

## ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LA CONTAMINACIÓN POR OZONO EN LA CAPA LÍMITE DE LA TROPOSFERA DE SALTA CAPITAL

Graciela Avila<sup>1,2</sup>, Julio Arroyo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta.

<sup>2</sup>Consejo de Investigación Universidad Nacional de Salta (CIUNSa)

Av. Bolivia 5150, Salta, CP 4400, Salta. (+54) (387) 4255354.

E-mail: [graciela.avila@exa.unsa.edu.ar](mailto:graciela.avila@exa.unsa.edu.ar) , [julioarroyo@exa.unsa.edu.ar](mailto:julioarroyo@exa.unsa.edu.ar)

**RESUMEN:** En este trabajo se estudia la magnitud de la polución en la capa límite de la atmósfera de la ciudad de Salta (Argentina), representada por la concentración de ozono registrada mensualmente en quince sitios de muestreo, entre 2004 y 2019, mediante sencillos muestreadores pasivos artesanales. Si bien la atmósfera a nivel del mar sólo contiene alrededor de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de ozono, en atmósferas urbanas puede llegar a  $230\text{-}400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las concentraciones halladas en este estudio no superan los  $183 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , lo que le confiere al área carácter de baja polución. Los datos obtenidos, tratados mediante el software XLSTAT, no conforman distribuciones de frecuencia normales, por lo que se emplearon pruebas no paramétricas para su estudio. Una vez demostrada la independencia de los sitios de muestreo, el coeficiente de variación de los datos relacionado con su media aritmética permitió agrupar los sitios en cuatro categorías de concentración de ozono entre  $6$  y  $62 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ . En el mapa de la ciudad estas categorías siguen un orden descendente desde el microcentro hacia la periferia, salvo un sitio del perímetro oriental de relativamente alta concentración de ozono. Esta distribución implica que la densidad habitacional y de tránsito constituyen la principal fuente de polución.

**Palabras clave:** Ozono. Troposfera. Contaminación atmosférica.

### INTRODUCCIÓN

*Área de estudio:* El área de estudio del presente trabajo corresponde a la zona geográfica de la ciudad de Salta, capital de la Provincia de Salta de la República Argentina, que se encuentra emplazada en una depresión inter-montaña alargada en sentido meridiano en el noroeste de la República Argentina, constituyendo su límite occidental la precordillera de los Andes. La ciudad está ubicada en el extremo norte de la parte septentrional del Valle de Lerma, sobre la ladera occidental de la Sierra del Mojotoro, limitada por las coordenadas  $24^\circ 44' 17''$  -  $24^\circ 48' 44''$  Sur y  $65^\circ 21' 22''$  -  $65^\circ 24' 33''$  Oeste (Figura 1).



Figura 1. Imagen satelital de la ciudad de Salta

La estructura de la ciudad es de tipo colonial español, con un casco histórico de calles angostas, de edificios de adobe de varios siglos de antigüedad, en su mayoría de una sola planta. Alrededor de esta zona se hallan las construcciones más altas de la ciudad, alcanzando en algunos casos unos 30 metros de altura, donde se desarrolla el transporte público y privado más intenso. En las zonas aún más alejadas del centro predomina la edificación de viviendas unifamiliares. La ciudad posee pocas zonas verdes contando con 10 plazas de una hectárea, una de cuatro hectáreas y un parque de mayores dimensiones (6 Ha).

*El ozono, contaminante secundario:* El ozono ( $O_3$ ) es tan oxidante que puede reaccionar con la mayoría de las sustancias orgánicas. Es especialmente peligroso porque puede formar radicales libres que reaccionan con las biomoléculas del cuerpo (Hawkins et al., 2009). Se estableció que las sustancias oxidantes como el ozono, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, ácido nítrico y cloro son las componentes del smog responsables de daños pulmonares. La atmósfera a nivel del mar contiene alrededor de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de ozono, pero en condiciones especiales de reacciones atmosféricas puede acumularse, y en atmósferas urbanas puede llegar a 100-200 ppbv, o sea a  $230\text{-}400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . El ozono se considera un contaminante secundario, ya que se forma a partir de ciertos precursores como compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), y en menor medida, metano ( $\text{CH}_4$ ).

El precursor principal del ozono es el dióxido de nitrógeno, producto de la oxidación del óxido nítrico, que se encuentra mayoritariamente en los gases de escape de los motores de combustión interna. Este gas, bajo la influencia de la radiación solar sufre fotólisis, produciendo mediante complejos mecanismos ozono (Sherwood, 2003). Estos procesos necesitan de la intervención activa de los compuestos orgánicos volátiles mencionados, que se generan en los procesos de combustión incompletos, de los cuales el ejemplo cada vez más relevante es la quema de biomasa.

## METODOLOGÍA

*Sitios de Muestreo:* Los sitios de muestreo abarcan desde la zona rural (pueblo de Vaqueros) y poco poblado al norte de la ciudad (Sitios 1 y 2), hasta un barrio a veinte km al sur (Sitios 13 y 14). Ocho sitios permitieron monitorear el centro de la ciudad, de edificación en alto y de intenso tránsito vehicular (Sitios 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 y 11) y uno se ubicó sobre una avenida ancha que corre de norte a sur (Avda. Virrey Toledo – Bicentenario de la Batalla de Salta). Las eventuales emisiones desde el Parque Industrial se monitorearon desde el Sitio 12, mientras que el sitio 15 se situó en la Terminal de Ómnibus en la periferia oriental de la ciudad.

