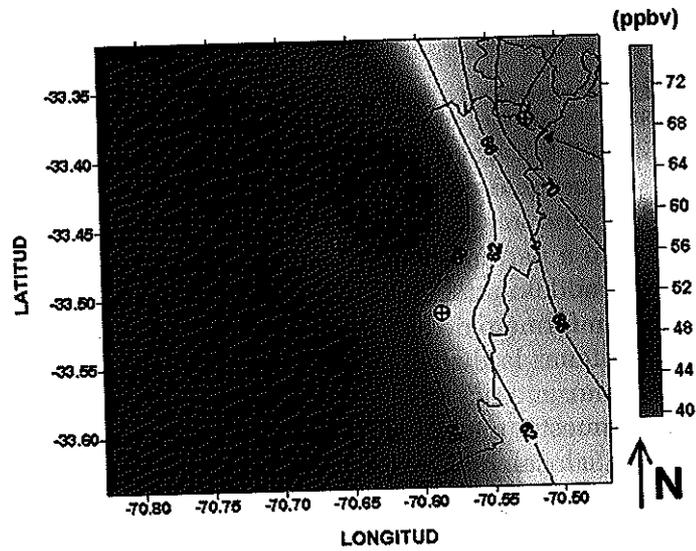


Figura 6.20. Distribución espacial de la concentración máxima media anual de ozono para el año 1999. Se indican la posición de las estaciones de la red MACAM y el límite de la ciudad. Modelo desarrollado por los autores L. Morales y C. Godoy V., Capítulo 7 del presente texto..

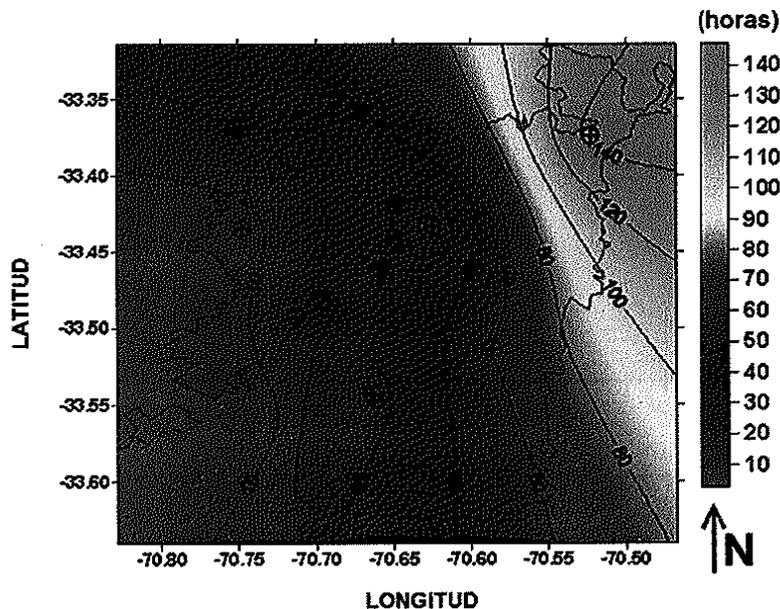


Figura 6.21. Distribución espacial del número de horas anuales promedio sobre la norma horaria de ozono para el año 1999. Se indican la posición de las estaciones de la red MACAM y el límite de la ciudad. Modelo desarrollado por los autores L. Morales y C. Godoy V., Capítulo 7 del presente texto.

año 1999. Por otra parte, se observa que las concentraciones disminuyen hacia el sector sur poniente de la ciudad, zona que se encuentra en la parte baja del valle, en donde se exhiben valores medios cercanos a los 40 ppbv.

En la Figura 6.21 se muestra el número de horas de excedencia a que está expuesta la población respecto a la norma (96). Se puede apreciar que en sectores como la comuna de Las Condes, resultan ser de los más afectados, con exposiciones anuales en niveles peligrosos de alrededor de 140 horas.

En cuanto al ciclo diario del ozono podemos indicar que los máximos se presentan entre las 13 y 15 horas (Figura 6.22), lo que coincide con el período de mayor insolación solar y de máxima actividad fotolítica para la producción de ozono.

El comportamiento fotoquímico de los gases NO_x y O_3 se estudió en dos zonas de la ciudad de Santiago (comunas de Cerrillos y Las Condes), de modo de establecer el grado de desviación del estado fotoestacionario para el sistema $\text{NO}_x\text{-O}_3$, en algunos días en los que se excedió la norma de ozono (102).

Para estimar el grado de desviación del estado fotoestacionario del sistema $\text{NO}_x\text{-O}_3$, hemos empleado el cociente entre las constantes de velocidad para las reacciones /24/ y /26/, parámetro que se relaciona con las concentraciones de ozono y NO_x de acuerdo a la ecuación /30/, de la siguiente manera:

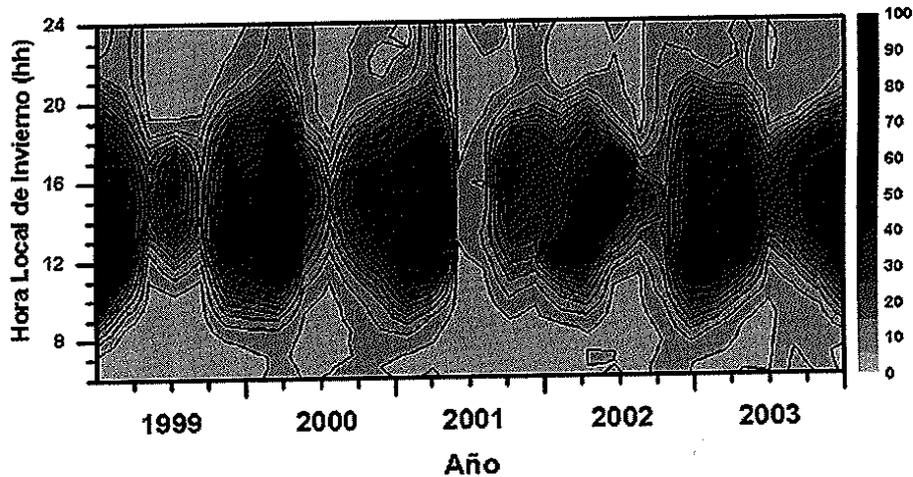


Figura 6.22. Distribución temporal de concentraciones promedio horarias de ozono para el período 1999-2003 para las estaciones de la red MACAM. Fuente de datos CENMA y SESMA.

$$\frac{j_{24}}{k_{26}} = [\text{O}_3] \times \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} \quad /73/$$

en donde j_{24} y k_{26} son las constantes de fotólisis y velocidad para las reacciones /24/ y /26/, y $[\text{O}_3]$, $[\text{NO}]$ y $[\text{NO}_2]$ son las concentraciones de ozono, monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno, respectivamente. Por consiguiente, a partir de los datos recolectados de la red de monitoreo, es posible obtener para cada momento del día el valor de j_{24}/k_{26} . Así mismo, es posible estimar el valor del cociente j_{24}/k_{26} a partir de la estimación de j_{24} , desde la ecuación:

$$j_{24} = \int_{300}^{420} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad /74/$$

en donde $\phi(\lambda)$ y $\sigma(\lambda)$ son el rendimiento cuántico de fotólisis y la sección eficaz para el NO_2 , que se obtienen de datos de literatura, e $I(\lambda)$ es el flujo actínico, el que se calcula mediante el programa JSPECTRA (103), que considera parámetros tales como nubosidad, humedad relativa y tipo de aerosoles presentes. Y del valor de k_{26} que se obtiene de literatura, se estima un valor teórico para el cociente j_{24}/k_{26} .

