REVISTA BOLIVIANA DE FÍSICA **18**, 26–36, 2011
ISSN 1562–3823. INDEXADA EN: SCIELO, LATINDEX, PERIÓDICA

CARACTERIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OZONO SUPERFICIAL EN LA CIUDAD DE LA PAZ EN EL RÉGIMEN DE MADRUGADA
CHARACTERIZING SURFACE OZONE CONCENTRATION IN THE CITY OF LA PAZ DURING EARLY MORNING REGIME

WILMER TAPIA PORTUGAL[†] & MARCOS ANDRADE[†‡]
[†]Carrera de Física
[‡]Laboratorio de Física de la Atmósfera, Instituto de Investigaciones Físicas
Universidad Mayor de San Andrés (*Recibido marzo de 2011; aceptado abril de 2011*)

RESUMEN

Se estudió el comportamiento del ozono superficial medido en la zona central de la ciudad de La Paz (3630 msnm, $16°29'01''S$ $68°08'01''O$) en el régimen de madrugada definido por el periodo de $00:00$ a $06:00$ a.m. La razón para elegir este periodo se debe a la presencia de un máximo relativo alrededor de las $03:00$ a.m. que aparece de manera casi permanente en las observaciones. Este pico no es evidente en datos de una estación ubicada en las afueras de la ciudad. Para el estudio se usaron datos horarios entre los años 2007 y 2010. Los resultados obtenidos sugieren que la concentración de ozono observada durante la madrugada es producto de la generación de ozono durante el régimen diurno del día anterior el cual sería transportado hacia las partes altas de la ciudad por los vientos de valle. La masa de aire que conteniendo este aire contaminado sería atrapada en esta región y transportada de retorno hacia el centro de la ciudad en horas de la madrugada del día siguiente. El comportamiento típico del pico anómalo de ozono muestra una fuerte anticorrelación entre ozono superficial y monóxido de nitrógeno. Por otro lado, medidas del tráfico vehicular en el régimen de madrugada muestran claramente a una correlación positiva con la concentración de NO. Esto sugiere que la reducción observada del pico de ozono de la madrugada durante los fines de semana está relacionada con el incremento de tráfico vehicular en ese periodo.

Descriptores: Interacciones suelo/atmósfera - química atmosférica - calidad y contaminación del aire

Código(s) PACS: 92.60.Kc, 82.33.Tb, 92.60.Sz

ABSTRACT

The behavior of surface ozone was studied in the city of La Paz (3630 masl, $16°29'52''S$ $68°08'01''W$). Measurements were obtained in downtown between $0:00$ and $6:00$ a.m. which was defined as the early morning regime. The reason for choosing such period for this is study is related to the existence of an anomalous peak around 3 am which was present in most measurements through the year. Independent measurements carried out at the outskirts of the city did not show this peak. Data from 2007 to 2010 were used for this study. The analysis of surface ozone, nitrogen monoxide, carbon monoxide and associated meteorological data suggests that the peak is a result of surface ozone produced during the previous day in downtown La Paz and transported later to the upper part of the city by the valley winds. The air mass containing this polluted air would be trapped in this region and brought it back to the city early in the morning of the following day. The typical behavior of the anomalous ozone peak shows a strong anticorrelation between surface ozone and nitrogen monoxide. On the other hand, measurements of vehicular traffic early in the morning clearly show a positive correlation with NO concentration suggesting that the observed reduction of the ozone peak during the weekends is related to the increase of vehicular traffic on that period.

Subject headings: Land/atmosphere interactions - atmospheric chemistry - air quality and air pollution

1. INTRODUCCIÓN

A la fecha existe consenso sobre el hecho que el ozono superficial es un contaminante atmosférico muy importante, existen varios estudios que muestran el efecto negativo en la salud cuando las personas se exponen a altos niveles de concentración de ozono (M. M. Telles Rojo & Hernandez 1997; J. M.

[†]Email: witapo@hotmail.com.
[‡]Email: mandrade@atmos.umd.edu

TABLA 1
VALORES LÍMITE, EN PPBV, Y TIEMPOS PROMEDIO DE EXPOSICIÓN PARA LAS NORMAS DE PAÍSES AMERICANOS Y ORGANIZACIONES DE REFERENCIA (FUENTE: INFORME AIRE LÍMPIO BOLIVIA, 2001-2006 Y 2009).

	Período	
	1 hora	8 horas
OMS		50
EPA		78.5
EEA	100	60
Bolivia	118	
Argentina	97.5	
Brasil	80	
Colombia	85	
Chile	80	
México	108	
Venezuela	120	

Tenías Burillo & Díez 1994-96; L. Hernández Cadena & Romieu 2007; J. A. Rosales Castillo & Aburto 2001; M. Ramírez Rembao & Cueto 2009). En particular varios de estos estudios muestran una fuerte correlación entre la presencia del ozono superficial y la aparición de síntomas como cefaleas e irritación ocular, además del agravamiento de patologías referidas a las vías respiratorias, por ejemplo el asma y la bronquitis.

Diferentes estudios (Lopez & Ballesteros 2006; Rodriguez 2009) han demostrado que la exposición a ciertos niveles de ozono puede causar daños a la salud, la vegetación y diversos materiales. El ozono superficial, a diferencia de otras sustancias tóxicas, afecta en forma más directa a las vías respiratorias después de la inhalación y a otros órganos expuestos directamente, como por ejemplo los ojos.

En Bolivia el año 2006, se realiza un estudio sobre los efectos del ozono superficial en la salud humana denominado: "*Evaluación del efecto de Dióxido de Nitrógeno y Ozono en la Salud de la Población del Municipio, Cercado-Cochabamba"*. El estudio concluye que las concentraciones de ozono influyen en el asma crónico, en la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) y en la rinitis (A. Armaza C. & Lujan 2006).

La Tabla 1 muestra los valores límites y tiempos de exposición dados por las normas nacionales de calidad del aire y de algunos países de América. En general, las ciudades de Bolivia no presentan concentraciones elevadas de ozono superficial, como en otras metrópolis americanas, por ejemplo Santiago de Chile, Sao Paulo o México D.F., donde las concentraciones llegan a superar los 250 ppbv por más de una hora. Mediciones realizadas en el Laboratorio de Física de la Atmósfera de la Universidad Mayor de San Andrés (LFA-UMSA), ubicado en las afueras de la ciudad de La Paz ($68.5°O$,$-16.5°S$, 3420 msnm), muestran picos de concentración del ozono que llegan a 50 ppbv en eventos episódicos. Datos de la Red MoniCA muestran picos de 30 ppbv para la ciudad de La Paz. Asimismo, se han medido concentraciones en Cochabamba, considerada una de las ciudades más contaminadas del país, que llegan a 95 ppbv, un valor

