

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **EVALUACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO EN CIUDADES LATINOAMERICANAS**

**Angel David Gálvez Serna**

**Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales**

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2022

# **EVALUACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO EN CIUDADES LATINOAMERICANAS**

**Angel David Gálvez Serna**

Ingeniero Químico

Tesis presentada como requisito para optar por el título de:

**Magister en Ingeniería – Ingeniería Química**

**Director:**

PhD Carlos Mario González Duque

**Codirector:**

Dr. Ing. Mauricio Orozco Alzate

**Línea de investigación:**

Contaminación atmosférica y calidad del aire

**Grupo de investigación:**

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental – GTAIHA

Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia,

2022

## Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



---

Angel David Gálvez Serna

Fecha 16/02/2023

## AGRADECIMIENTOS

---

A la querida profesora Beatriz Aristizábal por haber sido el motor que me impulsó a tomar este camino, por ser una mentora fuerte, inteligente y amorosa. Alguien que me acogió como uno de sus tantos hijos, producto del fruto de sus consejos y regaños dedico esta tesis a esta gran mujer que por siempre recordaré.

A mi esposa Edna Castaño por sus incontables apoyos durante la escritura de este documento, por ser mi escalón infaltable en esta vida, por tenerme siempre paciencia y mantenerme en mi camino. Por ser el motor de mi vida llenándome de amor día tras día, por enseñarme el valor de la lealtad y motivarme a seguir mis sueños.

A los tutores Carlos Mario González y Mauricio Orozco por su dedicación, paciencia y esfuerzo, por ser maestros excelentes que impulsaron a mejorar cada día mi capacidad de análisis, por demostrarme mis habilidades y debilidades fomentando en mí el espíritu investigativo.

A mis padres, mi hermano y abuelos por siempre creer en mi potencial, por haberme apoyado durante toda mi carrera y disfrutar de cada logro como suyo. En general a toda mi familia por siempre considerarme como una persona capaz y responsable.

Un agradecimiento especial a mis compañeros de la línea de investigación de calidad del aire de la UN – Manizales, a su actual líder Carlos Mario González por abrirme las puertas de la calidad del aire hace 4 años y por haber brindado la oportunidad de estar hoy aquí presentando este documento. A mis compañeros de estudio y formación de vida Camilo Zapata, Erika Trejos, Felipe Cifuentes, y Ángel Di Emmanuel por ayudarme a nutrir mis conocimientos y fomentar en mí el trabajo en equipo.

A la profesora Jeanette Zambrano y al profesional Mauricio Velasco de CORPOCALDAS por sus esfuerzos en gestionar el recurso aire de la ciudad de Manizales y por haberme brindado la oportunidad de participar del SVCA de Manizales, un trabajo indispensable en la adquisición de los recursos necesario para culminar este documento.

Para todos los miembros y compañeros del GTAIHA del SIMAC y nuestros compañeros del recurso aire de CORPOCALDAS. Cada uno de ellos aportaron su granito de arena para enseñarme día a día el valor del trabajo en equipo, de la calidez de las personas y de cómo podemos cambiar este mundo mediante los pequeños actos.

A la comunidad científica y a los miembros del proyecto TOAR del IGAC (<https://join.fz-juelich.de>), por sus esfuerzos en la recolección, estandarización y publicación de la información de acceso público del ozono troposférico de las estaciones de calidad del aire alrededor del mundo, estos datos fueron un insumo básico indispensable que permitió nutrir los análisis hasta la versión final aquí presentada.

## RESUMEN

---

### EVALUACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO EN CIUDADES LATINOAMERICANAS

En la actualidad, la contaminación atmosférica corresponde al cuarto factor de riesgo en la salud humana en zonas rurales y urbanas después de la hipertensión, fumar y la diabetes. Las ciudades latinoamericanas no están desconectadas con esta problemática y su constante crecimiento demográfico las transformarán en futuros escenarios potencialmente contaminados, si no se realiza una gestión adecuada del recurso aire. El ozono troposférico ( $O_3$ ) es un reconocido contaminante atmosférico que puede afectar negativamente la salud humana, los ecosistemas y el clima. Para evaluar la contaminación por  $O_3$  en una región específica, se han desarrollado análisis numéricos de concentración e indicadores en diferentes escalas temporales, con el objetivo de identificar patrones de comportamiento en los datos y correlacionar efectos adversos debido a la presencia de este contaminante en los centros urbanos. Estos análisis permiten mejorar los planes y políticas de gestión de la calidad del aire, potenciando la implementación de estrategias de mitigación y protección de los receptores.

La presente tesis de maestría pretende evaluar la distribución y patrones de las concentraciones e indicadores de  $O_3$  a escala regional en Suramérica, a través de la recopilación de información y el análisis de datos de  $O_3$  disponibles en 17 estaciones de monitoreo distribuidas en 10 ciudades de 5 países latinoamericanos (Brasil, Chile, Colombia, México, Paraguay), para el periodo comprendido entre el 2000 al 2020. La información relacionada a la concentración e indicadores de  $O_3$  fue recolectada de la plataforma de acceso libre del proyecto internacional TOAR (<https://join.fz-juelich.de>). Los datos fueron evaluados en agrupaciones horarias, diarias y mensuales en función de las condiciones locales como la altitud, el clima, la densidad poblacional, la topografía y los patrones de emisión de precursores; identificando la homogeneidad de las concentraciones y su relación espacio temporal.

Al analizar las series temporales en los datos, se identificó una ausencia generalizada en la homogeneidad de periodos que coincidieran entre los países, indicando la necesidad de reforzar la continuidad del monitoreo de calidad del aire en ciudades latinoamericanas, así como de la publicación de la información en plataformas globales como TOAR. No obstante, se identificó que la metodología propuesta permite hallar correlaciones y diferencias entre las estaciones analizadas.

Los resultados horarios indicaron que la formación de  $O_3$  posee una fuerte dependencia de los patrones de emisión de precursores y la relación entre COV/NO<sub>x</sub> en la atmósfera, siendo el tipo de estación, la cobertura del suelo y la densidad poblacional variables indicativas de esta relación. Este fenómeno se evidenció en los patrones diarios, donde se identificaron incrementos de hasta un 40% en las concentraciones observadas durante los domingos, especialmente en estaciones tráfico, fenómeno relacionado a la acumulación de precursores durante los días laborales.