En la Figura 6.23, se analizan un par de puntos focales de la ciudad de Santiago en un día con superación de la norma de ozono. A su vez, se presentan las desviaciones temporales al estado fotoestacionario expresadas en términos del cociente experimental y teórico (j_{24}/k_{26}). Con ello se representan los perfiles

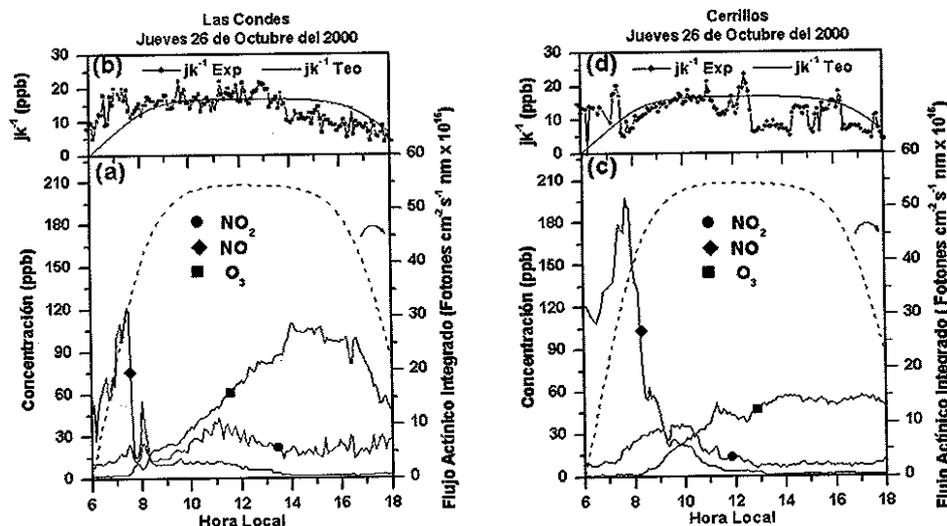


Figura 6.23. Variación diaria de las concentraciones de óxidos de nitrógeno, ozono y de la intensidad de radiación solar (flujo actínico) en las estaciones de Las Condes y Cerrillos (a) y (c) perfiles diarios de concentración para NO_x , O_3 y flujo actínico calculado. (b) y (d) cociente experimental y teórico. Estudio realizado por los autores Ariela Lavados, Manuel A. Leiva y Raúl G.E. Morales, en tesis de Magister de la primera.

temporales de la variación de las concentraciones para los óxidos de nitrógeno y ozono en el transcurso del día, junto a la intensidad del flujo actínico calculado (Figuras 6.23a y 6.23c). Se puede apreciar que las máximas emisiones de NO_x se dan en las horas de la mañana, las que se corresponden con el mayor flujo vehicular, y la máxima concentración de ozono se logra en horas de la tarde, en los horarios de mayor intensidad de irradiación solar y temperatura, entre las 14 y 16 horas.

En cuanto a las desviaciones del estado fotoestacionario, es decir, la variación del parámetro j_{24}/k_{26} (Figura 6.23b y 6.23d), se observan desviaciones positivas y negativas del valor experimental respecto del teórico. Las desviaciones positivas pueden ser atribuidas a masas de aire que se mezclan mediante flujos turbulentos que no siguen la condición fotoestacionaria, mientras que las desviaciones negativas pueden ser atribuidas a la presencia de otras especies que generan ozono y/o consumen NO , tales como COVs (104). El estudio de las desviaciones al estado estacionario del sistema ozono-óxidos de nitrógeno en atmósferas urbanas resulta ser una primera aproximación a la química del ozono, aun cuando resulta de extrema importancia el establecer un sistema de medición sistemático para COVs en la red de monitoreo de calidad de aire, junto con mejorar los monitores de NO_x , para así tener mayores antecedentes

para evaluar el comportamiento del ozono en la ciudad de Santiago y, con ello, proponer medidas adecuadas de gestión para lograr la disminución de este contaminante.

Desde mediados de los años 70, en algunas ciudades de los Estados Unidos y de Europa se ha identificado un comportamiento singular del ozono, denominado *efecto fin de semana* (76, 77, 105). Este efecto se asocia con las mayores concentraciones de ozono observadas los días de fin de semana respecto de los días laborales, a pesar de que las emisiones de NO_x , y en menor grado las de COVs, se reducen los días sábados y domingos. Es a partir de estos antecedentes que se ha procedido a analizar la formación de ozono en relación a las concentraciones relativas de NO_x , sobre la base de un estudio retrospectivo de la tendencia histórica de ozono en la ciudad de Santiago, en el período comprendido entre los años 1999 y 2003.

En este contexto, resulta interesante observar que ciertas correlaciones entre gases vienen a mostrar la interrelación de efectos que se generan, como ocurre entre NO_x y CO, en donde ambos presentan una buena correlación lineal (Figura 6.24) (106). De ahí que también es posible correlacionar el efecto de la formación de ozono con la presencia de otros gases urbanos. Sin embargo, en orden a establecer la existencia del *efecto de fin de semana* en la ciudad de Santiago por el incremento de ozono, se ha buscado caracterizar los días de semana que presentan las máximas emisiones de NO_x o CO y las mínimas de sus correspondientes fines de semana. Por lo general, no se considera en el análisis los días lunes y viernes, por pertenecer éstos a una franja límite de actividades variables de lo que podría ser un día laboral intermedio.

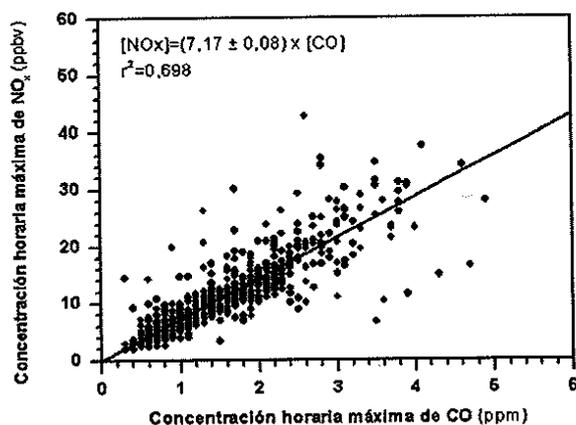


Figura 6.24. Correlación entre la concentración máxima horaria entre CO y NO_x para el período comprendido entre los años 2001 y 2003 para la estación de Las Condes. Figura de los autores D. Andreu, A. Arancibia, F. de la Barrera, M. A. Leiva G., R. Seguel, "Efecto fin de semana en las concentraciones de ozono superficial en la ciudad de Santiago de Chile", VII Encuentro de Química Analítica y Ambiental (2004).

En la Figura 6.25 se observan un conjunto de tendencias que muestran un gradual incremento del efecto planteado para el período 1999-2003. Un mayor efecto se observa para Las Condes que Cerrillos, con 20% y 11%, respectivamente, situaciones que se presentan en la Figura 6.26.