**Método de monitoreo pasivo (integrativo):** Todos los muestreadores pasivos se basan en la idea de Palmes (Palmes, 1981 y Nash, et al., 2010). Son sumamente sencillos, y de bajo costo, pero se los debe dejar expuestos al aire a controlar durante períodos de tiempo más o menos prolongados, dependiendo de la magnitud de la contaminación. En consecuencia, mediante estos muestreadores solamente se pueden obtener valores promedios de la concentración del contaminante, sin tener constancia de los eventuales picos de contaminación. Su ventaja consiste en que permite disponer, al mismo tiempo, de un número elevado de muestreadores emplazados en los lugares de interés (Nash, et al., 2010). De esta manera se obtienen valores simultáneos en distintas áreas de una ciudad, lo que permite elaborar mapas de contaminación (Hangartner, 1996). En estos muestreadores el contaminante del aire se absorbe sobre un líquido relativamente denso y viscoso, colocado en forma de gota sobre una doble capa de malla metálica de tejido tupido, entre las cuales difunde. El tejido metálico se encuentra en el extremo cerrado de un tubo de dimensiones reducidas que está abierto en el otro extremo para permitir la difusión del aire hacia el líquido absorbente (Figura 2).

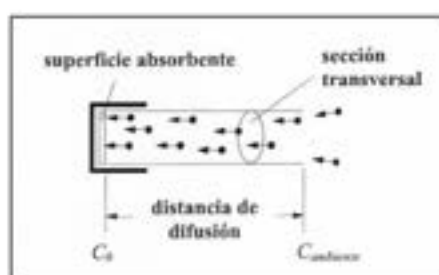


Figura 2. Esquema de un muestreador pasivo

**Construcción de los muestreadores pasivos empleados:** Los muestreadores utilizados para la obtención de los datos de este trabajo se confeccionaron artesanalmente en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Salta usando material y dimensiones similares a los tubos diseñados por Palmes. Cada muestreador consistió de tres tubos como se muestra en la Figura 3. Una vez sembrados los muestreadores con la solución absorbente, grupos de tres réplicas sujetos a un soporte común se colocaron con su extremo abierto ubicado hacia abajo previniendo así la contaminación con gotas de agua y partículas del entorno. El sistema muestreador se colocó a 2 m de altura de acuerdo con las recomendaciones de GEMS (GEMS/AIR Methodology Review Handbook Series, 1994). El fenómeno difusional permitió la absorción del contaminante gaseoso, siendo éste independiente de la fuerza de gravedad y la ubicación del muestreador.

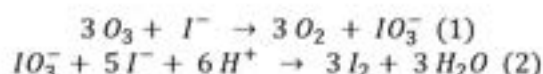


Figura 3. Detalles del muestreador pasivo construido según Palmes en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNSa y el conjunto a exponer

**Determinación de la concentración de ozono absorbido en el muestreador:** Se usó el método del yoduro de potasio en solución fuertemente alcalina, método similar al de Byers et al. (Byers, D.H., Saltzman, B.E. 1959), pero que posee suficiente estabilidad como para ser usada en tubos tipo Palmes. Los oxidantes atmosféricos producen yodo, cuya concentración se determina por espectrofotometría UV – Visible a 352 nm. Interfieren positivamente los oxidantes  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , peróxidos orgánicos, etc. mientras que los agentes reductores presentes en el smog (p.ej.  $\text{SO}_2$ ) producen interferencia negativa.

Presenta las mismas interferencias que el método de Byers et al, o sea que sólo se puede usar para la determinación de oxidantes totales, como se hizo extensivamente en California (Subcommittee on Ozone and other Photochemical Oxidants, Committee on Medical and Biologic Effects of Environment Pollutants, Assembly of Life Sciences, 1997). Sin embargo, las mediciones obtenidas por este procedimiento, corregidas por los efectos del dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y del anhídrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>), se consideran equivalentes a las determinaciones específicas del O<sub>3</sub>. Pero considerando que el ozono es el componente oxidante mayoritario presente en el aire, cuando las concentraciones de SO<sub>2</sub> son bajas en comparación con las concentraciones de ozono, la interferencia positiva de NO<sub>2</sub> tiende a anular la interferencia negativa del SO<sub>2</sub>, de modo que se puede considerar la medición como una medida de la concentración de ozono en el aire (Cape, 2005).

*Análisis químico:* El ozono en medio fuertemente alcalino (pH = 12) oxida el ioduro a iodato, que luego en presencia del exceso de ioduro forma iodo iodurado (I<sub>2</sub>) cuando se acidifica la solución (pH = 1,2) en el laboratorio. Como la curva de calibración se construye a partir de iodato de potasio patrón, la equivalencia de ozono a iodo es 1 a 1. Este método constituye una variante del usado por Alexander et al. (Alexander et al., 1991.), quienes afirman que en medio alcalino solamente el ozono reacciona con el ioduro, de manera que la determinación correspondería no a oxidantes totales sino a ozono.



Las mallas de acero de los muestreadores se sembraron con 50 µL de una solución de IK en NaOH. Las soluciones patrones de las curvas de calibración se prepararon a partir de una solución patrón de KIO<sub>3</sub> recientemente preparada con concentraciones comprendidas entre 2,81.10<sup>-6</sup> M y 28,1.10<sup>-6</sup> M en I<sub>2</sub>, incluyendo dos blancos. En matraces de 50,00 ml se colocaron 10 mL de H<sub>2</sub>O, el volumen de patrón adecuado y se añadió 1,00 mL de solución de KI 0,5 M, agitando luego de cada agregado. Se colocaron 1,50 mL de HCl 1,9 N, se enrasó y se determinó inmediatamente la absorbancia para evitar la oxidación del exceso de I<sup>-</sup> a I<sub>2</sub> por el aire. Las lecturas de absorbancia se realizaron a 287 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV 120 02 con ranura fija de ancho de banda de 7 nm, efectuando una sola lectura que se registró manualmente. Las curvas de calibración fueron lineales en el ámbito de concentraciones usado. Para analizar las muestras, se tomaron las tapas que contenían las mallas con la solución absorbente y se colocaron en cajas plásticas cilíndricas de 50 ml de capacidad. Se les agregaron 5,0 mL de HCl 5,7. 10<sup>-2</sup> M, se agitaron y se determinó inmediatamente la absorbancia.