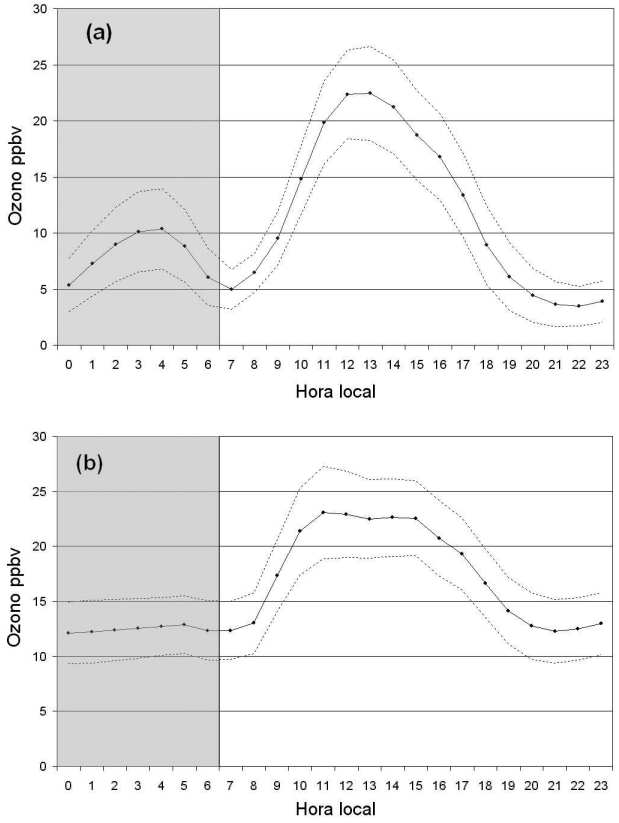

FIG. 1.— Promedios horarios de la concentración de ozono superficial de un día típico. a) Estación Red MoniCa y b) estación LFA. La línea punteada representa la variabilidad de los datos (0.25σ) y el área sombreada se denomina régimen de madrugada (00:00 a 06:00 am).

aún por debajo de los niveles críticos recomendados internacionalmente (Korc & Sáenz 1999; A. Armaza C. & Lujan 2006). A pesar que las concentraciones se mantienen por debajo de los límites permisibles (Tabla 1) el ozono superficial parece incidir significativamente en la salud de la población, como se evidencia en el estudio realizado en el Municipio de Cercado, Cochabamba Bolivia (A. Armaza C. & Lujan 2006).

Estudios previos realizados por M. Andrade y R. Gutierrez en el 2008, evidenciaron la presencia de un máximo local en la concentración de O_3 superficial en el régimen de madrugada en los datos medidos por la estación de la red MoniCA dependiente de la Alcaldía de la ciudad de La Paz (Fig. 1a). Este pico aparece en ese estudio alrededor de las 3:00 am pero no se indican las causas de su aparición ni se pudo comprobar si fue un hecho producido solamente el año para que se realizó el análisis o si este pico aparece de manera regular en la región central de La Paz. Interesantemente datos del LFA-UMSA no muestran este pico (Fig 1b). El objetivo del presente trabajo es el de caracterizar el comportamiento de la concentración de ozono superficial en el régimen de madrugada (definido en este trabajo como el periodo entre las 00:00 a 06:00 de la mañana) para el periodo 2007-2010. En ese sentido se pretende establecer el com-

portamiento estacional de este máximo "anómalo", posibles causas de su aparición y su relación con otros agentes contaminantes, como NO_x, CO y ciertas variables meteorológicas.

La sección 2 presenta brevemente aspectos relacionados con la química del ozono superficial, la sección 3 muestra los instrumentos y datos utilizados para el estudio, en la sección 4 se explica el método usado para clasificar los datos de acuerdo a su comportamiento mientras que en la sección 5 se discuten los resultados obtenidos y finalmente en la sección 6 se presentan las conclusiones.

2. LA QUÍMICA DEL OZONO SUPERFICIAL

El ozono superficial es un contaminante secundario de origen fotoquímico, que se forma por la reacción entre óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos, en presencia de radiación solar (Finlayson-Pitts & Pitts 2000). La producción fotoquímica de ozono en troposfera está centrada en el ciclo natural de la fotólisis del NO_2, que involucra al monóxido de nitrógeno (NO), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y al ozono (O_3): (J. C. Guerra & Crespillo 2003; Figueruelo & Dávila 2004; Finlayson-Pitts & Pitts 2000) y puede resumirse de manera simple en las siguientes expresiones:

$$NO_2 + h\lambda \rightarrow NO + O\left(^3P\right); (\lambda < 420nm) \quad (1)$$

$$O\left(^3P\right) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M; [M = (O_2, N_2)] \quad (2)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

M: cuerpo que absorbe la energía resultante del enlace químico $O(^3P)$ indica el que el átomo de oxígeno se halla en su estado base.

Las anteriores ecuaciones no pueden explicar por sí solas la producción fotoquímica de ozono en la troposfera puesto que el NO y O_3 se forman y se destruyen sin que tenga lugar producción neta de ninguno de ellos. La producción fotoquímica de ozono se produce cuando el NO es oxidado a NO_2 sin intervención del O_3 (Ec. 3). Tal oxidación la producen radicales libres, cuya presencia se deriva fundamentalmente de la participación de hidrocarburos en la química atmosférica (J. C. Guerra & Crespillo 2003).

En la troposfera libre, la formación fotoquímica de ozono se debe principalmente a la oxidación del CO y CH_4 por radicales en presencia de NO y luz solar de onda corta (para $\lambda < 420nm$) (J. C. Guerra & Crespillo 2003):

$$CO + OH + O_2 \rightarrow HO_2 + CO_2 \quad (4)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \quad (5)$$

$$NO_2 + h\lambda \rightarrow NO + O; (\lambda < 420nm) \quad (6)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M; [M = (O_2, N_2)] \quad (7)$$

$$CO + 2O_2 \rightarrow O_3 + CO_2 \quad (8)$$

Similarmente la oxidación de CH_4 también lleva a la producción de O_3 cuando la concentración de NO es alta (J. C. Guerra & Crespillo 2003):

$$CH_4 + OH + O_2 \rightarrow CH_3O_2 + H_2O \quad (9)$$

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2 \quad (10)$$

$$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2 \quad (11)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \quad (12)$$

$$NO_2 + h\lambda \rightarrow NO + O\,(\times 2)\,(\lambda < 420nm) \quad (13)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M\,(\times 2) \quad (14)$$

$$CH_4 + 4O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O + 2O_3 \quad (15)$$

Estas reacciones químicas, son las que predominan en la producción del ozono durante el día, por la presencia de la radiación solar y los NO_x. En cambio en el régimen de madrugada (00:00 a 06:00 am), debido a la ausencia de fotones solares, no hay producción fotoquímica de ozono superficial. En ese sentido su presencia en este régimen debería estar relacionada a una dinámica de transporte y destrucción del O_3 producido en el día a través de reacciones químicas con NO_x y CO. Estos mecanismos dependen en gran medida de las condiciones meteorológicas locales.

Cuando el medio es pobre en NO, la oxidación de CO da lugar a la destrucción neta de ozono, esta destrucción viene dada por las siguientes ecuaciones (J. C. Guerra & Crespillo 2003):

$$CO + OH + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2 \quad (16)$$

$$HO_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH \quad (17)$$

$$CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2 \quad (18)$$

Similarmente cuando existe NO en exceso en el medio, la destrucción asociada con el NO se debe a la Ec. (3) (J. C. Guerra & Crespillo 2003).