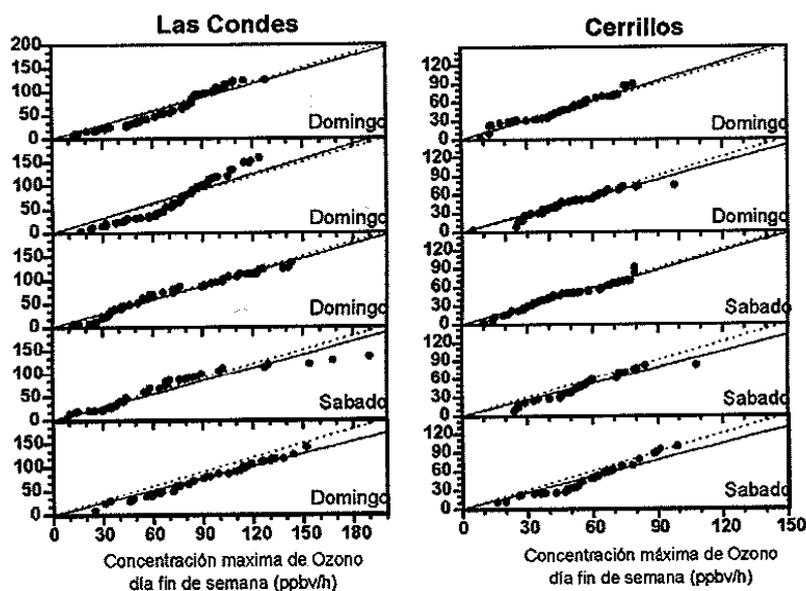


Figura 6.25. Gráficos comparativos de ozono para verificar el efecto fin de semana entre los años 1999-2003 para la estación de Las Condes y Cerrillos de la red MACAM. De los autores. D. Andreu, A. Arancibia, F. de la Barrera, M. A. Leiva G., R. Seguel, "Efecto fin de semana en las concentraciones de ozono superficial en la ciudad de Santiago de Chile", VII Encuentro de Química Analítica y Ambiental (2004).

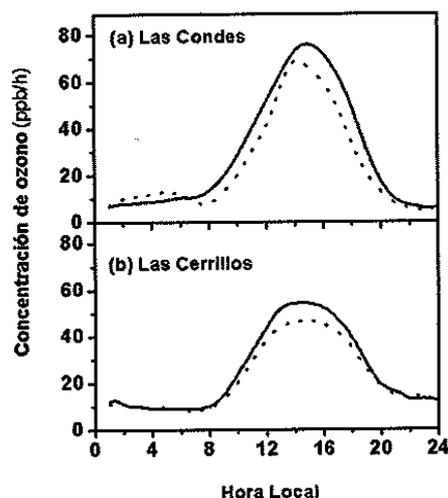


Figura 6.26. Perfiles promedio para concentraciones horarias para ozono en días de semana (línea punteada) y días de fin de semana (línea continua) observados en el año 2003 en las estaciones de Las Condes y Cerrillos de la red MACAM-2.

Dado que en la ciudad de Santiago aún no se utilizan modelos químicos para analizar la dinámica de los niveles de NO_x , COVs y O_3 , no resulta sencillo prever lo que efectivamente está ocurriendo a nivel fotoquímico. Ante lo cual, y en una primera aproximación, podemos aventurar una hipótesis de una posible situación limitada por COVs, sobre la base de considerar la razón observada de 4/1 de COVs/ NO_x estimada a partir del inventario de emisiones (98). Pero aún es necesario realizar una mayor investigación en este punto, siendo altamente conveniente la implementación de un modelo fotoquímico para ozono.

CONDICIONES METEOROLÓGICAS Y OZONO EN LA CIUDAD DE SANTIAGO

Los episodios de alta contaminación por ozono se encuentran asociados no sólo a altas emisiones de precursores de ozono, sino también a condiciones meteorológicas bien características. Es así que, en una determinada área de la ciudad, el nivel de emisiones puede presentar una baja variabilidad durante el día, o día a día y, por tanto, su efecto en la calidad del aire puede ser considerado constante, mientras que la variación de los parámetros meteorológicos que controlan el movimiento, la dispersión, la dilución y, en algunos casos, la cinética de las reacciones químicas de la masa de contaminantes, pueden conducirlos a fuertes variaciones en su concentración.

La distribución espacial que presenta el ozono en la ciudad de Santiago, puede ser racionalizada en términos del patrón de vientos del valle. Así, durante el día los vientos van hacia la zona precordillerana, producto de la insolación diferencial entre la ladera de cerro y el fondo del valle, generando flujos de advección, en tanto que, para el atardecer, ha de producirse el fenómeno contrario.

El aumento de la temperatura atmosférica asociada al calentamiento del día, incide favoreciendo la cinética de las reacciones que envuelven la formación de ozono (108, 109). De ahí que en la Figura 6.27, se puede apreciar la correlación directa que se da entre la temperatura observada y su correspondiente máximo diario de concentración de ozono (110), para las estaciones de Las Condes y Cerillos, en el período comprendido entre los años 1999 y 2003. En esta figura se aprecia que, para temperaturas comprendidas entre 0°C y 15°C no se evidencia un efecto tan claro como para las temperaturas entre 15°C y 35°C , donde hay un efecto significativo. Por otra parte, este tipo de correlación sugiere que las reacciones de formación de ozono podrían ser del tipo exotérmicas. Por ejemplo, el incremento de la agitación térmica hace al dióxido de nitrógeno más susceptible a la fotodisociación. Naturalmente que asociado a una alta intensidad de radiación solar, este proceso se vería aún más favorecido.

Por otra parte, el aumento de la temperatura tiende a incrementar las tasas de emisión evaporativas de los precursores de ozono. Se ha estimado que estas emisiones de COVs en días de verano se incrementan significativamente respecto de días invernales (111); al igual que las emisiones biogénicas de isopreno que

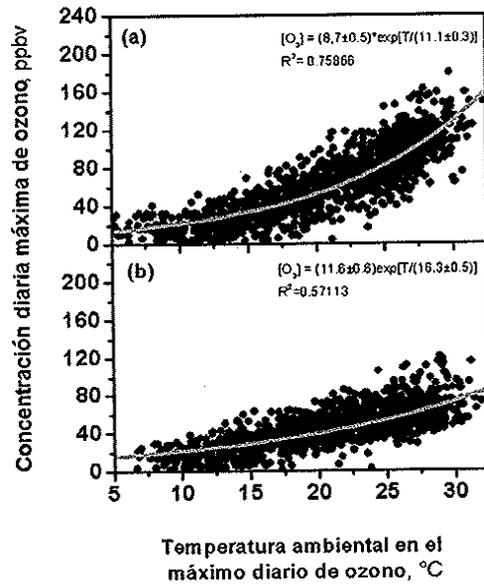


Figura 6.27. Temperatura superficial en el máximo diario de concentraciones de ozono para datos recolectados en las estaciones de (a) Las Condes y (b) Cerrillos entre los años 1999 y 2003 (fuente: CENMA y SESMA).

aumentarían en más de 150% por 10 grados de incremento en la temperatura, para un rango comprendido entre 10 y 40°C (111).

Por otra parte, el vapor de agua presente en la atmósfera participa, como bien sabemos, en los ciclos de formación y destrucción de ozono. Por ejemplo, al reaccionar con átomos de oxígeno excitado $O(^1D)$ produce radicales hidroxilos que luego inciden en la producción de ozono (/9/). Además, el agua incide en la formación de hidrometeoros, los que pueden disolver gases atmosféricos que finalmente son removidos de la atmósfera por deposición húmeda (112).

En la Figura 6.28 se puede apreciar la dependencia que se establece entre el porcentaje de humedad relativa superficial (%HR) en el máximo diario de las concentraciones de ozono versus el máximo diario de ozono para los datos recolectados en las estaciones de Las Condes y Cerrillos entre los años 1999 y 2003. Se puede observar que la correlación es inversa, es decir, a menor %HR mayor resulta ser la concentración de ozono. Para el rango de HR entre 70 y 80% el efecto es moderado, ya que por lo general esos valores se presentan en períodos invernales, mientras que a menores valores de HR, la concentración de ozono aumenta. El índice de correlación igualmente es bajo, al igual que para el resto de las estaciones de monitoreo de la Red MACAM, sin embargo, su tendencia muestra una forma que no es trivial de interpretar, producto de la complejidad del problema.

