



CONCENTRACIONES DE OZONO Y DE DIOXIDO DE NITROGENO EN LA TROPOSFERA DE SALTA (Capital)

Musso H., Boemo A., Avila G. y Farfán R.
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta.
Buenos Aires 177 (4400) Salta, Argentina
hmusso@unsa.edu.ar

RESUMEN

Se monitoreó la contaminación del aire en la ciudad de Salta mediante el registro continuo de óxidos de nitrógeno y, por primera vez, de ozono, acumulados mensualmente, durante un año (set. 2000 a ago. 2001) en cuatro sitios.

La captación de O₃ y NO_x se realizó mediante muestreadores pasivos difusionales, expuestos durante un mes a 2 m de altura, por triplicado, para cada gas. Como sustancia absorbente se usó solución de KI-NaOH (pH=12) para O₃ y trietanolamina para NO_x.

La concentración de NO₂ era normal en todos los sitios estudiados, mientras que la de O₃ era elevada en el centro de la ciudad y en la estación terminal de ómnibus. El análisis estadístico multivariante de los datos permitió detectar una correlación negativa entre la concentración de NO_x y las ráfagas de viento en este último sitio, y una alta correlación positiva entre ambos gases en las zonas periféricas.

Palabras claves: calidad de aire, contaminación atmosférica, muestreadores pasivos difusionales, ozono, óxidos de nitrógeno

INTRODUCCION

A pesar de que el aire es un recurso indispensable para la vida, el hombre utiliza la atmósfera como un receptáculo de muchos desechos que emite, en particular de los más livianos. Mezclas de gases y de partículas son vertidas a la atmósfera como productos de la combustión y otras actividades propias de los procesos industriales, de los medios de transporte y del sector residencial. En la atmósfera, estos residuos pueden desplazarse junto con las masas de aire, transformarse por medio de reacciones químicas, disolverse en el medio acuoso de las nubes, precipitar y retornar otra vez a la superficie de la tierra. La atmósfera es un sistema muy complejo en el que se producen fenómenos climáticos y químicos que hacen incierto el comportamiento de los residuos emitidos, y debido a la gran movilidad de los mismos, sus efectos pueden afectar extensas zonas tanto a nivel local como regional, y en algunos casos extenderse a regiones muy lejanas.

En los automóviles que funcionan con la relación aire/combustible óptima la proporción de hidrocarburos sin quemar en los gases de escape es mínima, pero, a causa de las altas temperaturas generadas (alrededor de 1700 °C) la producción de NO mediante la reacción endotérmica $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$ es máxima. Si junto al NO se encuentran presentes en la atmósfera SO₂, hidrocarburos, O₃ y luz solar, la conversión de NO a NO₂ es extremadamente rápida; para concentraciones de 120 µg NO₂/m³ y 220 µg O₃/m³ se requieren aproximadamente veinte segundos para la oxidación total (Wark y Warner, 1990). Los óxidos de nitrógeno actúan en la troposfera en reacciones fotolíticas mediante dos vías: iniciando las cadenas de reacción como precursores en la formación de ozono y por otro lado terminando dichas cadenas con formación de ácido nítrico y nitratos orgánicos (Seinfeld, 1986).

El NO₂ es un irritante de las vías respiratorias, y en respuesta a posibles efectos sobre la salud y el ambiente, en 1987 la Organización Mundial de la Salud estableció normas para la exposición humana, recomendando que el promedio en una hora no exceda 210 µg/m³ y el promedio de 24 horas no supere los 80 µg/m³. En Argentina, la reglamentación de la Ley N° 24.051 de Residuos Peligrosos (1993) establece como máxima concentración horaria promedio 900 µg/m³, mientras que la Ordenanza N° 5.941/ 90 de la ciudad de Salta establece como límite de calidad del aire 450 µg/m³. La provincia de Buenos Aires reglamenta 400 µg/m³ por hora y para la media anual 100 µg/m³ (1997). La tendencia actual, avalada por la Comunidad Económica Europea, el Reino Unido y la Organización Mundial de la Salud, es establecer como máximo una concentración horaria media de 200 µg/m³, y una media anual de 40 µg/m³ (Chappell 1997).