El periodo de semireacción (tiempo necesario para que la concentración del NO se reduzca a la mitad Ec. (3)) es del orden del minuto para las mezclas de composición inicial situadas en la gama de 10 ppbv y del orden de la decena de segundos en la

TABLA 2
PROMEDIO DE PORCENTAJES DE DÍAS CON DATOS BUENOS Y SU CORRESPONDIENTE NÚMERO DE DATOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO.

Estación	Año	% de días con datos buenos en el año	N° total de datos "datos buenos"	N° de datos "datos buenos" Régimen 1
Red MoniCA	2007	87.1	3744	1092
	2008	86.6	7584	2212
	2009	84.7	7416	2163
	2010	92.2	4152	1211
Total		87.6	22896	6678

gama de 100 ppbv (Toupance 1988). Se trata, pues, de una reacción muy rápida que puede considerarse a menudo como instantánea a escala de medio ambiente.

En la reacción expresada por la la Ec.(3) se produce una perfecta regulación de un reactivo por otro: si existe ozono en exceso, el NO es totalmente oxidado a NO_2 y queda un residuo de ozono, si por el contrario el NO está presente en exceso, el ozono es totalmente consumido, se forma NO_2 y queda un resto de NO (Velásquez 1997). De esta manera la producción o pérdida de ozono depende críticamente del nivel de las concentraciones de NO y CO.

3. INSTRUMENTOS, UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y SELECCIÓN DE DATOS

3.1. *Instrumentos*

Los instrumentos usados para colectar los datos utilizados en el presente estudio pertenecen al Gobierno Autónomo Municipal de La Paz (GAMLP) y forman parte de la Red de Monitoreo de Calidad de Aire de Bolivia – Red MoniCA.

El analizador de ozono superficial, ubicado en la Estación 1, es un equipo de registro automático de Marca API Teledyne, modelo M-400-E. La técnica de medición de este equipo se basa en la absorción ultravioleta[1], es decir aprovecha la característica del ozono de absorber ciertos rangos de longitudes de onda en la fracción ultravioleta de la luz, concretamente alrededor de los 253 nm. Por tanto el funcionamiento físico se basa en la ley de Beer-Lambert, que relaciona la concentración de ozono con la intensidad de radiación medida (J. C. Guerra & Crespillo 2003; Velásquez 1997; Cuevas 1995). Se debe mencionar, no obstante, que algunos elementos, como los terpenos producidos por árboles resinosos, podrían interferir en las mediciones. Calibraciones regulares, sin embargo, deberían minimizar estos problemas.

3.2. *Ubicación geográfica*

El equipo automático de medición de gases O_3 y NO (Estación 1), se encuentra ubicado en el Garaje Municipal ($16°29'52''S$ $68°08'01''O$, 3630 msnm.), localizado en la zona central de la ciudad de La Paz.

[1] El equipo del LFA-UMSA también utiliza este método de medición de la concentración de ozono.

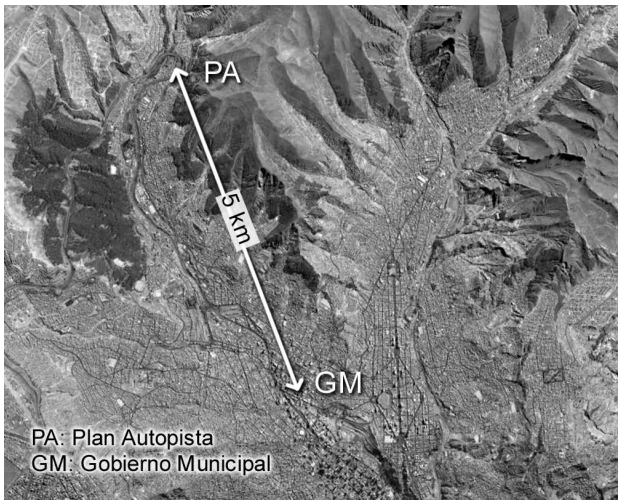

FIG. 2.— Representación esquemática de la ubicación de los equipos automáticos de medición de O_3, CO y NO en el Garaje Municipal (GM) y la estación meteorológica ubicada en la zona Plan Autopista (PA). Existen aproximadamente 5 km de distancia entre las estaciones. Fuente de la imagen: Google Earth.

Esta zona se caracteriza por tener una alta densidad vehicular, además de encontrarse rodeada y encajonada por edificaciones.

En contraposición, la estación meteorológica (Estación 2), está ubicado en la zona denominada "Plan Autopista" ($16°27'40''S$ $68°08'01''O$), considerada como una zona relativamente alejada del centro de la ciudad, además de que el equipo se encuentra en un espacio más abierto y despejado. Aproximadamente existen 5 km de separación entre estas dos estaciones de medición.

En la figura 2 se muestra la representación esquemática de la ubicación de las estaciones de medición y en la figura 3 se puede apreciar las características topográficas distintas de las zonas de ubicación.

3.3. *Selección de datos*

Para los fines de este trabajo, las 24 horas que componen un día se dividieron en tres regímenes, porque cada uno presenta diferentes dinámicas físicas y químicas:

- Régimen 1: de 00:00 a 06:00 horas
- Régimen 2: 07:00 a 18:00 horas
- Régimen 3: de 19:00 a 24:00 horas

Los datos usados comprenden el periodo junio del 2007 a julio del 2010. Se consideran "datos brutos" aquellos que no son procesados y que son reportados directamente por los equipos. Estos datos fueron reportados en periodos de 5, 15 y 30 minutos.

Con los datos brutos ordenados en una base de datos, se promediaron los datos cada hora, se calculó su desviación estándar y se grabaron nuevamente en una base de datos. A partir de estos datos se seleccionan aquellos días que superan el 90% de "datos

FIG. 3.— Imágenes del lugar de ubicación de las estaciones de medición del GAMLP: Fuente de la imagen: Google Earth.

buenos" siguiendo la relación (Cuevas 1995):

$$\left(\frac{N^o.de.datos.horarios.validos}{N^o.de.horas.de.medida}\right) \times 100\%$$

Una vez obtenidos los datos depurados, se calculan los valores medios horarios para cada estación y en cada régimen. Todos estos valores promedios se graban en una base de datos conjuntamente con las desviaciones estándares correspondientes. Asimismo, se ha calculado el valor promedio de las desviaciones estándar asociado a los valores promedios horarios. También se determinaron los valores máximos y mínimos diarios con su correspondiente hora de ocurrencia para los tres periodos anteriores.

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de días con datos buenos en cada año. En promedio se tiene un 88% de días con datos buenos.