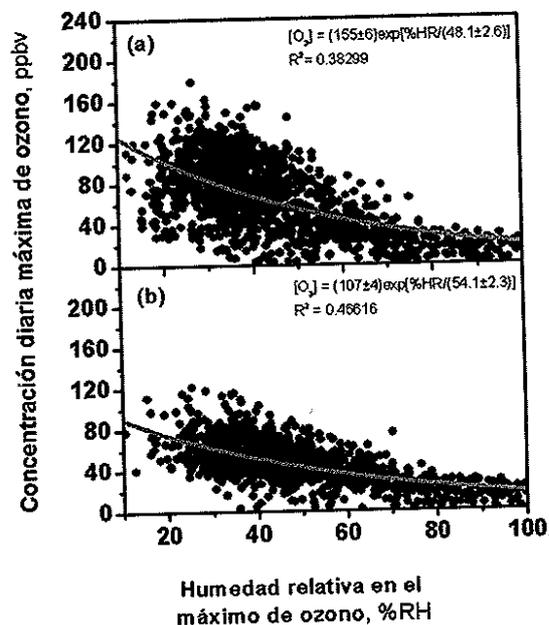


Figura 6.28. Porcentaje de humedad relativa superficial en el máximo diario de las concentraciones de ozono vs. el máximo diario de ozono para los datos recolectados en las estaciones de (a) Las Condes y (b) Cerrillos entre los años 1999 y 2003 (fuente: CENMA y SESMA).

La velocidad y dirección del viento también son variables que inciden en la distribución espacial y temporal del ozono, determinando su transporte y recirculación (108,112). Como mencionábamos anteriormente, la ciudad de Santiago presenta una brisa valle-montaña persistente. Durante el día los vientos soplan predominantemente desde el Sur-Oeste y durante la noche esta situación se revierte. La máxima intensidad se observa entre las 16 y 19 horas, variando entre 5 y 2 m/s, en invierno y verano, respectivamente. Durante la noche la brisa es más débil alcanzando sus máximos entre las 0 y 7 horas, con velocidades entre 1 y 1,5 m/s (80).

A partir de estudios de trayectoria de vientos (16) se ha logrado establecer que en la cuenca atmosférica de Santiago:

- i) el transporte de masas de aire ocurre principalmente en horas de la tarde, cuando la rapidez del viento es mayor. Siendo significativamente menor durante horas de la noche.
- ii) durante la noche se observa una recirculación de las masas de aire.
- iii) existe circulación de masas de aire desde los valles ubicados al oeste y suroeste de la región hacia la ciudad.

En la Figura 6.29 se aprecia el efecto de la velocidad y dirección del viento en la concentración de ozono en las estaciones de Las Condes y Cerrillos. Podemos

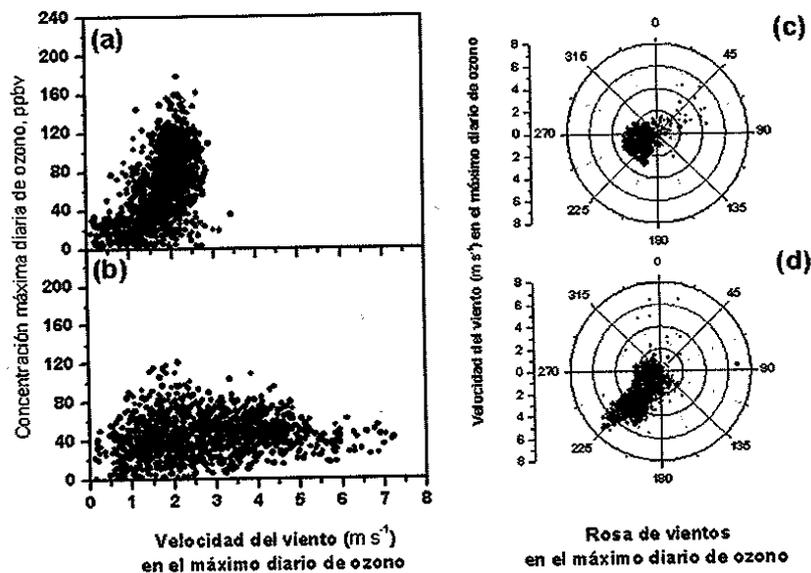


Figura 6.29. Velocidad del viento y rosa de vientos en el máximo diario de las concentraciones de ozono vs. máximo diario de ozono para los datos recolectados en las estaciones de (a,b) Las Condes y (c,d) Cerrillos, entre los años 1999 y 2003 (fuente: CENMA y SESMA).

observar que a menores velocidades de viento se produce un aumento en la concentración de ozono, tal como ocurre en la estación de Las Condes (Figura 6.29a); mientras que, en la estación de Cerrillos se observan mayores velocidades que inducen una mayor dispersión de contaminantes, produciendo menores concentración de ozono (Figura 6.29b). En cuanto al efecto de la dirección de viento, se puede apreciar que en ambas estaciones la dirección en el máximo de concentración diario se corresponde con una componente de vientos sur oeste (Figura 6.29 c y d).

Otros estudios desarrollados por CENMA, en el marco del Proyecto OTAS de la Región Metropolitana (RM) para las componentes AIRE-CLIMA, han permitido definir los límites de la región en donde se excede la norma diaria de calidad de aire para ozono (113). Este estudio considera dos análisis integrados, uno sobre la influencia de los factores biogénicos y antropogénicos en la calidad del aire y el otro, sobre la proyección de los posibles riesgos de deterioro de las condiciones existentes por actividad humana.

El área de excedencia de la norma primaria y de riesgo, por contaminación de ozono, se definió teniendo en cuenta mediciones de calidad del aire en distintos lugares de la región. Los contaminantes medidos fueron material particulado (PM_{10}), O_3 , NO_2 , SO_2 y CO , para el período comprendido entre los años 1991 y 1996, en los que CENMA consideró datos recolectados por la red MACAM y otras estaciones que se incorporaron al estudio (Figura 6.27). Sin embargo, esta área de

excedencia ha sido estimada de manera subjetiva debido a que, aun cuando se dispone de información de calidad de aire, ésta resulta ser escasa fuera del área más céntrica de Santiago, de modo que los límites de cada zona fueron proyectados considerando el relieve, las características de ventilación de la cuenca y la distribución espacial de emisiones de los precursores de ozono en la región. De allí que estos resultados muestran ser una primera aproximación al problema y se presentan en la Figura 6.30.

En la Figura 6.30 se muestra que la zona de excedencia de ozono en la cuenca atmosférica de Santiago cubre toda el área urbana y se extiende fuera de ésta, llegando a las zonas de Colina, por el sector nororiente, y a Calera de Tango, por el sector sur poniente. Sin embargo, este mismo estudio establece que toda la cuenca de los ríos Maipo-Mapocho se encuentra en riesgo por contaminación por ozono, lo que se puede apreciar claramente de la Figura 6.31.

Las zonas de riesgo se extienden sobre Santiago y el área circundante (Figura 6.31), de modo que la contaminación por ozono no sólo se encuentra restringida a la ciudad de Santiago, sino que se extiende a los alrededores de la ciudad, con el consiguiente daño que esto puede conllevar a la población, flora, fauna y agricultura de dichos sectores. Esta área se estimó considerando los movimientos de masas de aire que presenta la cuenca.