El escape de los automóviles expone una mezcla compleja de gases: NO, CH₄, C₂H₂ (etileno), C₃H₆ (propileno), buteno, penteno, benceno, alquilbenceno, etc. La evolución típica de una mezcla representativa sometida a irradiación que imita la luz solar (Penzhorn H. R-D. (1972) Fotoquímica de Gases) indica el origen secundario del O₃ y del NO₂, la relación entre sus concentraciones, así como el carácter transitorio de este último, si su generación no es continua (Figura 1).

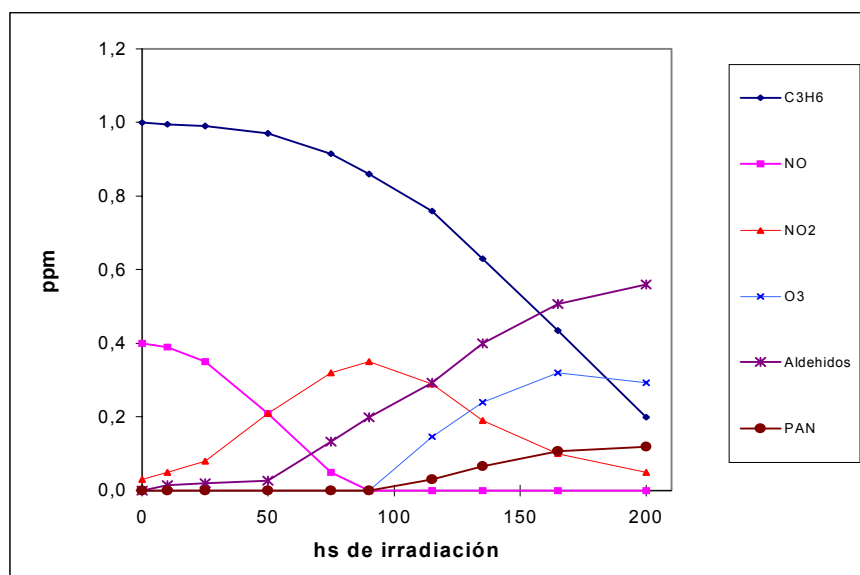


Figura 1. Comportamiento de una mezcla de NO, C₃H₆ y aire al ser irradiada por una lámpara que imita la luz solar (Fotoquímica de Gases. O.E.A. 1972).

En la troposfera (hasta una altura de aproximadamente 12 km) la concentración de ozono se encuentra entre 10 y 78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; cuando es mayor que esta última se considera que hay contaminación (Wark y Warner, 1990). En Argentina, la reglamentación de la Ley N° 24.051 de Residuos Peligrosos (1993) establece como concentración límite para una hora de exposición 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; la Ordenanza N° 5941/ 90 de la Municipalidad de la Ciudad de Salta y la de la provincia de Buenos Aires reglamentan 235 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es importante destacar que el ozono que se encuentra en la troposfera no es natural, sino un contaminante secundario; es causante de irritación de las mucosas y debido a su alta reactividad, en presencia de proteínas y otros constituyentes de las células, conduce a mutaciones celulares.

AREA DE ESTUDIO

La ciudad de Salta se encuentra ubicada en la región noroeste de la República Argentina; presenta un trazado geométrico como tablero de ajedrez, típico del plano colonial español, con un centro comercial donde se concentran las actividades administrativas, comerciales y educativas, conservando el diseño arquitectónico colonial de calles angostas y edificación baja. Está construida en el extremo norte de la depresión tectónica del Valle de Lerma, a 1187 m sobre el nivel del mar y rodeada por elevados cordones montañosos que disminuyen de altura de Oeste a Este y de Norte a Sur. Los relieves positivos, que no sobrepasan los 2500 m s.n.m., definen el microclima de la región.

Para evaluar la calidad del aire de la ciudad de Salta se midieron entre setiembre de 2000 y agosto de 2001 las concentraciones de NO_x y de O₃ en cuatro sitios considerados representativos, dos de ellos con alto tránsito de vehículos a combustión interna, como lo son la intersección de Av. San Martín y Jujuy (más de 3200 vehic./h), y la Terminal de Omnibus, de transportes de larga y corta distancia. Los otros sitios de muestreo se ubicaron en la periferia de la ciudad, alejados de las vías de circulación de automotores: uno al Norte, en Vaqueros (considerado como el nivel de base), y el segundo al Sur, en el Parque Industrial, con unas 50 plantas industriales de pequeña envergadura trabajando al 50 % de sus capacidades.