4. ANÁLISIS DE SERIES POR ANALOGÍA

No se evidencian variaciones significativas ni de la concentración ni del comportamiento de la concentración de ozono con la estación del año, excepto en primavera donde se observa mayor variabilidad en los datos, y un incremento de los valores medios del

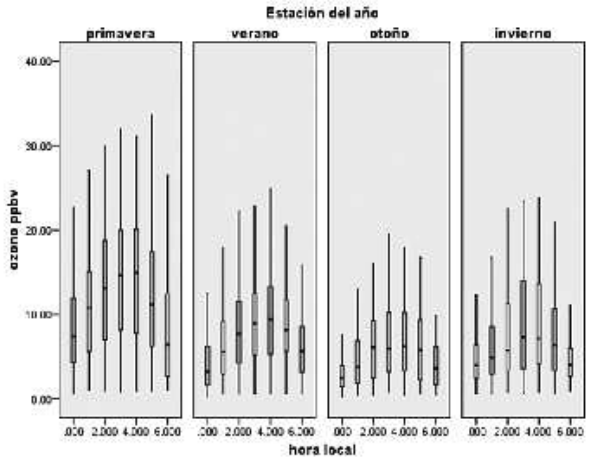

FIG. 4.— Promedio de concentración diaria de ozono superficial en ppbv según la estación del año. Se puede observar que existe poca variación estacional, excepto en primavera donde se registran valores más altos.

orden de 40% en relación con las otras estaciones del año (Ver Fig. 4) A pesar de esta diferencia en todas las estaciones el comportamiento temporal es muy similar. Se observa un incremento de la concentración entre las 00:00 y las 6:00 a.m. alcanzándose valores máximos entre las 03:00 a 04:00 horas. Los datos muestran un patrón de comportamiento típico de la evolución temporal de la concentración de ozono (Ver Fig. 4).

Para determinar estos patrones de evolución diaria, se ha recurrido al análisis por analogía propuesto por Lorenz (1964). A continuación se presenta una breve descripción del método tal como es descrito por De la Cruz (1994).

El análisis consiste en encontrar una aproximación local a la hipótesis de "ley global" que explica el conjunto de datos, a partir de un criterio capaz de agrupar situaciones similares que hayan ocurrido en la serie objeto de estudio. Dada una serie temporal de valores escalares X_i con $1 \leq i \leq N$, entendemos por una pauta de longitud m de dicha serie, X_i^m, como un conjunto de valores consecutivos $(x_{j-(m-1)}, ..., x_j)$. La similitud de dos pautas temporales está asociada, desde el punto de vista de Lorenz a que la distancia en el espacio de fase entre sus puntos correspondiente X_i^m, X_j^m sea muy pequeña. Se espera que pautas muy similares se correspondan con puntos muy próximos en dicho espacio. Formalmente, este enunciado, que se conoce como principio de similitud de Lorenz, se expresa:

$$X_j^m \, es.similar.a \, X_i^m \leftrightarrow \left\| X_j^m - X_i^m \right\| \cong 0 \quad (19)$$

En nuestro caso la pauta viene dada por el conjunto de datos de las 6 horas correspondiente al régimen 1. Esta elección se justifica por la existencia de patrones característicos en la evolución temporal de la concentración de ozono en este periodo (ver Fig. 4).

Como el método intenta buscar situaciones análogas en un conjunto de datos que obedezcan a

factores externos similares, se han considerado todos los datos disponibles en los 4 años, esto significa que se usaron 6678 datos correspondientes a 954 días.

Por lo tanto la matriz de datos viene ordenada en función de la dimensión de la pauta temporal escogida.

$$A = \begin{bmatrix} X_1^m \\ \vdots \\ X_i^m \\ \vdots \\ X_M^m \end{bmatrix} \tag{20}$$

Donde $1 \leq m \leq 6$ y $M = N/6$ donde N es el número total de datos, en nuestro caso los valores de M en cada estación del año son: primavera 259, verano 310, otoño 221 e invierno 322.

A partir de esta matriz se calcula la distancia de cada uno de los X_i^m vectores entre sí

$$d_j^i = \sqrt{\sum_{k=0}^{6} \left(X_i^k - X_j^k\right)^2}, \begin{matrix} i = 1, \ldots, M \\ j = 1, \ldots, M \end{matrix} \tag{21}$$

obteniéndose la serie de distancia locales d_j^i, centrada en cada X_i^m. Esta serie consta de M elementos, siendo cada D^i (vector fila de la matriz distancia D) un vector que contiene los M valores distancia de la m-historia X_i^m a cada una de las restantes m-historias incluidas ella misma, es decir, tenemos una matriz simétrica $M \times M$ cuyos elementos diagonales son cero:

$$D = \begin{bmatrix} D^1 \\ D^2 \\ \vdots \\ \vdots \\ D^M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & d_2^1 & d_3^1 & \cdots & d_M^1 \\ d_1^2 & 0 & d_3^2 & \cdots & d_M^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & d_M^{M-1} \\ d_1^M & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \end{bmatrix}$$

Este tipo de transformaciones pone de manifiesto la existencia de formas de evolución dinámicas y no supone un deterioro de la información inicial (de la Cruz Leiva 1994).

Si dos vectores D^i explican la serie de forma similar, pertenecen a la misma variedad lineal, y consecuentemente, son linealmente dependientes. El rango de la matriz de distancia será pues, el número de vectores distancia linealmente independientes.

La dimensión de la matriz de distancia se obtendrá calculando el número de autovalores significativos. Según indican Broomhead y King (1986), éstos disminuyen exponencialmente hasta alcanzar un nivel que puede ser considerado como ruido. Un criterio adecuado para la elección del nivel de ruido es considerar éste como el diez por ciento del máximo autovalor en valor absoluto (Fernández 1992).

Los autovectores asociados a cada uno de los autovalores significativos, contendrán información relativa a la evolución dinámica entre pautas. Por tanto es de esperar que los vectores distancia D^i, con respecto a cada una de las direcciones principales (autovectores) se agrupen en función del valor de su correspondiente coeficiente de correlación r^2 (de la Cruz Leiva 1994).

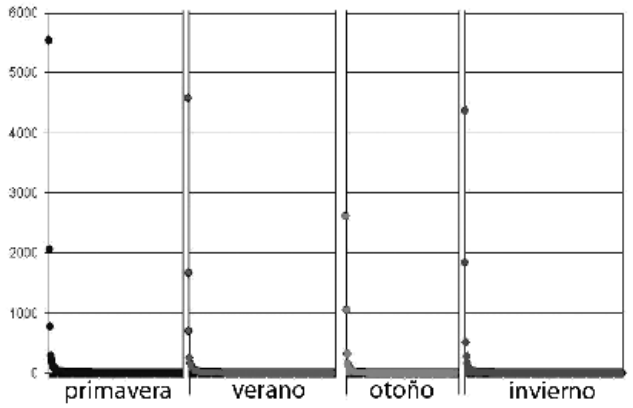

FIG. 5.— Autovalores de la matriz de distancia en cada estación del año. Se seleccionan los dos primeros autovalores en cada caso.