*Evaluación de la calidad de los datos:* El límite de detección promedio del método fue 6.10<sup>-7</sup> M de O<sub>3</sub> en la solución a medir. Se lo calculó como la concentración correspondiente a tres veces la desviación estándar de la absorbancia de las dos soluciones blanco. Esta concentración en la solución analizada corresponde a 2 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> para una exposición de cuatro semanas. La repetibilidad del método del análisis químico fue de 0,04.10<sup>-6</sup> M en las soluciones a medir, lo que equivale a 0,2 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> en el aire. La reproducibilidad del método fue de 0,1.10<sup>-6</sup> M en las soluciones a medir, lo que equivale a 0,4 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, calculada a partir de datos obtenidos por dos analistas usando el mismo espectrofotómetro Shimadzu UV 120 02 en el mismo día sobre soluciones de concentración conocida a dos niveles de concentración. Las mediciones se realizaron usando el blanco de reactivo para ajustar el 100% de transmitancia, por lo que la regresión lineal de las curvas de calibración se ajustó sin ordenada al origen. El registro sistemático de las pendientes de las curvas de calibración muestra que el 24 % de los valores caen fuera del intervalo  $\bar{x} \pm s$  y solamente el 3 % fuera del intervalo  $\bar{x} \pm 2s$ .

Las concentraciones derivadas de la curva de calibración de los triplicados se estudiaron en cuanto a su dispersión y se eliminaron aquellos datos que difirieron en más del 30% de la media. Se adoptó el criterio del 30% en base a la experiencia de que aquellos muestreadores con tapa deteriorada durante la exposición o cuyo interior se impurificó por el ingreso de insectos, arrojaron datos fuera de este ámbito. Otra causa de esta relativamente gran dispersión pudo ser la falta de protección de los tubos contra el viento (Plaisance et al., 2004). Los datos perdidos por robo de muestreadores se

reemplazaron durante el procedimiento de control del conjunto de datos de los dieciséis años, en base a la media de los datos del mismo mes de todos los demás años, aleatorizando entre los límites dados por la media más/menos el 10% de la misma (Ramos et al., 2002). En total se perdieron el 3% de los muestreadores durante el periodo de estudio.

*Cálculo de concentración de O<sub>3</sub> en aire:* Las concentraciones medias de los contaminantes en las soluciones se transformaron en concentraciones de los mismos en aire (microgramos de contaminante por metro cúbico de aire) mediante las ecuaciones 3 y 4, usando el coeficiente de difusión correspondiente a la temperatura media del mes durante el cual estuvieron expuestos los muestreadores. El valor del coeficiente de difusión correspondiente a la temperatura media del mes de muestreo se calculó teniendo en cuenta que varía aproximadamente 0,2% por cada grado centígrado respecto del valor de referencia de 0,154. Los registros de concentraciones menores que el límite de detección se reemplazaron en la base de datos por la selección aleatoria de un valor entre 0 y el valor del límite de detección correspondiente. Para el cálculo de concentración de ozono se utilizó el valor de 0,177 informado por I-Su et al. (I-Su et al., 2008) a 25°C.

$$\left[\frac{\mu g}{m^3}\right] = \frac{c \left[\frac{mol}{L}\right] 0,005[L] 7[cm] 48 \left[\frac{g}{mol}\right] 10^6 \left[\frac{\mu g}{g}\right] 10^6 \left[\frac{cm^3}{m^3}\right]}{3,14 \cdot 0,6^2 [cm^2] 3600 \left[\frac{s}{h}\right] 720[h] 0,177 \left[\frac{cm^2}{s}\right]} \quad (3)$$

$$C \left[\frac{\mu g}{m^3}\right] = 3,24 \cdot 10^6 \cdot c(4)$$

## RESULTADOS

*Magnitud de la contaminación con O<sub>3</sub>:* En la tabla 1 se reunieron las normas de buena calidad de aire referentes ozono. La apreciación de estos valores resulta difícil porque el método casi universalmente usado actualmente es de mayor sensibilidad y en consecuencia las normativas se refieren a concentraciones medias de 1 hora o a lo sumo de 8 horas. Solamente la legislación vigente por la Junta de Comunidades de Castilla - La Mancha contempla una norma anual para la concentración de ozono, y en consecuencia los datos de concentración de ozono en la atmósfera de Salta se compararon contra este valor de 40 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> que parece muy exigente si se tiene en cuenta que Huaglustaine et al. (Hauglustaine y G.P Brasseur, 2001) estiman para la época preindustrial en el hemisferio Sur 4-8 ppbv (8 a 16 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) sobre el océano en enero y 10-20 ppbv (20 a 40 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) en julio, debido a influjos desde la estratósfera. Actualmente se considera que el nivel básico de este componente de la atmósfera oscila entre 40 y 80 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> en el aire impoluto según la latitud de la región (Zapata et al., 2008), lo que coincide con el nivel basal de 60 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> informado para Gran Bretaña (The Scottish Government Pollutant Information).