El Valle de Lerma presenta un clima tropical serrano con estación seca de abril a noviembre, con una media mínima de 3 mm (en 30 años), concentrándose las lluvias, breves y torrenciales, en los meses de diciembre a marzo, sin sobrepasar los 800 mm anuales. Como consecuencia durante la mayor parte del año las precipitaciones no contribuyen a la eliminación de los contaminantes atmosféricos.

La temperatura media anual es de aproximadamente 17 °C, con una mínima media de 10 °C en el mes de julio, y una máxima media de 21 °C en diciembre. Las temperaturas diurnas y nocturnas difieren mucho, sobre todo en la época invernal, con una amplitud aproximada de 14 °C, lo que favorece la inversión térmica.

El Valle de Lerma se caracteriza por tener aproximadamente 56 % de días de calma al año, con una preponderancia de los vientos del NE y N durante todo el año. Las velocidades medias anuales (para un período de 27 años), aún en las direcciones predominantes, son muy bajas: 5,4 km/h para los vientos del NE y 1,2 km/h para los del N. Estos vientos débiles tienen baja capacidad de dispersión de contaminantes.

Todas estas características facilitan la formación del “domo urbano”, una capa de aire alrededor de la ciudad que tiende a ser cálida y en la cual los contaminantes están homogéneamente distribuidos. La formación y persistencia de este domo se puede observar fácilmente desde el cordón montañoso oriental, virtualmente en cualquier época del año. El fenómeno de

inversión térmica se presenta con mayor frecuencia en la época invernal, aproximadamente entre los 1400 a 1600 m de altura s.n.m.

Estos factores geográficos y climáticos propician la acumulación de contaminantes en la baja atmósfera, entre ellos los óxidos de nitrógeno y el ozono. Es muy probable que la principal fuente antropogénica de estos gases sea el tránsito de vehículos, por tratarse de una región de 380.000 habitantes con un parque automotor de 135.000 unidades, de neto carácter agrícola y de escasa actividad fabril. Además, como se usa energía hidroeléctrica, y la calefacción, que sólo abarca unos dos meses al año, utiliza gas natural, el combustible fósil menos contaminante, es de esperar que estos factores no contribuyan apreciablemente a la contaminación.

METODO

Una técnica simple para la determinación de NO_2 y O_3 en la atmósfera usa el muestreador pasivo, basado en la difusión del gas en un tubo colector. Es una técnica económica y eficiente que no requiere mantenimiento alguno ni utilización de fuentes de energía, dado que permite recoger los NO_x y el O_3 a través de la difusión molecular. De acuerdo al "Global Environment Monitoring System" (GEMS) los muestreadores pasivos son especialmente aptos tanto para el estudio de nivel basal de contaminantes como para el monitoreo simultáneo a gran escala (UNEP-WHO 1994).

Se utilizaron tubos tipo Palmes de acrílico (Palmes et al.1976, Palmes et al.1979), contruidos en nuestro laboratorio con tubos de acrílico de 7 cm de longitud y 12 mm de diámetro interno. En un extremo, sostenidos con una tapa de polietileno, se ubicaron dos discos de malla (0,2 x 0,2 mm) de acero inoxidable humedecidos con una mezcla de un surfactante (Brij-35) y trietanolamina (Gair, 1991) para absorber los NO_x , y IK-NaOH a pH=12 como solución absorbente de O_3 (Alexander, 1991), mientras que el otro extremo se selló con otra tapa similar hasta el momento de la exposición. El sistema muestreador, que constó de tres tubos idénticos para cada sustancia, se colocó a 2 m de altura para disminuir el riesgo de pérdida, teniendo en cuenta las recomendaciones para la ubicación de muestreadores pasivos de GEMS (UNEP-WHO 1994). El fenómeno difusional es independiente de la fuerza de gravedad y la ubicación del muestreador con su extremo abierto ubicado hacia abajo previene la contaminación con gotas de agua y partículas de polvo.

Todas las partes que componen el muestreador fueron limpiadas usando un baño de ultrasonido con agua recientemente destilada y mantenidos en ella hasta el momento de secarlas a 105 °C previo a su armado. Los tubos de acrílico, tapas y las mallas fueron reutilizadas comprobándose que el sistema de lavado es efectivo. Con cada serie de muestreadores se prepararon dos blancos, que se mantuvieron en la heladera durante todo el período de muestreo, para evitar su contaminación por la atmósfera del laboratorio, tal como lo recomienda Gair (Gair 1991).