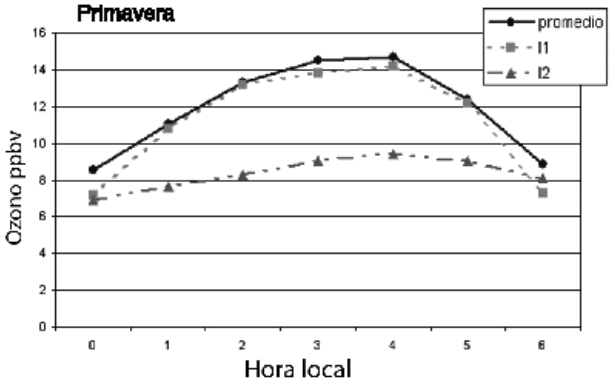

FIG. 6.— Promedios horarios de la concentración de ozono superficial para primavera entre las 00:00 y 06:00 horas clasificados de acuerdo a los dos autovectores más significativos para primavera. La línea continua indica el promedio total sin discriminación mientras que las líneas punteadas corresponden a los autovectores de acuerdo a su nivel de significancia siendo I1 el más significativo e I2 el segundo más significativo.

Los autovalores que se obtienen al diagonalizar la matriz distancia $[D]$ en cada estación del año se muestran en la figura. 5. En todas las estaciones del año se evidencia la existencia de dos autovalores significativos.

A partir de estos autovalores, se realizan las correlaciones de los vectores propios correspondientes con cada uno de los vectores distancia. Se seleccionan todos los días que tiene un $r^2 > 0.9$ para clasificar así los días en términos de la evolución dinámica definida por los autovalores calculados anteriormente.

Los resultados obtenidos a partir de este método se observan en el Fig. 6 donde se muestran los promedios diarios del ozono de acuerdo a los días seleccionados en cada autovector en primavera. Las demás estaciones del año tienen un comportamiento similar.

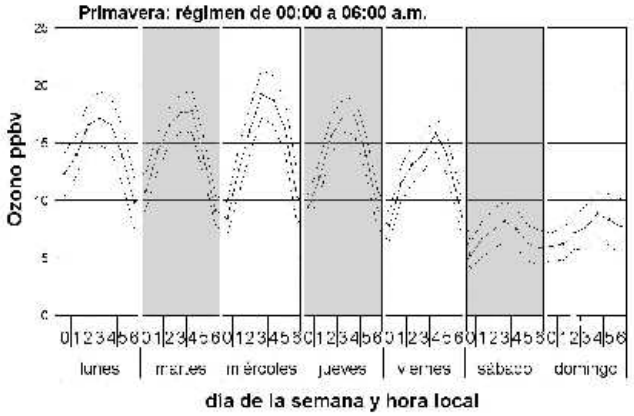

FIG. 7.— Promedio de la variación diaria del ozono superficial entre las 0:00 y 6:00 am (régimen 1) de acuerdo al día de la semana. La línea punteada indica la variabilidad de los datos (0.25σ).

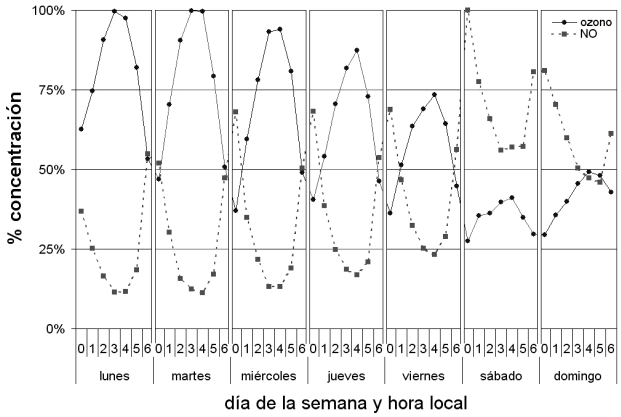

FIG. 8.— Comparación de las evoluciones diarias de acuerdo al día de la semana de los gases de ozono superficial y el NO, valores normalizados.

5. RESULTADOS

A partir del principio de similitud de Lorenz (Ec. 19) se pudieron evidenciar dos modos significativos, *I1* e *I2*, que explican las características diarias de las concentraciones del ozono en el Régimen 1. En la Fig. 6 el primer autovector significativo, denominado *I1*, explica la mayor parte de la variabilidad observada. En todas las estaciones del año se asocia este modo al comportamiento promedio en el que se toma en cuenta todos los datos. En cambio el autovector *I2*, que explica el segundo mayor porcentaje de variabilidad, se asocia a los días sin el máximo entre las 00:00 a 06:00 de la madrugada. Una inspección de los datos muestra que estos días sin máximo en la madrugada ocurren mayormente durante el fin de semana (sábado y domingo).

El hecho que los días seleccionados por el autovector *I2* correspondan en su mayoría a sábado y domingo, muestra que existe un grado de dependencia de la concentración del ozono con el día de la semana. Por esta razón se promediaron los datos horarios por día. La Fig. 7 muestra estos promedios. Se evidencia una disminución media del orden del 40% de su concentración los días sábados y domingos respecto los otros días de la semana. También se observa que el día viernes existe una disminución del máximo en comparación con los lunes, martes, miércoles y jueves. Este comportamiento es observado en todas las estaciones del año.

5.1. *Ozono vs. NO*

De acuerdo con la Ec. 3 la destrucción de ozono en el Régimen 1 debería estar estrechamente relacionada con las concentraciones de NO. Esta anticorrelación se observa claramente en la Fig. 8 donde se grafican las concentraciones normalizadas promedio de O_3 y NO para cada día de la semana. En dicha figura también se observa que ambos gases se comportan de manera diferente el sábado y domingo respecto a los otros días de la semana. Por ejemplo (Fig. 8), los valores mínimos promedio de la concentración de NO entre lunes y viernes representan el 10% (unos 10 ppbv) de las concentraciones máximas

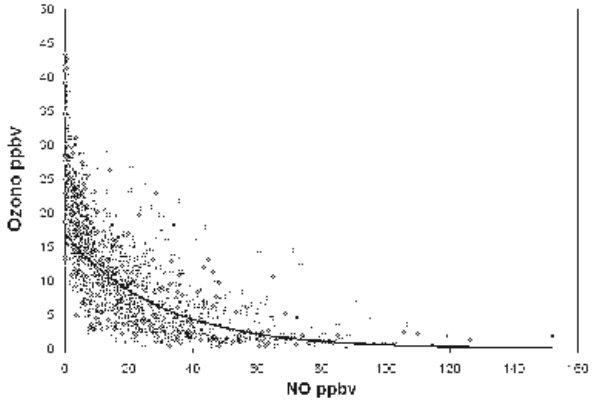

FIG. 9.— Correlación entre la concentración de NO y la concentración ozono superficial.

del régimen de madrugada mientras que estos valores se elevan hasta un 50% o 60% (alrededor de 35 ppbv) durante sábados y domingos. Mientras que la concentración de ozono disminuye hasta un 60% durante el fin de semana respecto de los valores máximos promedio de lunes a viernes.

La Fig. 9 muestra las concentraciones de NO y O_3 pero esta vez para todos los datos horarios correspondientes a la primavera (datos no promediados). Se ajustó una curva exponencial a estos, obteniéndose un valor de $r^2 = 0.54$.