Contaminante	Argentina	Junta de Castilla	OMS	Unión Europea	Estados Unidos de América
Ozono (O <sub>3</sub> )	0,10 ppm - 1 hora	40 µg/m <sup>3</sup> Año civil	100 µg/m <sup>3</sup> influjos desde la estratósfera. media de 8 horas	120 µg/m <sup>3</sup> máxima media de 8 horas en el día	0,075 ppm media de 8 horas 0,12 ppm media de 1 hora

Tabla 1. Tabla comparativa de normas referidas a concentraciones umbral de ozono

La magnitud de la contaminación, comparada con la norma de buena calidad de aire, se aprecia en la Figura 4, donde se representan las medias y medianas anuales de los sitios monitoreados entre 2004 y 2019.

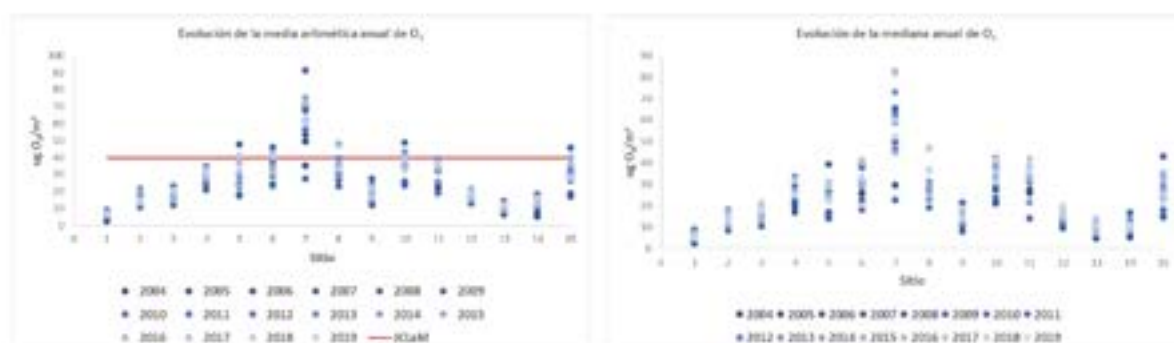


Figura 4 Valores de las medias y de las medianas anuales de concentración de ozono en los quince sitios monitoreados comparados con el valor guía de buena calidad de aire de la Junta de Castilla – La Mancha

El promedio anual de concentración de ozono sobrepasó el valor guía de la Junta de Castilla - La Mancha en varios sitios, especialmente en el Sitio 7. Para este último solo descendió en los años 2005 y 2009. Para los Sitios 5 y 15 en cambio se observan eventos de contaminación en los años 2006 y 2008 respectivamente. En la tabla 2 se pueden apreciar en forma porcentual en cuánto se excedió la norma de calidad en diferentes sitios de monitoreo.

	2004	2006	2007	2008	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Sitio 5		20												
Sitio 6				15							5	5		
Sitio 7	25	35	70	127	72	72	42	77	80	87	55	80	52	50
Sitio 8			20										17	
Sitio 10				22			3		7		3			
Sitio 15				15										

Tabla 2. Valores porcentuales con los que se sobrepasó la norma de calidad de ozono según el valor guía de la Junta de Castilla - La Mancha de  $40 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$

La evolución de la concentración mensual del ozono en cada uno de los sitios de muestreo se aprecia en la Figura 5. Aunque no es válido comparar un valor guía anual con datos mensuales, se representó este valor también para hacer resaltar que en trece de los quince sitios la concentración de ozono llegó a niveles de consideración. Si bien los picos de concentración de ozono no se presentaron en ciclos regulares, en el 71 % de los casos sucedieron en las estaciones de otoño invierno. Esto era de esperarse ya que la producción de ozono depende de la fotólisis y en estos meses la heliofanía, parámetro relacionado directamente con la radiación solar directa recibida, es máxima. No se perciben eventos de contaminación masiva como los que podrían esperarse si hubieran ingresado al Valle de Lerma productos de quema de biomasa arrastrados por los vientos predominantes N/NE desde los incendios de Bolivia, Paraguay y Brasil, que, de acuerdo al Informe Trinacional: Incendios y deforestación en territorios con registros de pueblos indígenas en situación de aislamiento. Bolivia – Brasil – Paraguay (2020, año referencia 2019), aumentaron en número en más del 250% en los años 2018 y 2019. (Vaz, 2020).