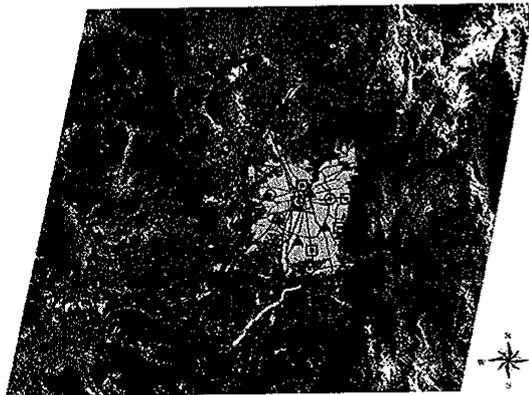


Figura 6.30. Área de excedencia de la norma primaria de ozono en la región Metropolitana. Se indican las estaciones de monitoreo emplazadas para el estudio (cuadrados) y las de la red MACAM-2 (triángulos). Imagen satelital publicada con autorización proyecto OTAS. Límites de área de excedencia proyecto OTAS de la RM para las componentes AIRE-CLIMA.

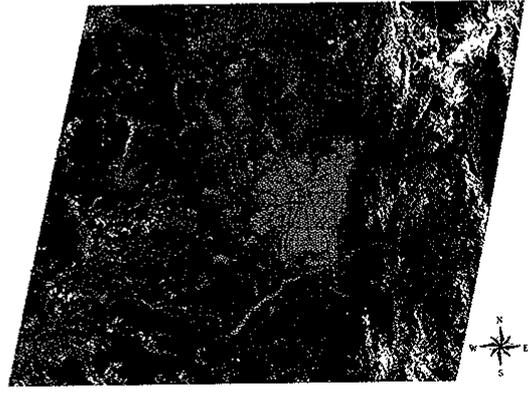


Figura 6.31. Área de riesgo ecológico por contaminación por ozono en la cuenca de los ríos Maipo-Mapocho. Imagen satelital publicada con autorización proyecto OTAS. Límites de área de excedencia proyecto OTAS de la RM para las componentes AIRE-CLIMA.

6.6. ESTRATEGIAS DE CONTROL PARA EL OZONO

La constitución política del Estado de Chile garantiza a todos los ciudadanos el derecho a vivir en un ambiente libre de contaminación. De este modo, el Estado debería velar por el cumplimiento de este derecho y, para ello, se debe trabajar mancomunadamente con los agentes responsables de implementar las políticas medioambientales, el sector productivo público y privado y la comunidad social organizada, de modo que puedan establecer estrategias y planes de acción para reducir la contaminación atmosférica (14, 114).

Para la ciudad de Santiago se ha implementado un plan de prevención y descontaminación atmosférica (PPDA), promulgado mediante el decreto supremo 16/1998 del Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia de la República y modificado con posterioridad (85-87). Este plan corresponde a un instrumento de gestión ambiental que persigue reducir los niveles de contaminación de la región y con ello cumplir las normas de calidad de aire vigentes en Chile, en un plazo de 14 años, desde 1997 al 2011. La implementación de este plan tiene un costo gubernamental elevado, pero resulta ser mínimo si se compara con los costos asociados al deterioro de la salud de las personas, a las pérdidas proyectadas a la agricultura y el daño a materiales de infraestructura pública y privada (13).

Las medidas de control, en el caso del ozono, deben ser tomadas teniendo en cuenta que es un contaminante secundario y, por tanto, se debe controlar la emisión de sus precursores. Esto último resulta ser más complejo dado que se deben establecer regulaciones para más de un contaminante, en una fotoquímica atmosférica cuya incidencia en la formación de ozono no tiene una relación funcional simple con la concentración de sus precursores.

En el caso de Santiago, el plan de reducción de la contaminación por ozono contempla la implementación de un conjunto de medidas, entre las que podemos mencionar:

- i) Reducción de las emisiones de fuentes móviles. Se contempla la renovación en transporte público mediante el retiro de máquinas antiguas y sin sello verde al año 2004. Se plantea como meta reducir las emisiones de NOX en 40% (82).
- ii) Se implementa el proyecto TranSantiago, un nuevo concepto de transporte que tiene como meta aumentar la participación del transporte público en el sistema de movilización de la ciudad (115). El proyecto ha experimentado grandes modificaciones y su puesta en marcha ya se ha visto aplazada, por lo que su impacto se verá reducido a corto y mediano plazo. Sin embargo, los estudios preliminares establecen que permitirá mejorar los índices de calidad del aire de la ciudad de Santiago de manera importante, aun cuando no hay que descuidar otras medidas.
- iii) Por otra parte, se plantea también la renovación de los camiones y vehículos livianos con estándares de emisión europeos y la incorpora-

ción de sistemas de postratamiento. Se propende al mejoramiento de los combustibles mediante su reformulación, por ejemplo disminución del contenido de azufre. Así mismo, se ha regulado el uso de leña en la ciudad. Además se cuenta con un plan de mantención e inspección del parque automotriz, mediante el cual se controla periódicamente el correcto funcionamiento de los vehículos, mediante el chequeo de sus emisiones.

- iv) Reducción de las emisiones de fuentes fijas. Para este sector se han establecido nuevas normas para la industria en cuanto a sus emisiones y se ha incorporado como herramienta de gestión un sistema integrado de compensaciones y permisos de emisión transables para la industria, con lo que se persigue la renovación de las tecnologías de producción y abatimiento. Es necesario mencionar que este sector ha reducido sus emisiones fuertemente, debido a la conversión a gas natural que ha realizado la grande y mediana industria.

Aun cuando estas medidas han probado su efectividad, son insuficientes para solucionar el problema de contaminación por ozono que presenta la ciudad de Santiago. Y se hace necesario implementar medidas aún más efectiva en el control de los precursores de ozono, los NOX y COVs. Al menos, para los presentes autores resulta necesario:

- i) Consolidar una institucionalidad adecuada, de carácter público e independiente de las esferas de Gobierno, con atribuciones legales robustas y que cuente con los recursos apropiados para implementar las medidas propuestas para descontaminar la región.
- ii) Reducir drásticamente las emisiones de NOX por parte de fuentes de combustión industriales en el interior del círculo de Av. Américo Vespucio.
- iii) Reducir las emisiones evaporativas de COVs mediante el uso de bombas de recuperación de vapores en las bencineras y limitar el uso de solventes en la industria.
- iv) Reforzar el plan de mantención e inspección del parque automotriz en orden a reducir sus emisiones e incorporación de automóviles catalíticos de tres vías.
- v) Mejorar y aumentar la red de monitoreo de calidad del aire, incorporando mediciones continuas de COVs, PAN y aldehídos, lo que permitiría caracterizar de manera apropiada, y desde un punto de vista fisicoquímico, la contaminación por ozono en la ciudad.
- vi) Reforzar la incorporación de nuevas tecnologías en base a principios de producción limpia y sustentabilidad.
- vii) Desarrollar modelos de dispersión de contaminantes y de pronóstico para

smog fotoquímico. Para llevar a cabo esta medida, es absolutamente necesario caracterizar, desde un punto de vista fisicoquímico, la atmósfera de Santiago con la participación de investigadores universitarios.

- viii) Desarrollar un sistema de información en línea con los estudios científicos y sociales generados, tanto por instituciones de Gobierno como por instituciones estatales y privadas, en la temática relacionada con la contaminación atmosférica de Santiago.
- ix) Propender a la formación de grupos multidisciplinarios en instituciones gubernamentales, universitarias y privadas, en orden a generar soluciones con una visión sistémica propia de los ecosistemas urbanos.
- x) Generar programas de educación ambiental con el patrocinio de entidades universitarias.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Sr. V. Hermosilla, Jefe del Proyecto OTAS, por dar las facilidades para la publicación de las imágenes generada con los resultados del proyecto que él dirige, de igual manera agradecemos el aporte de los licenciados F. de la Barrera y G. P. Jara A. por su ayuda en el diseño y diagramación de algunas de las imágenes mostradas en este capítulo.