5.2. *Ozono vs. CO*

Similarmente al caso del NO, se espera que exista una anticorrelación entre las concentraciones de O_3 y CO. La Fig 10 muestra claramente este hecho. El coeficiente de determinación para este caso (datos no promediados) es del orden de 0.4. La figura muestra además un comportamiento muy similar entre las concentraciones de CO y NO. El coeficiente de correlación entre las concentraciones promedio de estos gases es 0.90 lo que soporta esta observación. Claramente, también en este caso el comportamiento de la concentración de CO durante el fin de semana es notoriamente diferente al comportamiento entre lunes y viernes con un fuerte incremento en la madrugada

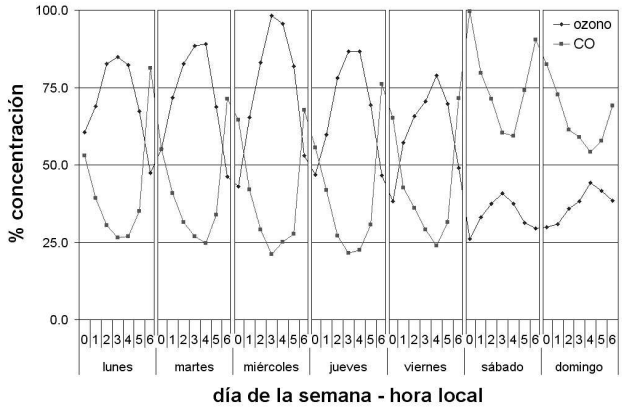

FIG. 10.— Comparación de las evoluciones diarias de acuerdo al día de la semana de los gases de ozono superficial y el CO. Valores normalizados.

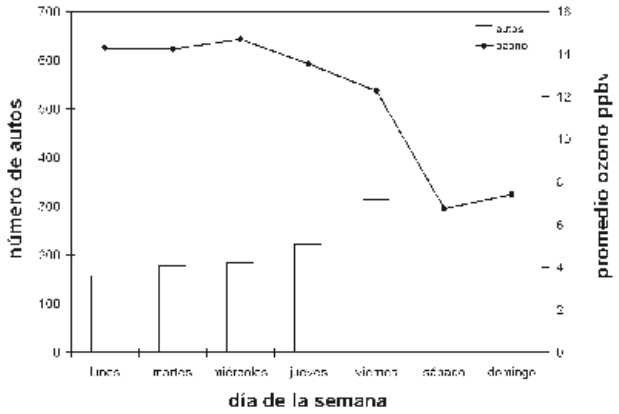

FIG. 11.— Comparación de la cantidad de vehículos con el promedio de concentración de ozono registrado de 00:00 a 06:00 de la madrugada. Se observa que el incremento del tráfico vehicular coincide con una disminución significativa de la concentración de ozono.

para sábado y domingo.

5.3. *Ozono vs. Tráfico vehicular*

El comportamiento tanto de las concentraciones de CO y NO durante el fin de semana respecto a los días laborales durante la madrugada sugiere que el mismo está relacionado con el tráfico vehicular, típicamente más alto durante las madrugadas de sábado y domingo que durante el resto de la semana. Un estudio previo (Spiess 2007) pudo determinar que la producción de NO en la ciudad de La Paz se debe principalmente al parque vehicular con una producción de 9706 t/año. El mismo estudio indica que la segunda fuente de NO, de lejos, es la combustión doméstica con 110 t/año, valor que es despreciable si se compara con la producción de los automóviles.

De acuerdo a los estudios realizados por el Gobierno Autónomo Municipal de La Paz (GAMLP), todas las zonas de la ciudad de La Paz, excepto la autopista, tienen un comportamiento similar durante el día en la distribución horaria de vehículos, y únicamente la hora pico se encuentra más temprano o más tarde durante el desarrollo del día (Spiess 2007; Chávez 1998). Estos estudios sin embargo, no toman en cuenta las horas de la madrugada. Por este motivo se decidió hacer un muestreo del tráfico vehicular entre las 00:00 y 06:00 am durante una semana. Por razones logísticas se eligió como punto de referencia el Monumento Busch ubicado en la Zona de Miraflores, para determinar la distribución horaria de los vehículos. Este lugar es un punto de distribución en una zona de fuerte tráfico vehicular en la ciudad de La Paz y consideramos que es representativo de la circulación en el centro de la misma. Se filmó el flujo vehicular desde las 20:00 a 06:00 de la madrugada, durante toda una semana (del 12/11/2010 al 18/11/2010). El conteo se realizó mediante muestreo utilizando la metodología LQAS[2] (Valadez 1992; Alegre & Weiss 2006), obteniéndose por día 19 submuestras de 10 minutos de duración. Para efectuar este estudio se ha seleccionado el tráfico vehicular en el periodo de 00:00 a 06:00 a.m.

La distribución de la cantidad de vehículos registrados de acuerdo al día de la semana (Fig. 11) muestra que en los días sábado y domingo se registra la mayor cantidad de flujo vehicular en este horario. Sumados estos dos días representan el 55% del total del flujo vehicular de la semana. Si comparamos el lunes con el sábado, el flujo vehicular se ha incrementado en un 80% durante este último día. Este comportamiento típico del tráfico vehicular en los días sábado y domingo aumenta la producción de NO en un 57%, registrándose valores máximos hasta de 39 ppbv (comparados con valores “normales” en otros días de aproximadamente 10 ppbv). Este exceso de la producción de NO contribuye a la destrucción del ozono superficial de acuerdo a la Ec. (3).

De lunes a viernes entre las 00:00 a 04:00 de la madrugada el tráfico vehicular tiende a ser constante, en cambio en este mismo periodo la concentración de ozono varía incrementándose hasta llegar a su valor máximo alrededor de las 03:00. Este fenómeno implica que posiblemente la concentración de ozono se deba a un mecanismo de transporte por los vientos.

A partir de las 05:00 el flujo vehicular prácticamente se duplica produciendo mayor cantidad de NO aumentando la dinámica de destrucción del ozono. En consecuencia la concentración de ozono decae sistemáticamente hasta las 06:00 de la madrugada.

El fuerte incremento de la concentración de ozono los días lunes a partir de las 00:00 horas podría depender del bajo flujo vehicular observado tanto los domingos (durante el día) como los amaneceres del mismo día lunes cuando el parque automotor disminuye en un 50% respecto al resto de la semana, y por tanto existe menos NO disponible para destruir al ozono.