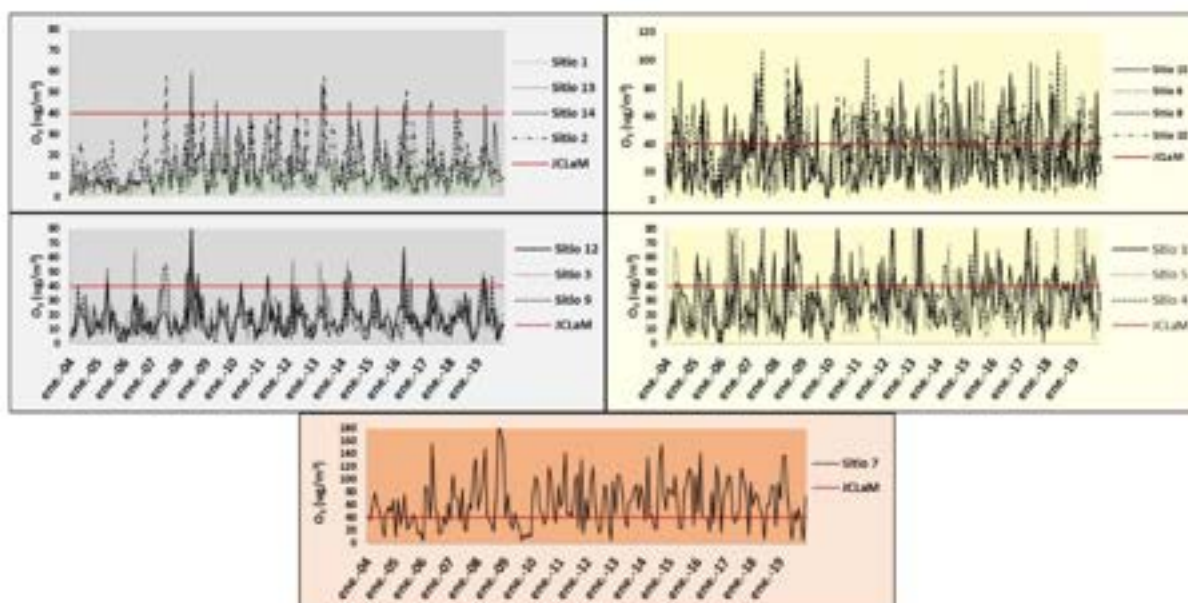


Figura 5. Concentración mensual (media) de ozono de Salta entre 2004 y 2019

*Estudio estadístico de los datos:* En la Tabla 3 se presentan algunos estadísticos correspondientes a la concentración de  $O_3$  de los años 2004 – 2019 en los 15 sitios de muestreo. Los mínimos son extremadamente bajos. Los valores menores que el límite de detección ( $2 \mu gO_3/m^3$ ) corresponden a los obtenidos por aleatorización entre cero y el límite de detección. Los valores de la media en todos los sitios son mayores que la mediana, lo que sugiere distribuciones de frecuencia con cola hacia la derecha.

Sitio	Mínimo	Máximo	Media	Desviación típica (n)	Media +s	Ceficiente de variación %
1	0,01	26	6	5	11	75
2	1,00	57	16	11	27	67
3	0,40	65	18	13	30	66
4	0,70	91	29	18	46	58
5	2,20	122	30	23	53	80
6	1,10	102	34	23	57	64
7	3,30	183	62	43	100	61
8	2,20	107	34	22	55	60
9	0,50	58	18	15	31	70
10	0,80	94	37	23	57	56
11	1,30	88	32	19	49	55
12	0,60	80	16	12	18	69
13	0,80	35	11	8	18	65
14	0,80	53	13	10	25	85
15	1,30	97	31	21	54	73

Tabla 3. Estadística descriptiva de la concentración de  $O_3$  expresada en  $\mu g/m^3$  entre 2004 y 2019, según sitio monitoreado

La desviación estándar es notablemente alta en todos los sitios, comparada con las medias, lo que se refleja en los altos valores de coeficiente de variación. Evidentemente las oscilaciones de la concentración de ozono son importantes. Al representar el coeficiente de variación en función de la media se observa un agrupamiento estos fueron agrupados (Figura 6). Los sitios fueron agrupados con el criterio de que si la media entre sitios difiere en más del 50% pasan a conformar el siguiente grupo de contaminación. Así el Sitio 1 es el menos contaminado. Los Sitios 13, 14, 2, 12, 3 y 9 forman el siguiente grupo poco contaminado, mientras que los restantes sitios, excepto el Sitio 7, el más poluto con ozono, se pueden considerar formando un único grupo, de concentración creciente de  $O_3$ . Los restantes Sitios (4, 5, 11, 15, 6, 8 y 10) relativamente poco contaminados. Estos grupos definen cuatro zonas de polución con ozono: un sitio que se puede considerar rural, dos sitios al sur de la ciudad, muy poco contaminados, junto a cuatro sitios que se hallan en su perímetro al norte, al este y al sur, de

menor concentración de ozono, y los más contaminados, aquellos que rodean el Sitio 7, que constituye por sí solo un grupo, de máxima concentración de ozono.

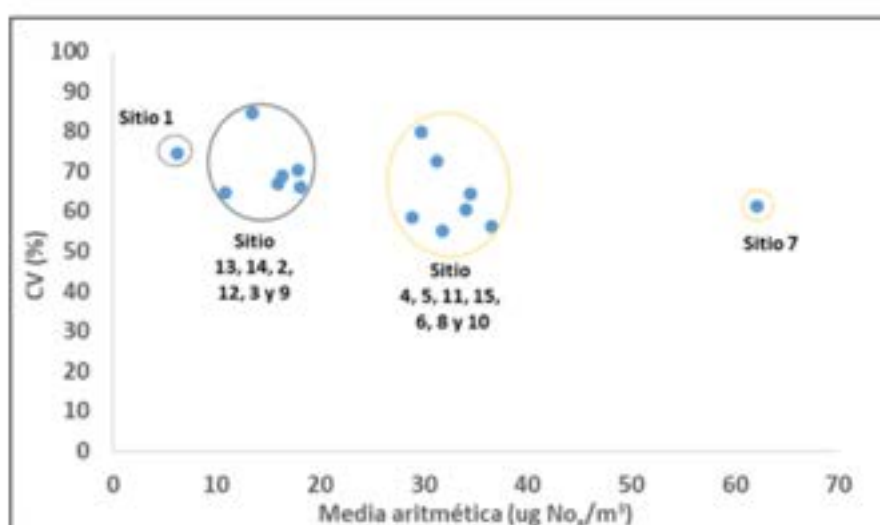


Figura 6. Relación entre el coeficiente de variación y la media de la concentración de  $O_3$  en los 15 sitios

*Estudio de la independencia de los sitios:* En este caso se usó la prueba de  $\chi^2$  a los datos discretizados mediante su distribución en categorías. La prueba se aplicó a los pares de sitios de muestreo más cercanos. La Tabla 4 resume los resultados. Todos los sitios comparados de a pares resultan ser independientes en cuanto a la concentración de ozono registradas, por lo menos al 95% de confiabilidad, de modo que es lícito proceder al estudio de posibles agrupaciones de los mismos.