Uno de los autores (M.L.G.) agradece a la Dirección de Investigación y Desarrollo (DID) de la Universidad de Chile por el financiamiento parcial otorgado para realizar algunos de los trabajos mostrados en este capítulo, mediante el proyecto de Investigación en Temas Nacionales N° TNAC 06/03.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FENGER J. *Urban air quality*. Atmospheric Environment, 1999; 33:4877-900.
2. MOLINA M.J. y MOLINA L.T. *Megacities and atmospheric pollution*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004; 54:644-80.
3. SEINFELD J.H. *Air pollution: A half century of progress*. Aiche Journal, 2004; 50:1096-108.
4. JACOB D.J. *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*. Atmospheric Environment, 2000; 34:2131-59.
5. KLEINMAN L.I., DAUM P.H., LEE Y.N., NUNNER-MACKER L.J., SPRINGSTON S.R., WEINSTEIN-LLOYD J. y RUDOLPH J. *Ozone production efficiency in an urban area*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2002; 107:art-4733.
6. LEIGHTON P.A. *Photochemistry of air pollution*. Academic Press, New York., 1961.
7. CIFUENTES L., BORJA-ABURTO V.H., GOUVEIA N., THURSTON G. y DAVIS D.L. *Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020): Santiago, Sao Paulo, Mexico City, and New York City*. Environmental Health Perspectives, 2001; 109:419-25.
8. LACASANA-NAVARRO M., AGUILAR-GARDUNO C. y ROMIEU I. *Evolution of air pollution and impact of control programs in three Megacities*

- of Latin America. *Salud Pública de México*, 1999; 41:203-15.
9. ATKINSON R. *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*. *Atmospheric Environment*, 2000; 34:2063-101.
 10. MIGUEL J., CALLEJAS S., VALDES S. y OSTRO F.B. *Estimation of health benefits in the Santiago Decontamination Plan*. *Trimestre Económico* 1998;65:363-406.
 11. OYARZÚN M., PINO P., ORTIZ J. y OLAETA I. *Effect of atmospheric pollution on the respiratory system*. *Biological Research*, 1998; 31:361-6.
 12. CONAMA-RM. *Auditoría del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana*. CONAMA-Región Metropolitana, Santiago Chile, 2000.
 13. O'RYAN R.E. *Cost-Effective Policies to Improve Urban Air Quality in Santiago, Chile*. *Journal of Environmental Economics and Management*, 1996; 31:302-13.
 14. WANG L.H. y MILFORD J.B. *Reliability of optimal control strategies for photochemical air pollution*. *Environmental Science & Technology*, 2001; 35:1173-80.
 15. MINSAL N°1215/78. *Normas de calidad del aire. Resolución 1215 Ministerio de Salud 1978, Decreto Supremo N°112, 113, 114, 115/02 y 59/98 de la Secretaría General de la Presidencia, 1978*. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República, Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
 16. CONAMA RM. *Antecedentes para la Declaración de Zona Saturada de la Región Metropolitana*. CONAMA-Región Metropolitana, Santiago Chile, 1996.
 17. D.S.N° 131/96. *Declaración zona saturada por ozono, material particulado respirable, partículas totales en suspensión, y monóxido de carbono, y zona latente por dióxido de nitrógeno, la zona correspondiente a la Región Metropolitana*. 1996. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República, Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
 18. SCHÖNBEIN C.F. *Beobachtungen über den bei der elektrolysisation des wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen electricität aus spitzen sich entwickelnden geruch*. *Ann. Phys. Chem.*, 1840; 50:616-35.
 19. SCHÖNBEIN CF. *Über verschiedene zustände des sauerstoffs*. *Liebigs Ann. Chem.*, 1854; 89:257-300.
 20. EGOROVA T., ZUBOV V., JAGOVKINA S. y ROZANOV E. *Lightning production of NOx and Ozone*. *Physics and Chemistry of the Earth, Part C: Solar, Terrestrial & Planetary Science*, 1999; 24:473-9.
 21. CRUTZEN P.J. *My life with O-3, NOx, and other YZO(x) compounds (Nobel lecture)*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1996; 35:1758-77.
 22. JACOBSON M.C., HANSSON H.C., NOONE K.J. y CHARLSON R.J. *Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science*. *Reviews of Geophysics*, 2000; 38:267-94.
 23. EATOUGH D.J., LONG R.W., MONDAY W.K. y EATOUGH N.L. *Semi-volatile secondary aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge*. *Atmospheric Environment*, 2003; 37:1277-92.
 24. KOCH S., WINTERHALTER R., UHEREK E., KOLLOFF A., NEEB P. y MOORTGAT G.K. *Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes*. *Atmospheric Environment*, 2000; 34:4031-42.
 25. LARY D.J. y SHALLCROSS D.E. *Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry*. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2000; 105:19771-8.
 26. VIONE D., MAURINO V., MINERO C. y PELIZZETTI E. *The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review*. *Annali di Chimica*, 2003; 93:477-88.
 27. ATKINSON R. y AREY J. *Atmospheric degradation of volatile organic compounds*. *Chemical Reviews*, 2003; 103:4605-38.
 28. PAPADIMITRIOU V. *Prospective Primary Teachers' Understanding of Climate Change, Greenhouse Effect, and Ozone Layer Deple-*

- tion. Journal of Science Education and Technology, 2004; 13:299-307.
29. COLLINS W.J., DERWENT R.G., JOHNSON C.E. y STEVENSON D.S. *The oxidation of organic compounds in the troposphere and their global warming potentials*. Climatic Change, 2002; 52:453-79.
30. JOHNSON RWGECWAZ. *The Chemistry of Acid Rain Sources and Atmospheric Process*. Washington, D.C. American Chemical Society, 1987.
31. MOLINA M.J. Polar ozone depletion (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1996; 35:1778-85.
32. ROWLAND F.S. *Stratospheric ozone depletion by chlorofluorocarbons (Nobel lecture)*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1996; 35:1786-98.
33. MADHAVI LATHA K. y BADARINATH K.V.S. *Impact of aerosols on total columnar ozone measurements-a case study using satellite and ground-based instruments*. Atmospheric Research, 2003; 66:307-13.
34. CHATFIELD R.B. y HARRISON H. TROPOSPHERIC OZONE 2: VARIATIONS ALONG A MERIDIONAL BAND. *Journal of Geophysical Research*, 2005; 82:5969-76.
35. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Atmospheric Observations of VOCs, NO_x, and Ozone*. In: *Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement Board on Environmental Studies and Toxicology Board on Atmospheric Sciences and Climate Commission on Geosciences EaR*, ed., *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*. Washington, D.C.: National Academy Press, 1991.
36. GIL L.A.M. *Contaminación Atmosférica; Efectos en la Salud Humana*. Cuad. Méd. Soc., 1995; 36:9-15.
37. BELMAR R. *Efectos de la Contaminación Atmosférica sobre la Salud de la Personas*. Universidad de Chile. En: Sandoval H., Préndez M. y Ulriksen P., Eds., *Contaminación Atmosférica de Santiago: Estado Actual y Soluciones*. Santiago-Chile: Universidad de Chile, CONAMA-RM, Banco Santander., 1993.
38. HOPPE P., PETERS A., RABE G., PRAML G., LINDNER J., JAKOBI G., FRUHMANN G. y NOWAK D. *Environmental ozone effects in different population subgroups*. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2003; 206:505-16.
39. GRÜNHAGE L. y JÄGER H.J. *Influence of the atmospheric conductivity on the ozone exposure of plants under ambient conditions: considerations for establishing ozone standards to protect vegetation*. *Environ. Pollut.*, 1999; 85:125-9.
40. HEWITT C.N., WELLBUM A.R. y FALL R. *Chemistry of ozone damage to plants*. *Chem. Ind.*, 1990; 15:478-8.
41. M. SEOANEZ. *Introducción a un estudio sobre la contaminación atmosférica y su relación con la vegetación*. *Options Méditerranéennes*, 1971.
42. BARR B.C., HYDE D.M., PLOPPER C.G. y DUNGWORTH D.L. *Distal airway remodelling in rats chronically exposed to ozone*. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 1988; 137:924-38.
43. BROWN R.E., BRAIN J.D., WANG N. *The avian respiratory system: a unique model for studies of respiratory toxicosis and for monitoring air quality*. *Environmental Health Perspectives*, 1997; 105:188-200.
44. MAUTZA W.J. y DOHMA M.R. RESPIRATORY AND BEHAVIORAL EFFECTS OF OZONE ON A LIZARD AND A FROG. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, 2004; 139:371-7.
45. ORTECH. *The Effect of Ozone on Materials*. Report #95-T61-P7590. 1996. Contract report prepared for environment Canada, Atmospheric Environment Service.
46. MUSTAFA M.G. *Biochemical basis of ozone toxicity*. *Free Radical Biology and Medicine*, 1990; 9:245-65.
47. FRAMPTON M.W. MPETAVKZWJCCCSDMTYUM. *Effects of ozone on normal and*