El análisis de los NO_x absorbidos se realizó colocando las tapas en recipientes de plástico de tamaño adecuado, haciendo reaccionar el NO_2^- con la mezcla que contenía simultáneamente todos los reactivos para desarrollar la reacción de Saltzman, agitando energicamente las cajas cerradas. De esta manera se logró minimizar la dispersión entre las réplicas. Las absorbancias de los patrones, en un ámbito de $0,15$ a $12,0 \cdot 10^{-5}$ M en NO_2^- , y de las soluciones muestra se midieron a 540 nm con un espectrofotómetro UV-Visible GBC UV-VIS 918.

El análisis del ozono acumulado durante el mes de exposición en los muestreadores se efectuó agregando a las tapas 5 ml de HCl $5,7 \cdot 10^{-2}$ M, en cajas similares a las ya mencionadas, deduciendo la concentración de I_3^- a partir de una curva de calibración construida con patrón primario KIO_3 -IK. Se debe acidificar con la misma concentración de HCl cada una de las soluciones justamente antes de medir sus absorbancias a 287,6 nm, para asegurar resultados reproducibles. En este método la equivalencia ozono : iodo es 1 a 1.

El límite de detección obtenido para los métodos de análisis de NO_2 y O_3 , calculado como tres veces la desviación estándar de la absorbancia de la solución blanco, corresponde a $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2 y a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de O_3 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los sitios periféricos las concentraciones de NO_2 variaban entre $< 0,4$ y $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valores normales para zonas rurales alejadas de vías de circulación de automotores. En cambio, en la zona del microcentro de la ciudad (Av. San Martín y Jujuy), la mediana de la concentración de NO_2 fue de $14,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un máximo de $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el mes de diciembre. Este último valor es cercano al límite anual propuesto para la Comunidad Europea, pero mucho menor que los fijados por las normas argentinas para el mismo período. En la Terminal de Omnibus, a pesar de la alta densidad de flujo de vehículos, la concentración de NO_2 no superó los $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones determinadas son menores que las registradas entre 1995 y 1998 (Musso et al, 1998), probablemente debido al recambio del parque automotor en el que ahora predominan los de encendido electrónico. Se puede afirmar, por lo tanto, que la contaminación con NO_x en la ciudad de Salta y sus alrededores es prácticamente nula.

También para las concentraciones de O_3 se observaron diferencias importantes entre el microcentro de la ciudad y la zona periférica, con medianas de 121 y $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Los valores tanto en Av. San Martín y Jujuy como en la Terminal de Omnibus superaron durante varios meses la concentración media horaria máxima permitida por la norma de calidad de aire de la provincia de Salta, de modo que éste es el contaminante más importante de los dos estudiados.

Los resultados de las concentraciones de NO_2 y O_3 obtenidos en los cuatro sitios de muestreo durante el año de estudio se presentan en las Figuras 2 y 3.