Sitios comparados	$\chi^2$ experimental
3 y 4	0,01
4 y 5	0,64
5 y 6	0,14
6 y 7	0,02
7 y 8	0,003
7 y 10	0,01
8 y 10	0,45
10 y 11	0,04

Tabla 4. Resultados de la aplicación de la prueba de contraste de  $\chi^2$  a las concentraciones de  $O_3$  en sitios de muestreo cercano

*Estudio de la magnitud relativa de la concentración de ozono según sitio de muestreo:* Para detectar diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre las concentraciones de ozono de los distintos sitios se recurrió a la prueba de Mann – Whitney de comparación de a pares, resultando cuatro categorías de diferente grado de contaminación (tabla 5), coincidentes con las categorías visibilizadas en la Figura 6.



CATEGORÍA		MEDIA $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$	MEDIANA $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$	DESVÍO INTERCUARTÍLICO
RURAL	Sitio 1	6	5	13
C	Sitio 13	15	9	10
	Sitio 14		9	11
	Sitio 2		14	13
	Sitio 12		14	13
	Sitio 3		16	14
	Sitio 9		14	15
B	Sitio 4	32	25	23
	Sitio 5		23	24
	Sitio 15		32	24
	Sitio 11		25	32
	Sitio 6		29	29
	Sitio 8		31	28
	Sitio 10		34	28
A	Sitio 7	62	54	56

Tabla 5 Distribución de los sitios monitoreados de acuerdo a la magnitud de la concentración de  $\text{O}_3$  según la prueba de Mann - Whitney

*Mapas de Contaminación:* Las cuatro categorías arriba definidas constituyen cuatro zonas que están identificadas con código de color en las Figuras 7 y 8 conformando un mapa de contaminación de ozono de la ciudad de Salta. La Figura 7 constituye el mapa de contaminación con  $\text{O}_3$ , donde sobre un plano de la capital salteña se pueden apreciar las distintas zonas anteriormente descritas excepto la Zona rural, el Sitio 12 y 13.

En la figura 8, sobre una imagen satelital, se observan las diferentes zonas de contaminación con ozono, incluyendo la Zona rural constituida por el sitio 1, a 15 Km al norte del centro de la capital, y los Sitios 13 y 14 al sur, que junto con el Sitio 12 conforman la Zona D.

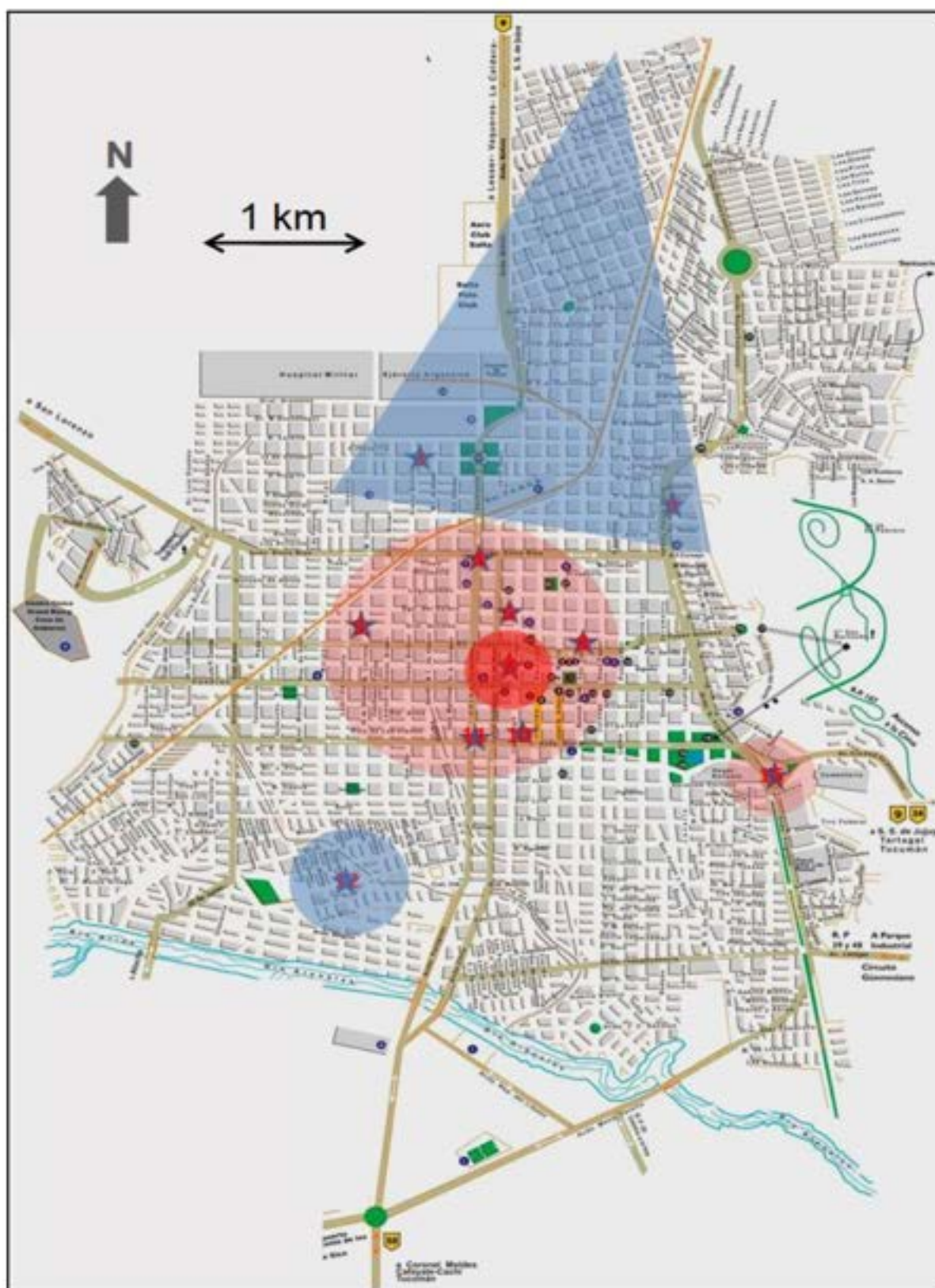


Figura 7. Mapa de contaminación. Agrupación de los sitios de muestreo según la magnitud de la contaminación con ozono en la ciudad de Salta. Código de color en escala descendente de contaminación: Rojo: Zona A; Naranja: Zona B; Amarillo: Zona C; Celeste: Zona D; Verde: Zona rural. Números de los Sitios monitoreados en rojo.