- potentially sensitive human subjects. Part II: Airway inflammation and responsiveness to ozone in nonsmokers and smokers. Research Report / Health Effects Institute, 1997; 78:81-99.
48. EVANS M.J. DNC-ALSSG. Morphological basis of tolerance to ozone. *Exp. Mol. Pathol.*, 1985; 42:366-76.
 49. GANSLANDT E. y SVENSSON S. *Stress relaxation tests for determination of ozone attack on rubber*. *Polym. Test*, 1980; 1:81-9.
 50. GRAEDEL T.E., FRANCY J.P. y KAMMLOT W.G. *Ozone and photo-enhanced atmospheric sulfidation of copper*. *Science*, 1984; 224: 599-601.
 51. SVENSSON J.E. y JOHANSSON L.G. *A Laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc*. *J. Electrochem. Soc.*, 1993; 140:2210-6.
 52. CHAPMAN S. *A theory of upper atmospheric ozone*. *Mem. Roy. Soc.*, 1930; 3:103-25.
 53. CRUTZEN P.J. *The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content*. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1970; 96:320-5.
 54. McELROY M.B. *HOx, NOx, and ClOx: Their Role in Atmospheric Photochemistry*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1974; 52 :1582.
 55. VARANDAS A.J.C. *Hox catalytic cycles for ozone depletion hiding?* *Chemphyschem.*, 2002; 3:433.
 56. MOUNT G.H. y EISELE F.L. *An Intercomparison of tropospheric OH measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado*. *Science*, 1992; 256:1187-90.
 57. GEORGE L.A., HARD T.M. y O'BRIEN R.J. *Measurement of free radicals OH and HO2 in Los Angeles smog*. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1999; 104:11643-55.
 58. MARTÍNEZ M., HARDER H., KOVACS T.A., SIMPAS J.B., BASSIS J., LESHNER R., BRUNE W.H., FROST G.J., WILLIAMS E.J., STROUD C.A., JOHNSON B.T., ROBERTS J.M., HALL S.R., SHETTER R.E., WERT B., FRIED A., ALICKE B., STUTZ J., YOUNG V.L., WHITE A.B. y ZAMORA R.J. *OH and HO2 concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999*. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2003; 108: art-4617.
 59. CRUTZEN P.J. *Atmospheric chemical processes of the oxides of nitrogen including nitrous oxide*. In: Delwiche C.C., ed., *Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide*. New York N.Y.: 1981.
 60. SEINFELD J.H. y PANDIS S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. New York, N.Y.: 1998.
 61. McLAREN R., SALMON R.A., LIGGIO J., HAYDEN K.L., ANLAUF K.G. y LEITCH W.R. *Nighttime chemistry at a rural site in the Lower Fraser Valley*. *Atmospheric Environment*, 2004; 38:5837-48
 62. STOLARSKI R.S. y CICERONE R.J. *Stratospheric Chlorine: A Possible Sink for Ozone*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1974; 52:1610.
 63. RAPPENGLUCK B., OYOLA P., OLAETA I. y FABIAN P. *The evolution of photochemical smog in the Metropolitan Area of Santiago de Chile*. *Journal of Applied Meteorology*, 2000; 39:275-90.
 64. SEINFELD J.H., COCKER D., GRIFFIN R., YU J.Z., HEMMING B. y FLAGAN R.C. *Aerosol formation from atmospheric oxidation of hydrocarbons*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1999; 217:062-ENVR.
 65. JENKIN M.E. y CLEMITSCHAW K.C. *Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer*. *Atmospheric Environment*, 2000; 34:2499-527.
 66. LELIEVELD J., PETERS W., DENTENER F.J. y KROL M.C. *Stability of tropospheric hydroxyl chemistry*. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002; 107:art-4715.
 67. BEY I., AUMONT B. y TOUPANCE G. *A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere 1. Deve-*

- lopment of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2001; 106:9959-90.
68. ALICKE B., GEYER A., HOFZUMAHAUS A., HOLLAND F., KONRAD S., PATZ H.W., SCHAFER J., STUTZ J., VOLZ-THOMAS A. y PLATT U. *OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment*. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2003; 108:art-8247.
69. RUBIO M.A., LISSI E. y VILLENA G. *Nitrite in rain and dew in Santiago city, Chile. Its possible impact on the early morning start of the photochemical smog*. *Atmospheric Environment*, 2002; 36:293-7.
70. CREHUET R., ANGLADA J.M. y BOFILL J.M. *Tropospheric formation of hydroxymethyl hydroperoxide, formic acid, H₂O₂, and OH from carbonyl oxide in the presence of water vapor: A theoretical study of the reaction mechanism*. *Chemistry-A European Journal*, 2001; 7:2227-35.
71. DI CARLO P., BRUNE W.H., MARTÍNEZ M., HARDER H., LESHER R., REN X.R., THORNBERRY T., CARROLL M.A., YOUNG V., SHEPSON P.B., RIEMER D., APEL E. y CAMPBELL C. *Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs*. *Science*, 2004; 304:722-5.
72. JACOB D.J. *Ozone air pollution. Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 2005.
73. KING M.D. y THOMPSON K.C. *Rate constants for the reaction of NO and HO₂ with peroxy radicals formed from the reaction of OH, Cl or NO₃ with alkenes, dienes and alpha, beta-unsaturated carbonyls*. *Atmospheric Environment*, 2003; 37:4517-27.
74. DERWENT R.G., JENKIN M.E., SAUNDERS S.M. y PILLING M.J. *Characterization of the reactivities of volatile organic compounds using a master chemical mechanism*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2001; 51:699-707.
75. HARWOOD M.H., ROBERTS J.M., FROST G.J., RAVISHANKARA A.R. y BURKHOLDER J.B. *Photochemical studies of CH₃C(O)OONO₂ (PAN) and CH₃CH₂C(O)OONO₂ (PPN): NO₃ quantum yields*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003; 107:1148-54.
76. HEUSS J.M., KAHLBAUM D.F. y WOLFF G.T. *Weekday/weekend ozone differences: What can we learn from them?* *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003; 53:772-88.
77. QIN Y., TONNESEN G.S. y WANG Z. *Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, CO, VOCs, PM₁₀ and the light scatter during ozone season in southern California*. *Atmospheric Environment*, 2004; 38:3069-87.
78. SPIRIG C., NEFTEL A., KLEINMAN L.I. y HJORTH J. *NO_x versus VOC limitation of O₃ production in the Po valley; Local and integrated view based on observations*. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002; 107.
79. IHL T. M. *El problema del "smog" de verano en Santiago: Generación, dispersión y transporte de ozono*. *Rev. Geográfica de Chile Terra Australis*, 1998; 43:93-118.
80. ULRIKSEN P. *Factores Meteorológicos de la Contaminación Atmosférica de Santiago. Contaminación Atmosférica de Santiago: Estado Actual y Soluciones*. Santiago, Chile.: Universidad de Chile, CONAMA-RM, Banco Santander., 2004.
81. TOPCU S. y INCECIK H. *Surface ozone measurements and meteorological influences in the urban atmosphere of Istanbul*. *International Journal of Environment and Pollution*, 2002; 17:390-404.
82. *Evolución de la Calidad del Aire en Santiago 1997 / 2003, 2004*. CONAMA-RM, Santiago, Chile.
83. *Plan de Prevención y Descontaminación de la Región Metropolitana*. 1997. CONAMA-RM, Santiago, Chile.
84. JORQUERA H., PALMA W. y TAPIA J. *An intervention analysis of air quality data at Santiago, Chile*. *Atmospheric Environment*, 2000; 34:4073-84.