Para el caso de los patrones mensuales, se evidenció una correlación entre los patrones estacionales meteorológicos y los máximos de concentración registrados. Para países alejados del trópico los mayores registros de  $O_3$  se obtuvieron durante la temporada de verano, mientras que para regiones

más tropicales o con climas caracterizados por precipitaciones mensuales por encima de los 50 mm, se registraron los máximos de O<sub>3</sub> durante el inicio de temporadas de altas precipitaciones, fenómeno relacionado al cambio en el equilibrio químico que implica el lavado atmosférico de precursores.

Por otro lado, dependiendo del indicador o conjunto de indicadores elegidos para evaluar las condiciones de contaminación de una región, se podría generar como producto la selección de diferentes combinaciones de estrategias de control de emisiones y a su vez generar conclusiones diferentes sobre la distribución de los datos de O<sub>3</sub> y su nivel de riesgo en los receptores.

Los resultados demuestran la necesidad de definir la población de estudio y conocer los niveles de distribución de los datos promedio de O<sub>3</sub>. Por ejemplo, para evaluar impactos en la salud humana en ambientes urbanos el uso de indicadores como el MDA8 podrán reflejar el efecto de las concentraciones “altas”, por encima de 75 ppb. Similarmente, indicadores como el SOMO10 reflejarán el cambio en las magnitudes debido a las concentraciones “bajas”, por debajo de 35 ppb. Mientras que, indicadores como el AOT40 que tienen como objetivo evaluar la eficiencia y capacidad productiva de la vegetación o los cultivos, permitirán evaluar el potencial de riesgo asociado a concentraciones medianas – altas, por encima de 40 ppb, en especies vegetales, siendo éste un indicador idóneo de aplicabilidad en estaciones de fondo o localizaciones rurales.

Se destaca que implementar indicadores y generar estándares permite dar seguimiento a las estrategias de control de la contaminación del aire, ya que el no cumplimiento de estos promueve y exige a las autoridades competentes y a la comunidad en general el desarrollo e implementación de acciones directas en las regiones contaminadas para ajustarse a los estándares permitidos.

Finalmente, se realizó un análisis de tendencias y aplicación de modelos de predicción estadística de datos, como las redes neuronales artificiales (ANN). Ambas herramientas permiten identificar cambios en los patrones de comportamiento de los datos, evidenciando por un lado las magnitudes y direcciones de estos, y por otro lado permitiendo estimar valores de O<sub>3</sub> no conocidos a partir de variables predictoras para la aplicabilidad en la imputación de bases de datos. Estas herramientas pueden llegar a potenciar la significancia de los resultados por efecto de la continuidad en las series temporales, fomentando la importancia de la generación de protocolos de aseguramiento de datos y la confiabilidad en la información.

**Palabras clave:** Ozono troposférico (O<sub>3</sub>), indicadores, Latinoamérica, análisis de tendencia, Redes Neuronales Artificiales (ARN).

# ABSTRACT

---

## ASSESSMENT OF TROPOSPHERIC OZONE IN LATIN AMERICAN CITIES

Currently, air pollution is the fourth risk factor for human health in rural and urban areas after hypertension, smoking, and sugar blood. Latin American cities are not disconnected with this problem and their constant demographic growth will transform them into potentially polluted scenarios if adequate management of the air resource is not carried out. Tropospheric ozone ( $O_3$ ) is an air pollutant that can adversely affect human health, ecosystems, and climate. To assess  $O_3$  pollution in a specific region, numerical concentration analyses and  $O_3$  metrics have been developed at different time scales, to identify patterns in the data and correlate adverse effects due to the presence of this pollutant in the urban areas. These analyzes could improve air quality management plans and policies, enhancing the implementation of mitigation and protection strategies for receptors.

This master's thesis aims to evaluate the  $O_3$  concentrations and metrics, their distribution, and patterns in a regional scale in South America.  $O_3$  data were obtained from 17 monitoring stations distributed in 10 cities in 5 Latin American countries (Brazil, Chile, Colombia, Mexico, Paraguay), for the period from 2000 to 2020. Information was collected from the free access platform of the international TOAR project (<https://join.fz-juelich.de>). The data were evaluated in hourly, daily, and monthly bases according to local conditions such as altitude, climate, population density, topography, and precursor emission patterns, identifying the homogeneity of concentrations and their space-time relationship.

Time-series analyses showed a general absence in the homogeneity of periods that coincided between the countries, indicating the need to strengthen the continuity of air quality monitoring in Latin American cities. As well as the need for publication of information on global platforms such as TOAR. However, the proposed methodology allowed to found correlations and differences between the stations analyzed.

Hourly patterns indicated that  $O_3$  formation had a strong dependence on emission precursor patterns and the VOC/ $NO_x$  ratio in the atmosphere, being the type of station, land cover, and population density indicative variables of this relationship. This phenomenon was observed in daily patterns, where concentrations increased up to 40% on Sundays, especially in traffic stations, a phenomenon related to the accumulation of precursors during working days.

For monthly patterns, a correlation was evidenced between seasonal weather patterns and maximum recorded concentrations. For countries far from the tropics, the highest  $O_3$  records were obtained during the summer season, while for tropical regions or climates characterized by monthly rainfall above 50 mm, the  $O_3$  peaks were recorded during the beginning of high-rainfall seasons, perhaps induced by a change in atmospheric chemical balance due to scavenging.

On other hand, depending on the indicators set chosen to assess the pollution conditions, different combinations of emission control strategies could be selected and different conclusions about the O<sub>3</sub> distribution and their level of risk in the receptors could be generated.

The results suggest the need to define the study population and characterized the distribution of the O<sub>3</sub> levels. For example, to assess impacts on human health in urban environments, the use of indicators such as MDA8 will reflect the effect of "high" concentrations, above 75 ppb. Similarly, indicators such as SOMO10 will reflect the change in magnitudes due to "low" concentrations, below 35 ppb. While indicators such as AOT40, which aim to evaluate the efficiency and productive capacity of vegetation or crops, will allow assessing the potential risk related to medium-high concentrations, above 40 ppb, being an adequate indicator for applicability in background stations or rural areas.

Hence, the use of indicators and the establishment of indicator standards allow for monitoring the control strategies of air pollution. Since non-compliance with these standards promotes and requires the competent authorities and the community to develop and to implement actions in the polluted regions.

Finally, trend analysis and statistical prediction models were applied, using artificial neural networks (ANN). The exercise allows to evaluate patterns and changes in data, evidencing the data magnitude and direction, and allowing to estimate unknown O<sub>3</sub> values from predictor variables, for the applicability in data filling. Tools cloud be combined to enhance the significance of the results because of the continuity in the time series. Results that can promote the importance of the generation of data assurance protocols to enhance the reliability of the information.