5.4. *¿De dónde viene el ozono?*

El comportamiento típico de la concentración de ozono superficial de acuerdo al día de la semana

[2] Del ingles “Lots Quality Assurance Sampling”

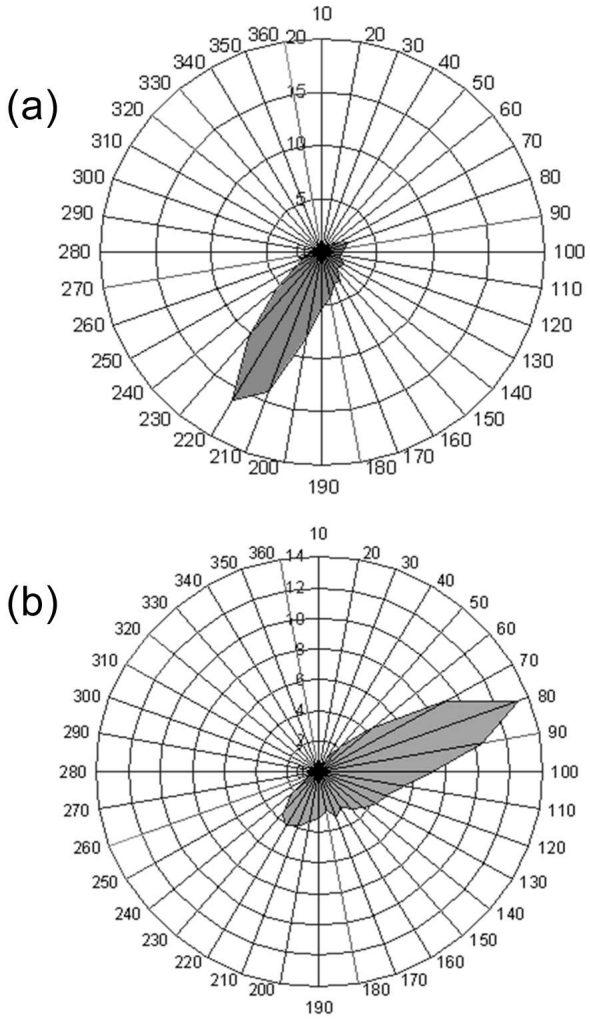

FIG. 12.— Rosa de viento de la estación meteorológica ubicada en el Plan Autopista. a) Régimen de 22:00 a 06:00 de la mañana, se observa un predominio en el cuadrante NE. b) Régimen de 07:00 a 18:00 de la tarde, se observa un predominio en el cuadrante SO.

queda explicado por la destrucción del ozono, debido a la producción de NO, determinado fuertemente por el flujo vehicular de la ciudad. Pero, ¿de dónde viene el ozono observado durante la madrugada?

El régimen de vientos en la ciudad está condicionado principalmente por la configuración topográfica (zona de valle). El régimen de calma es notorio por las noches y se extiende hasta después de la salida del sol, esto se debe a la irradiancia nocturna del suelo, que origina un enfriamiento gradual desde la superficie a las capas altas (Cabré 1988). En la Fig. 12a podemos observar que durante el día todo el año los vientos predominantes provienen del cuadrante Sur-Oeste (SO). En cambio durante la noche el viento proviene principalmente del cuadrante Nor-Este (NE). (ver Fig. 12b). Tomando en cuenta este comportamiento característico de valle podemos afirmar que durante el día existe una masa de aire contaminada de ozono producido en el centro de la ciudad que es transportada y depositada en la parte alta del valle por los vientos SO. Por el contrario durante

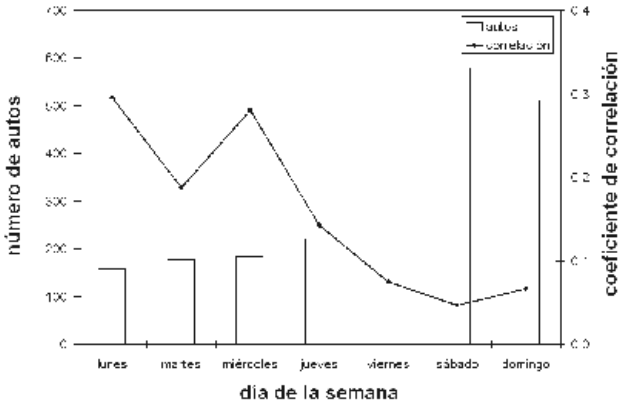

FIG. 13.— Relación del coeficiente de correlación de las concentraciones de ozono entre el régimen 1 vs. el régimen 2 del día anterior contra la cantidad de autos de acuerdo al día de la semana.

la noche esta misma masa de aire contaminada retorna al valle transportada por los vientos del NE.

De acuerdo al comportamiento típico de los vientos, se esperaría una fuerte correlación entre la producción del ozono en el día con la concentración de ozono en la noche; pero las correlaciones obtenidas son bajas como se muestra en la Tabla 3 Estos valores, sin embargo, no parecen ser valores aleatorios sino mas bien parecen estar correlacionados con el flujo vehicular. La Fig. 13, indica que para los días con mayor tráfico vehicular se obtienen valores bajos de correlación mientras que, en aquellos donde se observa menor tráfico vehicular la correlación es sistemáticamente más alta. Esto sugiere la existencia de una relación, producida por los vientos típicos de valle, entre la producción diurna de ozono superficial y la cantidad observada en la madrugada siguiente que de alguna forma está "enmascarada" por las condiciones locales de las estaciones de medida. Claramente la producción de NO durante la madrugada podría contribuir a disminuir la correlación entre la concentración de ozono y vientos los cuales son medidos en estaciones separadas unos 5 km aproximadamente.

5.5. *Ozono vs. Variables meteorológicas*

No se evidencia ninguna correlación estadística clara entre la concentración de ozono (medida en el centro de la ciudad) y las variables meteorológicas medidas (humedad relativa, temperatura y vientos) en una estación situada unos 5 km al norte (estación 2). Esto sugiere que los datos meteorológicos medidos no representan el comportamiento instantáneo de los mismos en la región de producción de ozono. De hecho la figura 3 muestra que el área donde se sitúa la estación meteorológica es un área abierta y por tanto razonablemente representativa de esa región mientras que los instrumentos de medida de gases se hallan en un lugar en el que el viento podría ser turbulento, y que además se halla muy cerca de las fuentes móviles. A pesar de eso, el análisis en la sección previa sugiere que el comportamiento promedio, no el instantáneo, sigue las características de valle.

TABLA 3
ESTADÍSTICOS DE LA REGRESIÓN LINEAL DE LAS CONCENTRACIONES DEL OZONO EN EL RÉGIMEN 1 VS. RÉGIMEN 2 DEL DÍA ANTERIOR.

Día de la			Pendiente			Constante		
semana	R^2	FIV	Valor	t	Sig.	Valor	t	Sig.
Lunes	0.209	1.00	0.230	5.903	0.00	29.551	3.859	0.00
Martes	0.356	1.00	0.375	8.508	0.00	0.614	0.075	0.94
Miéroles	0.260	1.00	0.311	6.787	0.00	7.239	0.860	0.39
Jueves	0.160	1.00	0.216	4.939	0.00	15.668	1.885	0.06
Viernes	0.162	1.00	0.174	4.995	0.00	1.690	0.254	0.80
Sábado	0.159	1.00	0.202	4.999	0.00	1.017	0.128	0.90
Domingo	0.339	1.00	0.323	8.289	0.00	5.214	0.582	0.56

6. CONCLUSIONES

El ozono tiene un comportamiento diario típico que es observable en diferentes escalas de tiempo. Los promedios horarios diarios, semanales, mensuales, estacionales y anuales tienen similar comportamiento diferenciándose solamente por la intensidad de los máximos por variaciones del orden de 8 ppbv.