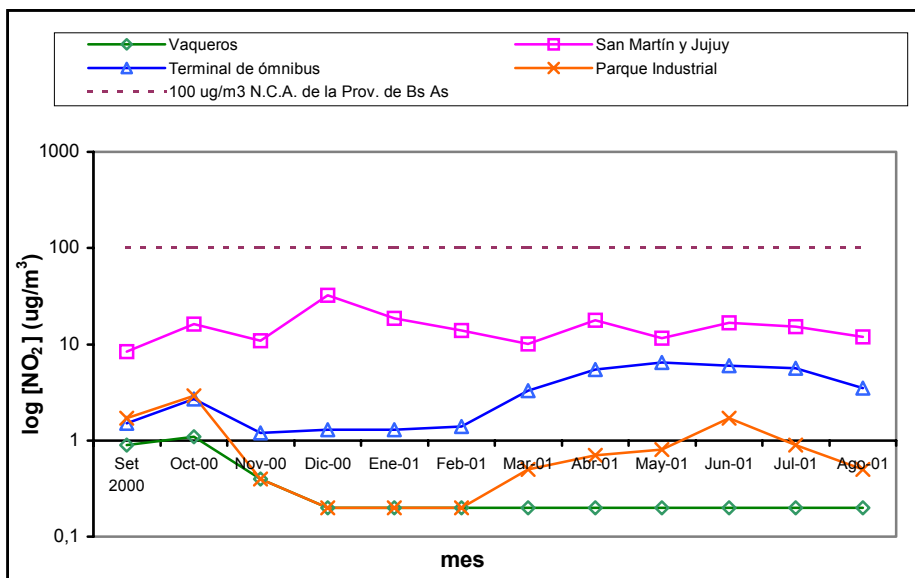


Figura 2. Concentraciones mensuales de NO_2 en los cuatro sitios de muestreo

Con el fin de evaluar la eventual dependencia de las concentraciones de los dos gases analizados de los parámetros climáticos Precipitaciones acumuladas, Heliofanía, Ráfagas máximas de vientos, Presión atmosférica y Temperatura se utilizaron los datos proporcionados por la oficina meteorológica de la Fuerza Aérea Argentina, sita a 8 km del microcentro de la ciudad de Salta (Figura 4). Se construyeron las matrices de covariancias para cada uno de los sitios de muestreo usando el programa de Quimiometría Práctica (Cela et al, 1994). Los coeficientes de correlación se presentan de manera resumida en la Tabla 1.

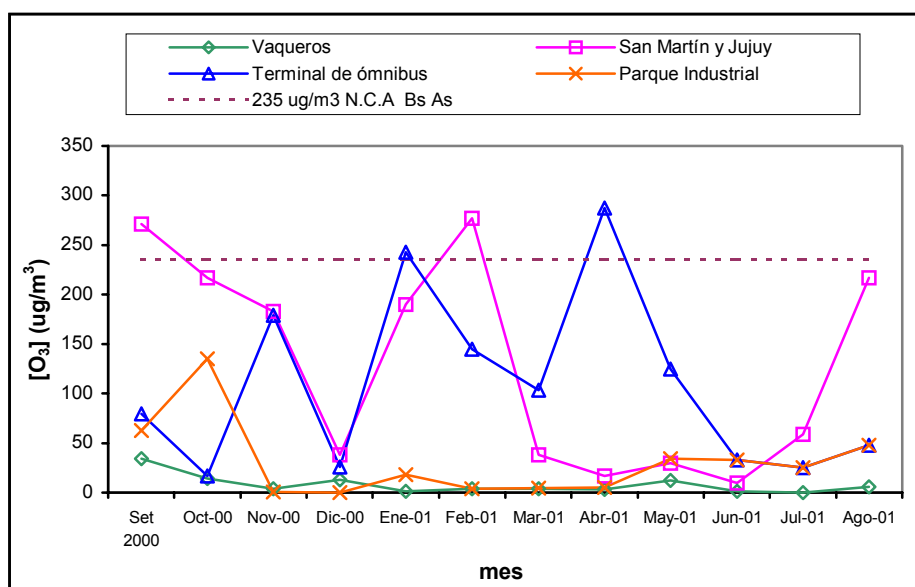


Figura 3. Concentraciones mensuales de O_3 en los cuatro sitios de muestreo

Se tomó como criterio de significación el valor 0,7 como límite para los coeficientes de correlación. Del estudio de los valores que arrojaron las matrices de covariancias surge una correlación directa entre las concentraciones de NO_2 y de O_3 en las zonas periféricas, de acuerdo con la relación puesta de manifiesto en las reacciones fotoquímicas para concentraciones bajas de NO_2 , como las de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ encontradas en esta zona; en cambio, no se detecta correlación para los sitios con alta densidad de tránsito de vehículos, posiblemente debido a la formación de elevadas concentraciones de PAN (peroxiacetil nitrato) por la presencia de hidrocarburos reactivos en el aire.