**Keywords:** Tropospheric ozone (O<sub>3</sub>), indicators, Latin America, trend analysis, Artificial Neural Networks (ANN).



# TABLA DE CONTENIDO

---

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>7</b>
<b>TABLA DE CONTENIDO.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTADO DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTADO DE TABLAS .....</b>	<b>13</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>17</b>
1.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	18
1.2. METEOROLOGÍA Y FORMACIÓN DE OZONO (O <sub>3</sub> ) .....	21
1.3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE OZONO (O <sub>3</sub> ) .....	25
1.4. ANTECEDENTES PRINCIPALES EN LA EVALUACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO (O <sub>3</sub> ) .....	26
1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	34
<b>2. CAPÍTULO 2 EVALUACIÓN DE CONCENTRACIONES DE OZONO TROPOSFÉRICO (O<sub>3</sub>) A ESCALA REGIONAL EN CIUDADES LATINOAMERICANAS 35</b>	<b>35</b>
2.1. METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE O <sub>3</sub> A ESCALA REGIONAL .....	35
2.2. RESULTADOS .....	49
2.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	77
<b>3. CAPÍTULO 3 INDICADORES DE O<sub>3</sub> COMO HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS EN EL ENTENDIMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN.....</b>	<b>79</b>
3.1. GENERALIDADES SOBRE INDICADORES DE O <sub>3</sub> .....	79
3.2. METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE INDICADORES DE O <sub>3</sub> EN CIUDADES LATINOAMERICANAS .....	80
3.3. RESULTADOS .....	81
3.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	100
<b>4. CAPÍTULO 4 EVALUACIÓN DE MODELOS DE PRONÓSTICO ESTADÍSTICO, CASO APLICADO DE DOS CIUDADES COLOMBIANAS .....</b>	<b>102</b>
4.1. MODELOS DE PRONÓSTICO .....	102

4.2.	METODOLOGÍA PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE MODELOS DE PRONÓSTICO DE $o_3$ .....	104
4.3.	RESULTADOS .....	105
4.4.	CONCLUSIONES PARCIALES .....	111
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>112</b>
5.1.	CONCLUSIONES .....	112
5.2.	TRABAJO FUTURO .....	115
<b>6.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>116</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>117</b>

## LISTADO DE FIGURAS

---

Figura 1.1. Esquema resumen del proceso de formación de ozono en la tropósfera Fuente: elaboración propia con base en (WMO, 2012) .....	24
Figura 2.1. Esquema metodológico resumido para la evaluación de O <sub>3</sub> a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas. Fuente: elaboración propia .....	36
Figura 2.2. Ubicación geográfica de los sitios de estudio .....	42
Figura 2.3. Promedio anual de O <sub>3</sub> para cada estación en función del país .....	50
Figura 2.4. Promedio anual de O <sub>3</sub> para cada ciudad en función del país .....	50
Figura 2.5. Diagrama de cajas para las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en los diferentes periodos del día por país .....	51
Figura 2.6. Comportamiento promedio mensual y por día de la semana de las concentraciones de O <sub>3</sub> por países.....	53
Figura 2.7. Comportamiento promedio mensual de la temperatura máxima y la precipitación acumulada para cada país en las ciudades evaluadas .....	55
Figura 2.8. Dendrograma jerárquico para las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en los diferentes periodos del día en función del país .....	55
Figura 2.9. Comportamiento horario de las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> para cada estación analizada en diferentes agregaciones temporales del año Tomado y adaptado de: (TOAR, 2020) .	57
Figura 2.10. Comportamiento promedio mensual y por día de la semana de las concentraciones de O <sub>3</sub> en función del tipo de estación.....	59
Figura 2.11. Promedio total para las concentraciones promedio diarias de O <sub>3</sub> de acuerdo con la altitud y el tipo de estación.....	62
Figura 2.12. Dendrograma jerárquico para las concentraciones promedio diarias de O <sub>3</sub> en función de la ciudad .....	63
Figura 2.13. Máximo horario total para las concentraciones de O <sub>3</sub> de acuerdo con la altitud y el tipo de estación.....	63
Figura 2.14. Diagrama de cajas por países para concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en función de la altitud (cada 500 m) .....	64
Figura 2.15. Diagrama de barras agrupadas: Aporte al promedio de O <sub>3</sub> para cada país en función de la altitud (cada 500 m).....	65

Figura 2.16. Tendencias de las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en cada estación evaluada.....	73
Figura 2.17. Tendencias anuales de las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en la estación CO01 - Manizales, Colombia. Análisis de sensibilidad.....	76
Figura 3.1. Esquema metodológico resumido para la evaluación de O <sub>3</sub> a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas.....	80
Figura 3.2. Histograma de algunos indicadores de O <sub>3</sub> no homogéneos: (a) W90 – 5h, (b) AOT40. 86	
Figura 3.3. Correlación de Spearman entre las variables evaluadas .....	88
Figura 3.4. Correlación entre un indicador de salud humana (SOMO10) y el promedio diario de O <sub>3</sub> en todas las estaciones.....	89
Figura 3.5. Correlación entre un indicador de vegetación (AOT40) y el promedio diario de O <sub>3</sub> en todas las estaciones .....	90
Figura 3.6. Gráfico de densidad para tipos de estación para el indicador SOMO10 en función de la altitud (m.s.n.m.) .....	91
Figura 3.7. Correlación entre el AOT40 y el promedio de O <sub>3</sub> en función del tipo de estación y la altitud (cada 500 m.s.n.m.).....	92
Figura 3.8. Análisis de tendencia comparativo entre el promedio diario y el MDA8 - EPA en las estaciones con los registros más altos de cada país.....	95
Figura 3.9. Serie temporal anual del indicador SOMO10 para cada estación evaluada.....	96
Figura 4.1. Resumen histórico de las variables incluidas en la base de datos CO01 - Manizales ..	106
Figura 4.2. Resumen histórico de las variables para el 2015, año seleccionado para aplicación de la ANN en CO01 - Manizales .....	106
Figura 4.3. Resumen histórico de las variables incluida en la base de datos CO04 - Bogotá.....	107
Figura 4.4. Resumen histórico de las variables para el 2020, año seleccionado para aplicación de la ANN en CO04 - Bogotá.....	107
Figura 4.5. Diagrama de dispersión entre los valores modelados y observados durante las etapas de entrenamiento y prueba en las estaciones CO01 - Manizales y CO04 – Bogotá .....	109
Figura 4.6. Perfil promedio horario de O <sub>3</sub> modelado y observado: (a) CO01 – Manizales. (b) CO04 – Bogotá .....	109
Figura 4.7. Serie temporal para una semana de análisis entre los valores modelados y observados de O <sub>3</sub> en: (a) CO01 – Manizales. (b) CO04 – Bogotá.....	110