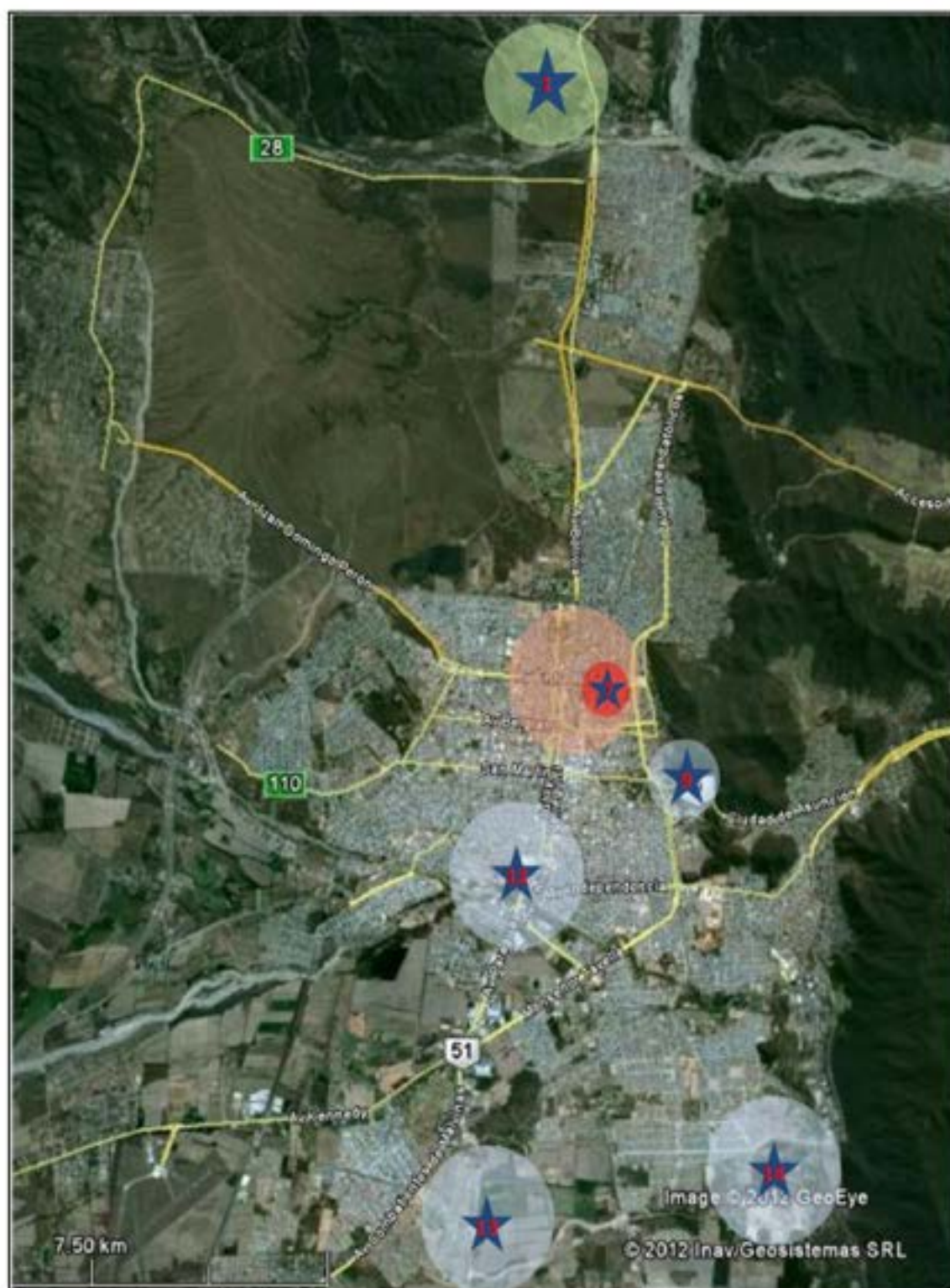


Figura 8. Mapa de contaminación. Agrupación de los sitios de muestreo según la magnitud de la contaminación con ozono en la ciudad de Salta y sus alrededores

## CONCLUSIONES

La fluctuación temporal de la concentración de  $O_3$  es notable en todos los sitios de muestreo, como lo demuestran los altos valores del coeficiente de variación, que en promedio es 67%. La representación gráfica del coeficiente de variación en función de la media separa los sitios en cuatro grupos, que se corresponden con las cuatro categorías identificadas aplicando la prueba no paramétrica de Mann – Whitney. Al mismo tiempo los sitios pertenecientes a cada una de estas categorías se hallan en zonas

definidas del mapa del área monitoreada. La de menor concentración ( $6 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$ ), que se puede considerar basal para el área estudiada, sólo contiene el sitio rural al norte de la ciudad de Salta. La categoría siguiente (C, de  $15 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$  de media) está conformado por tres sitios de muestreo pertenecientes a la zona norte de la ciudad, de viviendas unifamiliares y a una avenida ancha, junto con otros tres que se hallan al sur, en barrios de construcciones similares. La concentración media de ozono de la tercera categoría (B) de  $32 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$  sigue siendo inferior a la norma de  $40 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$ . Seis de los puntos de muestreo que la conforman se hallan en el microcentro de la ciudad y uno se halla en la Estación Terminal de Ómnibus. Finalmente la única categoría cuya concentración media supera la norma (A,  $62 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$ ) contiene un solo sitio monitoreado, en el centro de la zona correspondiente a la zona B. Este mapa de contaminación pone en evidencia que en el caso de la ciudad de Salta la fuente principal de contaminación con ozono es el tránsito vehicular, cuyos gases de combustión se concentran entre los edificios elevados en las calles angostas del microcentro y no logran dispersarse en la Estación de Ómnibus.