En el régimen de madrugada, la concentración de ozono presenta un pico anómalo, no producido por procesos fotoquímicos, entre las 3:00 y 4:00 de la mañana. No se evidencian variaciones significativas ni de la concentración de ozono ni del comportamiento de ésta con la estación del año, excepto en primavera donde se observa mayor variabilidad en los datos, y un incremento de los valores medios del orden de 40% en relación con las otras estaciones del año.

Se han encontrado dos modos significativos que explican la variabilidad observada. Estos modos, denominados, *I1* e *I2*, explican las características de la evolución temporal diaria de las concentraciones de ozono en el periodo comprendido entre las 00:00 a 06:00 de la mañana. Su dependencia parece estar fuertemente relacionada con la cantidad de concentración de NO y CO. Se ha encontrado una clara dependencia de estos patrones con el día de la semana. El autovector *I1*, que explica la mayor variabilidad en todas las estaciones del año, se asocia al comportamiento promedio en el que se toman en cuenta todos los datos. En cambio el autovector *I2*, que explica el segundo mayor porcentaje de variabilidad, se asocia a los días sin la presencia del pico anómalo. Este hecho ocurre con mayor frecuencia durante los fines de semana (madrugadas de sábados y domingos).

La dependencia de la cantidad de ozono entre las 00:00 a 06:00 a.m. con el día de la semana se correlaciona fuertemente con el flujo vehicular que existe en la ciudad en la madruga. Los días viernes y sábado el tráfico vehicular se incrementa casi en un 100%, aumentando la producción de NO en un 50%, registrándose valores máximos hasta de 39 ppbv. Este exceso de NO contribuiría a la destrucción de ozono de acuerdo a la Ec. (3). Se espera que algo similar pase con el CO pues la concentración de este gas crece hasta un 350% del valor promedio durante los fines de semana llegando a valores promedios de 1.0 ppmv.

Debido a que la estación meteorológica se encuentra en un lugar diferente al de la estación de medida de gases (5 km aproximadamente) los datos meteorológicos medidos no representan el comportamiento instantáneo de la concentración de los gases en la región de producción del ozono. Es probable que por esta razón no se pudiera evidenciar ninguna correlación estadística clara entre las variables meteorológicas y el ozono.Sin embargo, los datos sugieren que en promedio el comportamiento observado de la concentración de ozono sigue las características del viento de valle, con vientos que descienden hacia las regiones bajas en horas de la noche/madrugada y vientos que ascienden durante el día. En ese sentido la concentración observada de ozono en el régimen de 00:00 a 06:00 a.m. parece ser producto de la generación de ozono durante el régimen diurno del día anterior, y pareciera estar gobernada por régimen de vientos de la región.

Finalmente, es bueno hacer notar que la química del ozono es muy compleja y no se restringe a los gases tratados en este trabajo. Fuentes móviles e inclusive plantas, como los eucaliptos, producen substancias (terpenos por ejemplo) que podrían intervenir en la química del ozono superficial en el caso de La Paz. De hecho es posible que el bosque de eucaliptos de la zona de Pura-Pura, cercano a la zona donde se sitúa la estación meteorológica, podría de hecho contribuir al ozono observado. Se necesita realizar un estudio más detallado (probablemente con más instrumentos en diferentes lugares) para dilucidar este asunto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud a la red MoniCA dependiente del GAMLP, en la persona del Ing. Pablo Aldunate, y al Ing. Freddy Koch de SwissContact por compartir los datos y el apoyo constante para llevar adelante este trabajo. Agradecemos además a los dos revisores que permitieron mejorar el presente trabajo.

REFERENCIAS

A. Armaza C., X. Ayo, R. C. I. V. C. O. n. & Lujan, M. 2006, Evaluación del efecto del dióxido de nitrógeno y ozono en la salud de la población del Municipio del Cercado, Cochabamba (Swisscontact)

Alegre, J. C. & Weiss, B. 2006, Introduction to Lot Quality Assurance Sampling Basic Principles, Monitoring & Evaluation Working Group (The CORE Group)

Cabré, R. 1988, El clima de La Paz (Observatorio San Calixto. Bolivia)
Chávez, R. 1998, Plan Maestro Urbano de Tráfico y Transporte (Fase I) (Gobierno Municipal de la Ciudad de La Paz)
Cuevas, E. 1995, Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el observatorio de Izaña (Tenerife) y su relación con la dinámica atmosférica (Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid)
de la Cruz Leiva, J. 1994, Regímenes Cuasiestoacionarios de Ozono Superficial en las Islas Cararias (Universidad Complutense de Madrid)
Fernández, F. E. 1992, El problema de la predicción en series temporales: aplicaciones del caos determinista (Universidad de las Palmas de Gran Canaria)
Figueruelo, J. E. & Dávila, M. 2004, Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales (Editorial Reverté. S. A.)
Finlayson-Pitts, B. & Pitts, J. 2000, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere (Academic Press, USA)
J. A. Rosales Castillo, V. M. Torres Meza, G. F. & Aburto, V. H. B. 2001, Los efectos agudos de la contaminación del aire en la salud de la población: evidencias de estudios epidemiológicos, (México)
J. C. Guerra, S. Rodriguez, M. T. A. & Crespillo, M. 2003, Revista Información Tecnológica, 14-2
J. M. Tenías Burillo, S. Pérez Hoyos, R. M. Q. J. G. A. & Díez, F. B. 1994-96, Rev. Esp. Salud Pública, 73, 267
Korc, M. E. & Sáenz, R. 1999, Monitoreo de la calidad de aire de América Latina (CEPIS, OPS. Perú)
L. Hernández Cadena, A. Barraza Villarreal, M. R. A. H. M.-M. P. M. L. A. C. A. & Romieu, I. 2007, Morbilidad infantil por causas respiratorias y su relación con la contaminación atmosférica en Ciudad Juárez (Chihuahua, México)
Lopez, G. & Ballesteros, R. 2006, Revista de la Facultad de Medicina de la UNAM, 6
M. M. Telles Rojo, I. Romieu, M. P. P. n. S. R. E. M. G. & Hernandez, M. 1997, Salud pública México Cuernavaca, 39-6
M. Ramírez Rembao, R. I. R. & Cueto, R. G. 2009, Información Tecnológica, 20-3, 89
Rodriguez, J. 2009, Métodos en ecología y sistemática
Spiess, N. 2007, Inventario de Emisiones del Municipio de La Paz (Swisscontact)
Toupance, G. 1988, Pollution Atmospherique, 117, 32
Valadez, J. J. 1992, Assessing child survival programs in developing countries. Testing lot quality assurance sampling (Boston: Harvard University Press)
Velásquez, F. 1997, Modelización y análisis de las concentraciones de ozono troposférico (Universidad Complutense Madrid)