## LISTADO DE TABLAS

---

Tabla 1.1. Resumen de recomendaciones y estándares permisibles en aire ambiente para los contaminantes criterio de algunas organizaciones alrededor del mundo .....	20
Tabla 1.2. Resumen de algunos indicadores de O <sub>3</sub> y sus impactos asociados ( <i>Lefohn et al., 2018</i> ). 27	
Tabla 1.3. Casos de estudio de análisis de patrones y tendencias de O <sub>3</sub> alrededor del mundo .....	30
Tabla 2.1. Plataformas en línea consultadas que disponen información de O <sub>3</sub> .....	37
Tabla 2.2. Variables usadas en la evaluación de concentraciones de O <sub>3</sub> .....	39
Tabla 2.3. Información general sobre las estaciones seleccionadas .....	40
Tabla 2.4. Principales características de las estaciones de O <sub>3</sub> seleccionadas en Latinoamérica .....	43
Tabla 2.5. Características de terreno, clima y población de las estaciones de O <sub>3</sub> seleccionadas .....	44
Tabla 2.6. Estadístico descriptivo para las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en los diferentes periodos del día por países .....	52
Tabla 2.7. Estadístico descriptivo para las concentraciones de O <sub>3</sub> por tipo de estación.....	60
Tabla 2.8. Estimador de Theil-Sen y prueba de Mann-Kendall para las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en cada estación evaluada .....	67
Tabla 2.9. Estimador de Theil-Sen y prueba de Mann-Kendall para las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> en la estación CO01 - Manizales, Colombia. Análisis de sensibilidad .....	75
Tabla 3.1. Indicadores evaluados en el presente estudio.....	81
Tabla 3.2. Estadístico descriptivo para indicadores de O <sub>3</sub> por países evaluados .....	82
Tabla 3.3.3. Análisis de componentes principales (PCA).....	88
Tabla 3.4. Resumen de límites máximos permisibles y recomendados en aire ambiente para O <sub>3</sub> .....	93
Tabla 3.5. Estimador de Theil-Sen y prueba de Mann-Kendall para las concentraciones promedio diario de O <sub>3</sub> y el MDA8 en las estaciones con los niveles más altos para cada país.....	94
Tabla 3.6. Sumatoria anual de SOMO10 para cada estación evaluada .....	97
Tabla 3.7. Valores promedio trimestrales para AOT40 en cada ciudad evaluada.....	99
Tabla 3.8. Valores promedio trimestrales para W126 en cada ciudad evaluada.....	100

Tabla 4.1. Estadísticos de desempeño de la ANN de O<sub>3</sub> sobre los periodos de entrenamiento y prueba para cada estación evaluada ..... 108

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

---

Analizar los patrones de concentración e indicadores de ozono troposférico en algunas ciudades latinoamericanas de acuerdo con los factores locales y la disponibilidad de información histórica.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

---

Evaluar la tendencia espacial y temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas, identificando su relación con las condiciones meteorológicas, poblacionales, socioeconómicas y otras configuraciones locales.

Implementar al menos dos (2) indicadores ambientales que permitan correlacionar los niveles de concentraciones de O<sub>3</sub> con posibles impactos en la salud humana y los ecosistemas.

Evaluar la aplicabilidad de una red neuronal artificial (ARN) en la estimación de datos horarios de ozono troposférico

## CONTRIBUCIONES Y DIVULGACIÓN ACADÉMICA

---

Los resultados de la presente tesis contribuyeron en la realización de un (1) artículo científico en una revista internacional:

- Hourly Ozone and PM<sub>2.5</sub> Prediction Using Meteorological Data – Alternatives for Cities with Limited Pollutant Information (Felipe Cifuentes, Angel Gálvez, Carlos M. González, Mauricio Orozco-Alzate, Beatriz H. Aristizábal). *En Aerosol and Air Quality Research*, volumen 21, número 9, pp. 200471, 2021. DOI: <https://doi.org/10.4209/aaqr.200471>

Además, la presente tesis de investigación generó un aporte al proyecto TOAR-II del IGAC (<https://igacproject.org/activities/TOAR>), a través de la participación en algunas de las reuniones y eventos relacionados, mientras se obtenían algunos de los resultados presentes en el documento final, entre ellos destaca:

- Aporte en la generación y actualización de los metadatos de O<sub>3</sub> troposférico, variables meteorológicas y algunos contaminantes adicionales como CO, correspondientes a las 16 estaciones colombianas. Datos actualmente divulgados y disponibles para su descarga en la plataforma de acceso libre del proyecto TOAR: <https://join.fz-juelich.de>

- Exposición en la 16<sup>th</sup> IGAC Scientific Conference - *Atmospheric Chemistry from a Distance: Real Progress through Virtual Interaction*. Americas Working Group sesión. Mediante el trabajo titulado: Assessment of TOAR ozone metrics distributions over Latin American cities (Angel D. Gálvez, Angelo D. Escudero, Mauricio Orozco-Alzate, Carlos M. González, Beatriz H. Aristizábal). pp. 154 (poster code: AMERICAS-10A), 2021. PDF: <http://igacproject.org/sites/default/files/2021-09/16th%20IGAC%20Conference%20Guide.pdf#page=225>
- Intención de participación en el artículo propuesto: "*Present-day distribution of tropospheric ozone and precursors in the tropics*". Proyecto liderado por los investigadores Bastien Sauvage, Audrey Gaudel, documento que tiene como objetivo: *Assess anomalies of ozone and precursors and identify key regions of ozone and precursors variability where data are accessible. Define the gap of knowledge in certain parts of the tropical band 20N-20S.*

Simultáneamente, se realizó la participación en los siguientes eventos científicos:

- Congreso Colombiano y Conferencia Internacional en Calidad de Aire y Salud Pública - CASAP VIII. Mediante el trabajo titulado: "*Predicción de ozono y monóxido de carbono en la ciudad Manizales. Comparación de desempeño entre modelos determinísticos y estadísticos*" (Angel Gálvez, Felipe Cifuentes, Carlos M. González, Mauricio Orozco-Alzate, Beatriz Aristizábal). pp. -, 2021. DIAPOSITIVAS: <https://easychair.org/smart-slide/slide/xpDw>