En ninguno de los sitios de muestreo se detectaron máximos de polución de carácter cíclico, aunque en varios sitios se percibe una mayor frecuencia de picos en los meses de aumento de heliofania de otoño/invierno. Si bien existe en la región la costumbre ancestral de quema de biomasa en primavera, ni siquiera en el sitio rural se manifestó un aumento correspondiente de la contaminación en los años estudiados. Polución de origen más lejano, que podría haber sido arrastrada por los vientos predominantes de orientación N/NE tampoco se detectó.

## REFERENCIAS

- Alexander, J. Drücke, M. Träm, R. y Rumpel, K. F. (1991). Ozon-Messungen mit SAM. Kein Einfluß meteorologischer Größen. Staub-Reinhaltung der Luft. 307-308.
- Byers, D.H., Saltzman, B.E. (1959). Ozone Chemistry and Technology Advances in Chemistry, Occupational Health Program, Public Health Service, 2.U.S. Department of Health, Education, and Welfare.
- Cape, J. N. (2005). Review of the use of passive diffusion tubes for measuring concentrations of nitrogen dioxide in air. RMP 2125 variation. Centre for Ecology and Hydrology (Edinburgh Research Station). UK.
- GEMS/AIR Methodology Review Handbook Series. (1994). Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality. Vol. 4. UNEP – WHO. Nairobi.
- Hangartner, M. (1996). El muestreo difusivo visto como una alternativa para los países en desarrollo. Congreso Mundial Sobre Contaminación del Aire en Países de Desarrollo. Costa Rica.
- Hauglustaine, D. A. y G. P. Brasseur. Evolution of tropospheric ozone under anthropogenic activities and associated radiative forcing of climate (2201). Journal of Geophysical Research, Vol. 106, pp. 32,337-32,360. (Max Planck Institute for Meteorology, Hamburg, Germany)
- Hawkins, C. L., Morgan, P. E. and Davies, M. J. (2009). Quantification of protein modification by oxidants. Free Radical Biology & Medicine, 46, 965–988.
- I-Su, L. y Shis-Wei, T. (2008). Passive sampling of ambient ozone by solid phase micro extraction with on-fiber derivatization. Analytica Chimica Acta 610, 149-155.
- Nash, D. G. y Leith, D. (2010). Use of passive diffusion tubes to monitor air pollutants. Journal of the Air & Waste Management Association, 60, 204–209.
- Palmes E. D. (1981). Development and application of a diffusional sampler for  $\text{NO}_2$ . Environment International, 5, 97-100.
- Plaisance, H., Piechocki-Minguy, A., Garcia-Fouque, S. y Galloo, J.C. (2004). Measurement of nitrogen dioxide in Greenland using Palmes diffusion tubes. Journal of Environmental Monitoring, 3, 139-145.
- Ramos, G. R. y García Álvarez-Coque, M. (2002). Quimiometría. España: Síntesis.
- Sherwood Lollar, B. (2003). Tropospheric ozone and photochemical smog. Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry, 9(11).
- Subcommittee on ozone and other Photochemical Oxidants, Committee on Medical and Biologic

Effects of Environment Pollutants, Assembly of Life Sciences. (1997). Ozone and other photochemical oxidants, 1(6). Washington, D.C.: National Academy of Sciences.

The Scottish Government Pollutant Information <http://www.scotland.gov.uk/Topics/Environment>

Vaz, Antenor. (2020). Informe Trinacional: Incendios y deforestación en territorios con registros de pueblos indígenas en situación de aislamiento. Bolivia – Brasil – Paraguay (2020, año referencia 2019)

Zapata Sánchez, C. E., Quijano Hurtado, R., Molina Vásquez, E., Rubiano Hernández, C. M. y Londoño Gaviria, G. (2008). Fortalecimiento de la Red de Monitoreo de Calidad de aire en el Valle de Aburra con medidores Pasivos. Gestión y Ambiente, 11(1).

**ABSTRACT:** In this work, the magnitude of pollution in the boundary layer of the atmosphere of the city of Salta (Argentina) is studied, represented by the ozone concentration recorded monthly in fifteen sampling sites, between 2004 and 2019, using simple artisanal passive samplers. Although the atmosphere at sea level only contains about  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of ozone, in urban atmospheres it can reach 230-400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The concentrations found in this study do not exceed  $183 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , which gives the area a low-pollution character. The data obtained, processed using the XLSTAT software, do not conform to normal frequency distributions, so non-parametric tests were used for their study. Once the independence of the sampling sites had been demonstrated, the coefficient of variation of the data related to their arithmetic mean allowed the sites to be grouped into four categories of ozone concentration between 6 and  $62 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ . On the city map, these categories follow a descending order from the microcenter to the periphery, except for a site on the eastern perimeter of relatively high ozone concentration. This distribution implies that the density of housing and traffic constitute the main source of pollution.

**Keywords:** Ozone. Troposphere. Atmospheric pollution.