85. D.S.Nº 16/98. *Decreto de aprobación del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para la RM. 1998.* Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
86. D.S.Nº 20/01. *Decreto de modificación del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para la RM. 2001.* Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
87. D.S.Nº 58/04. *Reformula y actualiza el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana (PPDA). 2004.* Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
88. D.S.Nº 112/03. *Establece Norma Primaria de Calidad de Aire para Ozono (O3). 2003.* Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República y Comisión Nacional del Medio Ambiente, Santiago.
89. INE. Censo de población y Vivienda 2002. <http://and.espino.ine.cl/cgi-bin/RpWebEngine.exe/PortalAction?&MODE=MAIN&BASE=CPCHL2KEG&MAIN=WebServerMain.inl>. Instituto Nacional de Estadísticas, Webserver de REDATAM+G4, desarrollado por el CELADE-División de Población de la CEPAL, con el apoyo del BID, 2002.
90. ROMERO H., IHL M., RIVERA A., ZALAZAR P. y AZÓCAR P. *Rapid urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile.* Atmospheric Environment, 1999; 33:4039-47.
91. PRÉNDEZ M. *Características de los contaminantes atmosféricos. En: Contaminación atmosférica de Santiago: Estado Actual y Soluciones.* Sandoval H., Préndez M. y Ulriksen P., Eds., Santiago, Chile: Universidad de Chile, CONAMA-RM, Banco Santander, 1993.
92. MÜLLER, M. *Handbuch ausgewählter Klimastationen der Erde.* Universität Trier. Forschungsstelle Bodenerosion, 1983.
93. SESMA. *Monitoreo Horario de Calidad del Aire.* <http://www.sesma.cl/sitio/pag/aire/indexjs3aireindgtdintra001.asp>. 2005
94. SILVA C. y QUIROZ A. *Optimization of the atmospheric pollution monitoring network at Santiago de Chile.* Atmospheric Environment, 2003; 37:2337-45.
95. MATUS C. P. y LUCERO C.H. R. *Norma Primaria de calidad del aire.* Rev. Chil. Enferm. Respir., 2002; 18:112-22.
96. MORALES, L. y GODOY, C. *Estimación de la distribución espacial de las concentraciones máximas de ozono troposférico en la ciudad de Santiago de Chile, 2004.* Comunicación Personal.
97. HEICKLEN, J., WESTBERG, K. y COHEN, N. *The conversion of NO to NO2 in polluted atmospheres.* 1969. Symp. Chem. Reactions in urban atmospheres, GM Research Laboratories, Warren MI.
98. *Inventario de emisiones de la región Metropolitana.* CONAMA-Región Metropolitana, Santiago Chile, 2002.
99. *Ordenamiento Territorial Ambientalmente Sustentable de la Región Metropolitana de Santiago (OTAS).* Departamento de Investigación y Desarrollo (DID) e Instituto de Asuntos Públicos (INAP), Universidad de Chile, 1996.
100. ARAGON P., ATIENZA J. y CLIMENT M.D. *Analysis of organic compounds in air: A review.* Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2000; 30:121-51.
101. LIM H.J. y TURPIN B.J. *Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment.* Environmental Science & Technology, 2002; 36:4489-96.
102. CALVERT J.G. y STOCKWELL W.R. *Deviation from O3-NO-NO2 photostationary state in tropospheric chemistry.* Canadian Journal of Chemistry, 1983; 61:983-92.
103. JEFFRIES, H. *UNC Solar Radiation Models.* Chapel Hill, NC, Department of Environ-

- mental Science and Engineering University of North Carolina, 1991.
104. LAVADOS, A., SEGUEL, R. J., JARA, G. P., LEIVA, M. A., y MORALES, R. G. E. *Contaminación por ozono en puntos focales de la ciudad de Santiago de Chile*. III^{er} Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, 2004.
 105. COPPALLE A., DELMAS V. y BOBBIA M. *Variability of NO_x and NO₂ concentrations observed at pedestrian level in the city centre of a medium sized urban area*. Atmospheric Environment, 2001; 35:5361-9.
 106. PONT V. y FONTAN J. *Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France*. Atmospheric Environment, 2001; 35: 1527-35.
 107. LEIVA, M. A., ANDREW, D., ARANCIBIA, A., DE LA BARRERA, F., MORALES, R. G. E., y SEGUEL, R. *Differences of ozone concentration between week and weekend days in Santiago of Chile*. 2004, manuscrito en preparación.
 108. DUEÑAS C., FERNÁNDEZ M.C., CAÑETE S., CARRETERO J., LIGER E. *Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast*. The Science of the Total Environment, 2002; 299:97-113.
 109. SARTOR F., SNACKEN R., DEMUTH C. y WALKIERS D. *Temperature, ambient ozone levels, and mortality during summer, 1994, in Belgium*. Environmental Research, 1995; 70:105-13.
 110. JORQUERA H., PALMA W. y TAPIA J. *A ground-level ozone forecasting model for Santiago, Chile*. Journal of Forecasting, 2002; 21:451-72.
 111. CARNOVALE, F., TILLEY, K., STUART, A., CARVALHO, C., SUMMERS, M., y ERIKSEN, P. *Metropolitan Air Quality Study - Air Emissions Inventory Sydney*, Consultants report, NSW Environment Protection Authority, 1997.
 112. CHENG W.L. *Synoptic weather patterns and their relationship to high ozone concentrations in the Taichung Basin*. Atmospheric Environment, 2001; 35:4971-94.
 113. SANTIBÁÑEZ, F., ULRIKSEN, P., MEZA, L., y CONTRERAS, C. G. *Carta de riesgo ecológico y conveniencia de protección aire-clima. Proyecto OTAS de la Región Metropolitana para las componentes AIRE-CLIMA*, Gobierno Regional de Santiago, 2005. Santiago, Chile.
 114. *Contaminación atmosférica y conciencia ciudadana. El caso de la ciudad de Santiago*, Chile. CEPAL, 2001.
 115. MOPT. *Página Web de TRANSANTIAGO*. <http://www.transantiago.cl/> [Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Telecomunicaciones] 2005.