Finalmente, la presente tesis contó con el aporte de recursos de investigación de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales al ser vinculado a la "*Convocatoria para el fortalecimiento de la investigación, creación e innovación articulado con la formación en la universidad nacional de Colombia 2020-2021*". Mediante la aprobación de la ejecución del proyecto "*Herramientas para la gestión de la calidad del aire a escala regional, a partir de análisis de concentraciones de ozono troposférico y composición química de material particulado*", código HERMES 51154.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

Recientemente, algunas investigaciones han expuesto la relación de la mortalidad y morbilidad de las personas con la contaminación atmosférica (WHO, 2021; Chandrappa & Kulshrestha, 2016). La compleja mezcla de contaminantes, por mencionar ejemplos de importancia como el material particulado (PM) y el ozono troposférico ( $O_3$ ), favorecen la aparición de enfermedades respiratorias y pueden generar cambios estructurales en el sistema humano (WHO, 2021). La magnitud de este problema ha aumentado debido al rápido crecimiento demográfico, el cual acelera los procesos de urbanización e industrialización, que a su vez incrementan el número de vehículos, el consumo de energía y los movimientos migratorios en las ciudades (Franco, 2012; Chandrappa & Kulshrestha, 2016).

El  $O_3$  es un reconocido compuesto que puede afectar negativamente la salud humana, los ecosistemas y el clima. La afectación del  $O_3$  a la salud humana depende del tiempo de exposición, la dosis (nivel de concentración) y la susceptibilidad de las personas. A largo plazo, puede reducir la expectativa de vida y promover enfermedades respiratorias como el cáncer de pulmón, la reducción del proceso respiratorio y daños incurables en las células (Fabian & Dameris, 2014). A corto plazo, de 2 a 40 días, puede generar problemas molestos como dolor en el pecho, dificultad para respirar, tos repetitiva, irritación en los ojos y la garganta, e incluso puede favorecer la aparición de enfermedades crónicas como inflamaciones incurables. (WMO, 2012; WHO, 2005). De acuerdo con la organización mundial de la salud – OMS – desde 2008 existen estudios convincentes sobre la relación entre la mortalidad ocasionada por enfermedades respiratorias con los máximos niveles diarios de  $O_3$  en agregaciones temporales de 1 y 8 horas (WHO, 2008). En este sentido, en su reciente publicación la OMS incluyó un indicador para la temporada alta (temporada estacional cálida con los mayores valores de  $O_3$ ), en donde se relaciona el máximo promedio octohorario diario (MDA8) en lugar del promedio de 24 horas, debido a la fuerte variación diurna de las concentraciones de  $O_3$  (WHO, 2021).

El  $O_3$  es un contaminante secundario producto de las reacciones fotoquímicas en la atmósfera de precursores gaseosos como los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COV's). La formación de ozono depende de las emisiones de estos precursores, los cuales provienen mayoritariamente de fuentes antropogénicas. Por ejemplo, los  $NO_x$  son emitidos mayormente por procesos de combustión, generación de energía eléctrica y procesos industriales que utilizan combustibles fósiles. De otra parte, las emisiones de COV's poseen contribución tanto de fuentes antropogénicas como naturales; las fuentes antropogénicas se relacionan con procesos de combustión, evaporación de combustibles, consumo de solventes orgánicos y el uso de compuestos volátiles. De otra parte, los COV biogénicos (BCOV's) se relacionan mayormente con los procesos de respiración de las plantas y cultivos, los cuales se favorecen con el aumento de la temperatura (Fabian & Dameris, 2014).

Evaluar las condiciones de contaminación atmosférica en un dominio espacial y temporal, permite el análisis, entendimiento y detección de los posibles impactos en el sistema terrestre, la salud humana y los ecosistemas. Consecuentemente, identificar los cambios históricos y actuales de las concentraciones observadas de  $O_3$  permite generar soporte en las políticas de manejo sostenible del recurso natural. Estas políticas tienen como objetivo reducir y mejorar la problemática ambiental, para ello se hace necesario la implementación de tecnologías o estrategias para reducir las emisiones de los precursores provenientes de las actividades humanas (Tarasick, y otros, 2019). Además, la contaminación por  $O_3$  puede ser evaluada en las zonas urbanas y rurales mediante el uso de indicadores numéricos basados en las concentraciones de  $O_3$ . Estos indicadores se relacionan con impactos específicos agregando o promediando los datos de  $O_3$  en diferentes escalas temporales y distribuciones estadísticas (Tarasick, y otros, 2019; WMO, 2012; Lefohn A. , y otros, 2018).

El presente estudio pretende evaluar los patrones y tendencias de las concentraciones de  $O_3$  a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas, a través de la recopilación de información e implementación de aproximaciones gráficas y matemáticas considerando los patrones espaciales y temporales de concentraciones de  $O_3$  en 18 estaciones distribuidas en cinco países latinoamericanos de acuerdo con la información disponible, identificando la homogeneidad de la información y su relación con las condiciones locales como la altitud, el clima, la densidad poblacional y los patrones de emisión de precursores. Adicionalmente, serán evaluados por lo menos dos indicadores numéricos que relacionen los niveles de concentración de  $O_3$  con impactos específicos en la salud humana y los ecosistemas.

## 1.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

En la actualidad, la contaminación atmosférica corresponde al cuarto factor de riesgo en la salud humana en zonas rurales y urbanas después de la hipertensión, fumar y la diabetes (Our World in Data, 2019). Durante las últimas décadas, la magnitud de este problema ha aumentado debido al rápido crecimiento demográfico alrededor del mundo. De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU), para 1950 la población mundial se estimó aproximadamente en 2600 millones de personas, para 2011 este valor superó los 7000 millones de personas. Proyecciones de la ONU estiman que para el 2050 habrá cerca de 9700 millones y para el 2100 cerca de 11000 millones de habitantes en el mundo. Además, se espera que para el 2030 cerca del 60% de la población mundial vivirá en áreas urbanas (UN, 2020).

Este crecimiento excesivo de la población en las ciudades representa una seria amenaza para el ambiente, la salud humana y la calidad de vida de sus habitantes. Este aumento demográfico trae consigo la aceleración de los procesos de urbanización e industrialización, los cuales a su vez incrementan las flotas vehiculares y los movimientos migratorios (Franco, 2012; WHO, 2018).