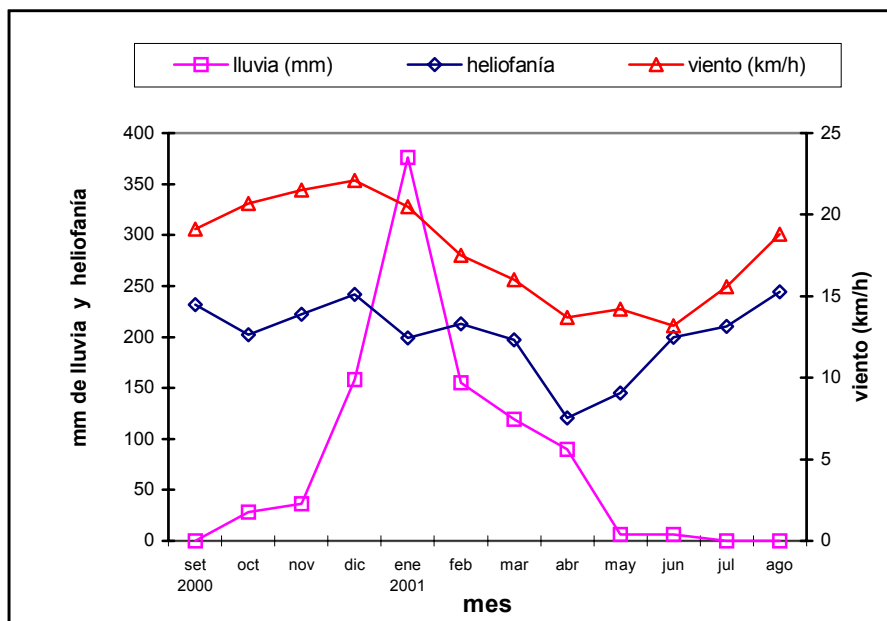


Figura 4. Precipitaciones mensuales, heliofanía y ráfagas máximas medias

LUGAR	VAQUEROS		PARQUE INDUSTRIAL		Av. SAN MARTÍN Y JUJUY		TERMINAL DE OMNIBUS	
	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃
NO ₂	1,000	0,731	1,000	0,894	1,000	- 0,368	1,000	- 0,085
Heliofanía	0,188	0,246	0,073	0,265	0,073	0,512	- 0,633	- 0,588
Lluvia	-0,361	-0,294	-0,372	- 0,369	0,429	0,107	- 0,489	0,523
Viento	0,401	0,306	-0,161	0,032	0,270	0,584	- 0,875	- 0,115
O ₃	0,731	1,000	0,894	1,000	- 0,368	1,000	- 0,085	1,000

Tabla 1. Matriz de covarianza para cada uno de los sitios monitoreados.

El análisis de variancia por componentes principales para los dos gases estudiados, teniendo en cuenta las variables Precipitaciones, Heliofanía y Ráfagas máximas de vientos, sólo arrojó una correlación negativa significativa entre esta última y la concentración de NO₂ en la Terminal de Omnibus, posiblemente debido a que el lugar de muestreo se encontraba ubicado en la base de una quebrada por donde ingresan libremente los vientos predominantes del NE y E. La disminución de la concentración de NO₂ en la época de lluvias, que se manifiesta en el gráfico de la Fig. 2 para todos los sitios menos el del centro de la ciudad, se aprecia en los valores negativos de los coeficientes de correlación correspondientes, pero éstos no adquieren valores significativos. Valores similares se pueden observar para las correlaciones entre la concentración de ozono y las precipitaciones en los sitios Vaqueros y Parque Industrial, relación apenas discernible en el gráfico de la Fig. 3, dados los valores extremadamente bajos de concentración involucrados.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de NO_x registradas mediante muestreadores pasivos expuestos durante un mes presentaron un mínimo menor que 0,4 µg NO₂/m³ y un máximo de 2 µg NO₂/m³, entre setiembre de 2000 y agosto de 2001 en la troposfera de la zona rural circundante a la ciudad de Salta. Estos valores son acordes a los informados por Shooter et al, 1993, para sitios similares. En la zona urbana, a pesar de las condiciones poco favorables, dado el denso flujo vehicular, la concentración mínima era 1 µg NO₂/m³ y la concentración máxima 34 µg NO₂/m³, que si bien es cercana a la media anual máxima sugerida como aceptable de 40 µg NO₂/m³ (CEE - Reino Unido - O.M.S.), se halla muy lejos de los 400 µg NO₂/m³, establecida por las normas de calidad de aire municipal y de la provincia de Buenos Aires. En cambio, si bien la concentración de O₃ en la zona periférica de la ciudad osciló entre 1 y 34 µg O₃ / m³, valores normales para este tipo de sitios, en el microcentro de la ciudad durante los doce meses monitoreados en cuatro oportunidades superó la máxima horaria fijada en 235 µg O₃/m³ por las normas municipales y de la provincia de Buenos Aires, constituyéndose de este modo en el contaminante más importante de los dos estudiados.

Para un solo sitio se obtiene correlación negativa significativa entre la velocidad de los vientos y la concentración de NO₂, mientras que las correlaciones negativas entre los gases contaminantes y las precipitaciones, si bien se detectan, no resultan significativas. Esto confirma la dificultad existente para la dispersión o precipitación de los contaminantes atmosféricos en la ciudad de Salta y sus alrededores. Si los mecanismos naturales de descontaminación atmosférica son ineficientes, se debe tener especial énfasis en no generar contaminantes en concentraciones peligrosas, y, tal como se demostró, las de ozono frecuentemente se encuentran en niveles nocivos.