Este escenario intensifica el consumo de combustibles y por consiguiente una mayor generación de emisiones atmosféricas. Para 2017, el consumo energético mundial presentó un aumento del 22% comparado con el año 2016 y un 1.7% comparado con el promedio del último decenio. China fue el mayor consumidor de energía mundial, con una demanda equivalente al 23.9%, seguido de Estados Unidos con 16.5%, India con 5.6%, Rusia con 5.2% y Japón con 3.4%. Se estima que para 2040 la demanda mundial energética crecerá en cerca del 33% con respecto al consumo actual (UPME, 2018).

La contaminación atmosférica se relaciona con niveles de concentraciones de sustancias que alteran la composición química de la atmósfera. De acuerdo con estos niveles de concentración y la composición química de los compuestos, se generarán impactos negativos en la salud humana, los ecosistemas y el clima (Cortés, González, Arias, Orozco, & Aristizabal, 2015). Los niveles de contaminación en aire ambiente (inmisión) dependerán de las condiciones locales como la meteorología, la naturaleza misma de los contaminantes, la configuración del ambiente y las actividades humanas como fuentes de contaminación, por ejemplo, la industria y el transporte (Franco, 2012).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estimó que para 2019, el 91% de la población mundial vivió en ambientes de alto riesgo relacionados a contaminación atmosférica. Se estimó que esto ocasionó cerca de 7 millones de muertes prematuras, relacionadas con enfermedades no transmisibles, como enfermedades infecciosas respiratorias y del corazón. Cerca del 91% de estas muertes ocurrió en países de bajo y medio ingreso, sucediendo el mayor número de muertes en el sureste asiático y las regiones orientales del Pacífico, seguidas por el Este del Mediterráneo, Europa del Este y las Américas. (WHO, 2018; ESMAP, 2011; WHO, 2021). Entre otros efectos nocivos de la contaminación atmosférica, se resaltan la acidificación de la lluvia, el potenciamiento del calentamiento global y el cambio climático, la reducción de la capa de ozono, la destrucción de los ecosistemas y las pérdidas económicas relacionadas (Chandrappa & Kulshrestha, 2016).

A través de los años el problema de la contaminación atmosférica ha traído consigo el desarrollo de normas y regulaciones sobre el recurso. Éstas pretenden establecer los lineamientos básicos para la protección humana y los ecosistemas, definiendo límites máximos permisibles de los contaminantes durante un periodo de tiempo específico. La adecuada supervisión de los diferentes contaminantes atmosféricos puede ser una tarea compleja y costosa. Para afrontar este problema, en mayo de 2005, en la 68ª Asamblea Mundial de la Salud, la OMS reconoció públicamente el problema de contaminación del aire como una prioridad en la salud pública, como producto de esta asamblea, la OMS adoptó el documento “2005 WHO Air Quality Guidelines”, el cual brinda una guía global para el seguimiento y control de los contaminantes clave que denominaron “*contaminantes criterio*”, así como los valores límite de estos contaminantes en aire ambiente para la protección de la salud humana. Es importante destacar que esta guía fue actualizada en septiembre de 2021, ratificando la necesidad de seguimiento, control y reducción de estos contaminantes, haciendo un hincapié principalmente en PM<sub>2.5</sub> y O<sub>3</sub> (WHO, 2021).

Los contaminantes criterio son los siguientes: Material particulado (PM, por sus siglas en inglés), que en su fracción respirable puede ser clasificado en dos categorías principales de acuerdo con su tamaño, menor o igual a 10 micrómetros y menor o igual a 2.5 micrómetros (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> respectivamente), ozono troposférico (O<sub>3</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO). Los contaminantes criterio son las especies comúnmente medidas alrededor del mundo, siendo monitoreadas en estaciones de calidad del aire con métodos robustos y generalmente costosos. Además, este monitoreo sigue estándares internacionales como los establecidos por la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (U.S. EPA) y la Unión Europea (EU) (WHO, 2005; EU, 2008; U.S. EPA, 2009).

Para hacer frente a esta problemática, Colombia ha desarrollado un marco regulatorio (políticas, guías y protocolos) cuyo enfoque ha sido impulsar la investigación y la gestión adecuada del recurso aire, con el objetivo de alcanzar los estándares adecuados para proteger la salud y el bienestar humano. Entre estas políticas se destacan el documento CONPES 3943 de 2018, “*Política para el mejoramiento de la calidad del aire*”, en donde se establecen las estrategias clave para combatir la problemática de contaminación atmosférica; la “*Política de prevención y control de la contaminación del aire*” establecida por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT) en el año 2010, mediante la cual se adoptó el “*Protocolo para el Monitoreo y seguimiento de la calidad del aire*”, en donde se generaron lineamientos básicos enfocados al monitoreo y seguimiento de los contaminantes criterio en los centros urbanos; por último se resalta la implementación de normativas como la “*Resolución 2254 de 2017*”, en donde se establecen los límites máximos permisibles en aire ambiente para los contaminantes criterio (MADS, 2017). La Tabla 1.1 presenta un resumen de los valores límite permisibles para los contaminantes criterio de algunas organizaciones alrededor del mundo; se puede observar allí que Colombia cuenta con una regulación específica para O<sub>3</sub> únicamente en tiempos de exposición de ocho horas, siendo este valor similar al estándar recomendado por la OMS con un valor de 100 µg/m<sup>3</sup>.

Las autoridades locales poseen la obligación de realizar esfuerzos para evaluar los niveles de contaminación del aire en ambientes rurales y urbanos. Se deben realizar estudios enfocados a identificar, reducir y tomar acciones para mejorar esta problemática. Las decisiones tomadas por las autoridades deberán ser soportadas por políticas regionales que permitan la inversión en investigación e implementación de sistemas más limpios y eficientes que reduzcan las emisiones de contaminantes atmosféricos (Corpocaldas y UN, 2019a; WHO, 2018).

**Tabla 1.1. Resumen de recomendaciones y estándares permisibles en aire ambiente para los contaminantes criterio de algunas organizaciones alrededor del mundo**

Contaminante	Estándar	OMS <sup>1</sup>	EPA <sup>2</sup>	UE <sup>3</sup>	Colombia <sup>4</sup>
	Tiempo de exposición				
PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	24 horas	45	150	25	75
	Anual	15	-	20	50
PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	24 horas	25	35	-	37
	Anual	10	12	12	25
O <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	1 hora	-	240	180	-
	8 horas	100	160	120	100
NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	1 hora	200	-	100	200
	Anual	40	100	26	60
SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	1 hora	-	-	-	100
	24 horas	20	372	50	50
	Anual	-	80	-	-
CO (ppm)	1 hora	-	-	-	35
	8 horas	-	9	5	5

<sup>1</sup> 2021 World Health Organization Air Quality Guidelines (WHO-AQG).