Al no haber industrias que generen óxidos de nitrógeno, el incremento de NO_x y O₃ observado en el microcentro de la ciudad respecto del sitio tomado como nivel basal sólo se puede atribuir a los vehículos a combustión. En base a esto, se recomienda al municipio descongestionar las principales vías de circulación por reordenamiento de los corredores de transporte público, así como legislar a favor de la utilización de combustibles alternativos no contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta por el financiamiento de este trabajo, a través de su Proyecto N° 1009, y al Sr. Carlos E. Moya de la Estación Meteorológica Salta por la contribución con los datos climáticos.

REFERENCIAS

- Alexander, J. et al. (1991). Ozon - Messungen mit SAM - Kein Einfluß meteorologischer Größen. Staub - Reinhaltung der Luft 51 (1191) 307 -308.
- Cela et al. (1994). Avances en Quimiometría Práctica, pp 241 a 355. Ed. Universidad de Santiago de Compostela.
- Chappell D. (1997). Law File : Cleaning Europe's Air. Chemistry and Industry 17 : 687
- Gair A.J., Penkett S.A. and Oyolola, P. (1991). Development of a simple passive technique for the determination of nitrogen dioxide in remote continental locations. Atmospheric Environment 25A, 9: 1927-1939.
- GEMS/AIR Methodology Review Handbook Series .Vol. 4 (1994). Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality, 17^a, pp 3 a 20. UNEP - WHO (ed.). Nairobi-KN.
- Musso H, Boemo A, Lomniczi I y Sandoval M. (1998). Monitoreo de la concentración de óxidos de nitrógeno en la atmósfera de la ciudad de Salta, Argentina. Memorias del IV Congreso Interamericano sobre el Medio Ambiente. Caracas, Venezuela. Vol. I: 128 – 132.
- Ordenanza N° 5941/90 de la Municipalidad de la Ciudad de Salta. Código de Protección del Medio Ambiente .Título VII. Capítulo 1
- Palmes E.D. et al. (1976). Personal samplers for nitrogen dioxide. American Industrial Hygiene Association Journal 37:570-577.
- Palmes E.D. and Tomczyk C. (1979). Personal sampler for NO_x. American Industrial Hygiene Association Journal 40: 588-591.
- Penzhorn H. R-D. (1972) Fotoquímica de Gases, pp 27 a 34. Ed. Organización Estados Americanos
- Provincia de Buenos Aires, Secretaría de Política Ambiental (1997). Decreto 3.395/96, Resolución N ° 242/97 Reglamentaria en Materia de Efluentes Gaseosos de la Ley 5.965/58. Anexo III- Norma de Calidad Ambiental.
- Reglamentación de la ley N° 24.051 de Residuos peligrosos. (1993). Boletín Oficial de la República Argentina N° 27.630.
- Seinfeld, J.H. (1986). Atmospheric Chemistry & Physics of Air Pollution, Cap. I - IV. Ed. John Wiley & Sons.
- Shooter et al. (1993) Ground level Nitrogen Dioxide Concentration in the Rural Waikato Valley, New Zealand. Environmental Monitoring and Assessment 25:159-168.
- Wark K. Y Warner C. F. (1990). Contaminación del Aire, Origen y Control, pp 447 a 509. Ed. LIMUSA.

ABSTRACT

Air pollution in the city of Salta was assessed by continuous monitoring of the monthly concentration of nitric oxides, and for the first time ever, of ozone levels during a one year period (Sept. 2000 to Aug. 2001) at four sites. Ozone and nitric oxide were trapped in passive diffusion samplers, using triplicates for each gas, placed 2 meters above ground. Absorbent solutions of KI-NaOH (pH=12) and triethanolamine were used for O₃ and for NO_x, respectively. NO_x concentrations found were well below the maximum legally accepted level. Ozone concentrations, on the other hand, were very high for several months downtown and at the bus station. Multivariate statistical analysis detected a negative correlation between NO₂ concentration and wind strength at this last site, and a strong positive correlation between the two contaminating gases on the outskirts of the city.

Key words: air quality, air pollution, diffusion passive samplers, ozone, nitric oxides