<sup>2</sup> United States Environmental Protection Agency (EPA) standards.

<sup>3</sup> European Union (UE) Directive 2008/50/CE.

<sup>4</sup> Colombia, Resolución 2254 de 2017 del actual Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible

## 1.2. METEOROLOGÍA Y FORMACIÓN DE OZONO (O<sub>3</sub>)

La contaminación atmosférica en la tropósfera depende de factores como los patrones de emisión, la densidad poblacional, la economía, la topografía y las condiciones meteorológicas. El clima juega un papel crucial en la contaminación a escalas regional y global, afectando de manera directa los procesos de transporte, formación, acumulación, y dispersión de los contaminantes (Franceschi, Cobo, & Figueredo, 2018; Sharma, Mandal, Sharma, Shukla, & Singh, 2017).

De acuerdo con la Organización Panamericana de la Salud (OPS), la meteorología puede ser utilizada para pronosticar el impacto ambiental de algunas fuentes de emisión, así como establecer el efecto de la modificación de una fuente existente. Por ejemplo, en las ciudades tropicales el clima puede ser un factor clave en la contaminación, ya que en estas ciudades existen registros más altos de radiación solar y a su vez una reducción en la temperatura del aire en función de la altitud (Franceschi, Cobo, & Figueredo, 2018). Entre los principales efectos de las variables meteorológicas en la contaminación atmosférica se relacionan (Corpocaldas; UN, 2020b; Cortés, González, Arias, Orozco, & Aristizabal, 2015):

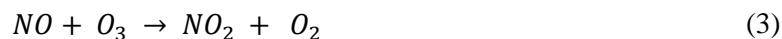
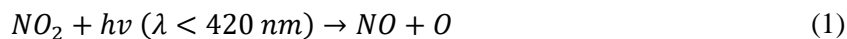
- **Velocidad y dirección del viento:** Estos parámetros influyen directamente el transporte y la dispersión de los contaminantes en la atmósfera. Altas velocidades de viento en componentes horizontales favorecen la dispersión de contaminantes, consecuentemente con una reducción en las concentraciones observadas cerca a la fuente emisora. Generalmente, estos parámetros son reportados en unidades de metros por segundo (m/s) para velocidad y grados (°) para dirección.
- **Temperatura y presión atmosférica:** Estos parámetros son usados para convertir las concentraciones de unidades relativas a condiciones estándar. Las condiciones estándar permiten realizar comparaciones entre lugares con características diferentes. En Colombia, las condiciones estándar corresponden a 25°C y 1 atm (MADS, 2017). La temperatura del aire es usualmente expresada en grados centígrados (°) y la presión atmosférica en hectopascales (hPa) o atmósferas (atm). Adicionalmente, el conocimiento de estas variables permite comprender fenómenos meteorológicos como la inversión térmica y las dinámicas de la capa de mezcla.
- **Humedad del aire y precipitación:** Estos parámetros pueden reducir las concentraciones de los contaminantes debido a la deposición por vía húmeda o “*Scavenging*”. Por ejemplo, las menores concentraciones de material particulado están usualmente relacionadas a condiciones de alta humedad, ya que las partículas higroscópicas absorberán la humedad y aumentarán su tamaño, consecuentemente serán depositadas más rápido. (Loosmore & Cederwall, 2004; Akyuz & Cabuk, 2009). La humedad relativa es reportada en unidades porcentuales (%), mientras la precipitación en milímetros de lluvia (mm).

- **Radiación solar:** Contaminantes secundarios como el ozono troposférico ( $O_3$ ) dependen directamente de las reacciones fotoquímicas de la atmósfera, reacciones que ocurren únicamente por acción de la radiación solar. Este parámetro meteorológico junto con la velocidad del viento, determinan la estabilidad atmosférica, siendo sinónimo de una atmósfera estable condiciones con bajas o nulas velocidades de viento y alta radiación solar. Bajo condiciones estables, la capacidad de dispersión de la atmósfera es muy baja, consecuentemente las concentraciones de contaminantes registradas serán mayores. La radiación solar es generalmente reportada en unidades de potencia por unidad de área ( $W/m^2$ ).

El  $O_3$  en la tropósfera, es un contaminante secundario formado a partir de las reacciones fotoquímicas de los contaminantes primarios conocidos como “*precursores*”. Los principales precursores del  $O_3$  son los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ , que representa la suma de los  $NO$  y  $NO_2$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), estos compuestos son fotolizados en presencia de la radiación solar y generan mayoritariamente  $O_3$ . Adicionalmente, algunos compuestos como el monóxido de carbono (CO) y el metano ( $CH_4$ ), juegan un papel importante en las reacciones fotoquímicas, pero en un menor grado (Seinfeld & Pandis, 2006; Crutzen & Brauch, 2016). La distribución de concentraciones de  $O_3$  en la tropósfera, dependen directamente de la altitud y el movimiento de las masas de aire. Asimismo, el clima tiene un papel crucial en las dinámicas de dispersión, reacción, deposición y efectos de transporte a gran escala (Fabian & Dameris, 2014; Schultz, Schoder, Lyapina, Cooper, & al, 2017).

En términos generales, la formación de  $O_3$  sigue el ciclo de Chapman, el cual expresa la fotólisis del oxígeno ( $O_2$ ) en presencia de radiación solar ultravioleta ( $<240\text{ nm}$ ). El  $O_3$  que es producido de esta fotólisis, es posteriormente descompuesto nuevamente por fotólisis y reacciones de colisión. Durante esta descomposición se involucran compuestos radicalarios como las especies hidroxilo (OH) e hidroperóxido ( $HO_2$ ), expresados mediante el postulado de Hampson, convirtiendo así el  $O_3$  en la principal fuente de radicales OH y  $OH_2$  en la atmósfera (Crutzen & Brauch, 2016; Fabian & Dameris, 2014; Seinfeld & Pandis, 2006).

Específicamente en la tropósfera, la formación de  $O_3$  inicia con la fotólisis de los dióxidos de nitrógeno ( $NO_2$ ), como indican la Ec. (1) y la Ec. (2). Los óxidos de nitrógeno ( $NO$ ) y el  $O_3$  que son producidos por las reacciones de fotólisis de  $NO_2$  y el ciclo de Chapman, reaccionan de acuerdo con la “*reacción de titulación*” representada en la Ec. (3). A medida que el  $O_3$  es removido de la atmósfera para su conversión en  $NO_2$ , la fotólisis de  $NO_2$  continúa. Este proceso cíclico de fotólisis se potencia por la presencia de radicales OH en la atmósfera.



De manera simultánea, las reacciones entre los radicales OH y los COV's ocurren mediante las Ec. (4) y Ec. (5). Donde: R representa una cadena radicalaria de hidrocarburos (ej. Etano ( $C_2H_6$ ), R representa la cadena  $C_2H_5$ ).

Estas reacciones, producen especies químicas carbonadas que generan un baipás en la reacción de titulación, convirtiendo NO a NO<sub>2</sub> sin consumir el O<sub>3</sub> presente en la atmósfera como se muestra en la Ec. (6). Entre los compuestos más comunes producidos mediante la oxidación de los COV's se destacan los aldehídos como el Peroxi Acetil Nitrato (PAN), el cual reacciona con los radicales OH de la atmósfera alterando los procesos químicos cíclicos (Díaz, 2019; Fabian & Dameris, 2014)



De acuerdo con Goldstein AH, Galbally IE (2007), existen más de 10000 especies orgánicas individuales abarcando desde alcanos hasta especies poli oxigenadas y que varían en funcionalidad, estas especies pueden intervenir en la formación de O<sub>3</sub> creando una compleja ruta de oxidación con intermediarios desconocidos. La mayoría de los COV's son hidrocarburos saturados, con al menos un enlace doble en su estructura, lo cual los convierte en especies altamente reactivas para ser oxidadas por los radicales OH. Similarmente, los BCOV's como el isopreno y el monoterpeno son especies altamente reactivas que han sido identificadas en algunos episodios de contaminación en atmósferas ricos en NO<sub>x</sub> (Díaz, 2019; Fabian & Dameris, 2014; Goldstein AH, 2007).

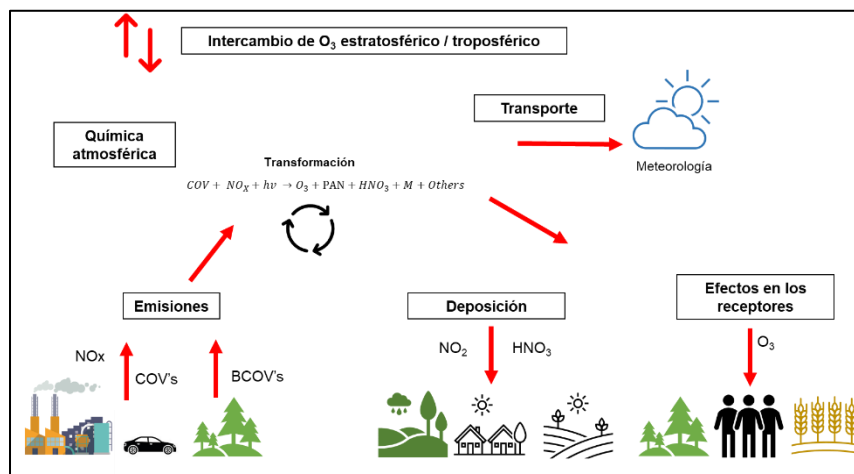
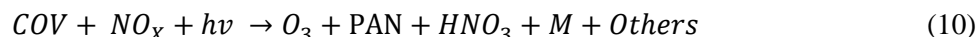
Con el objetivo de identificar el efecto de la presencia de los COV's en la formación del O<sub>3</sub> autores como Carter (1994) han estudiado el potencial de formación de O<sub>3</sub> (PFO) para las diferentes especies de COV's. El PFO dependerá de la relación existente entre las reacciones de la especie individual de COV con los radicales OH y HO<sub>2</sub>; este indicador es estimado mediante modelos computacionales que simulan las reacciones en la atmósfera. Como herramienta de estimación se calcula el indicador de reactividad incremental máxima (MIR, por sus siglas en inglés), el cual relaciona en una escala numérica, la cantidad máxima de O<sub>3</sub> generado o consumido por la presencia de una especie de COV en particular. Por ejemplo, algunos compuestos como los formaldehidos producen por lo menos diez moléculas de O<sub>3</sub> por cada átomo de COV añadido, mientras especies como el Benzaldehído no inducen la formación de O<sub>3</sub> (Carter, 1994).

En general, la relación COV's/NO<sub>x</sub> en la atmósfera determinará la posible cantidad total de O<sub>3</sub> generado. En ambientes con altas concentraciones de NO<sub>x</sub> y bajas concentraciones de COV's, la formación de O<sub>3</sub> será proporcional a los cambios de COV's, en donde por cada molécula añadida de COV existirá un posible incremento en las concentraciones de O<sub>3</sub> y una reducción de las concentraciones de NO<sub>x</sub> debido a la reacción de titulación; este fenómeno es conocido como “*Región limitada por COV*”. De otra parte, en ambientes con altas concentraciones de COV's y bajas concentraciones de NO<sub>x</sub>, la formación de O<sub>3</sub> será más sensible a los cambios en las emisiones de NO<sub>x</sub>; este fenómeno es conocido como “*Región limitada por NO<sub>x</sub>*”. A medida que la relación COV's/NO<sub>x</sub> disminuye, la reactividad de los COV's aumenta (Díaz, 2019).

El ciclo diurno típico de O<sub>3</sub> en ambientes urbanos, se representa por tener una forma tipo campana, debido al efecto de la radiación solar. Por su parte, los precursores de O<sub>3</sub> presentan un patrón caracterizado por registrar altos niveles en las horas de alto tráfico vehicular, generalmente al inicio y al final de la jornada laboral (aproximadamente 8:00 am y 6:00 pm). Durante un día normal, en las primeras horas del día las concentraciones de NO<sub>2</sub> incrementan a medida que el O<sub>3</sub> disminuye, producto de la reacción de titulación con altos niveles de NO (provenientes de las emisiones del sector transporte). Alrededor del mediodía, con los máximos valores de radiación solar, las reacciones fotoquímicas son favorecidas y compuestos fotoquímicos como el O<sub>3</sub> y PAN presentan sus picos máximos de concentración. Para el final de la tarde, la mayor parte del O<sub>3</sub> generado es consumido por el NO. Durante la noche, el O<sub>3</sub> remanente continúa su conversión a NO<sub>2</sub>, el cual es posteriormente convertido en ácido nítrico junto con el NO remanente como presentan las Ec. (7) y Ec. (8). Cuando el sol se levanta, el proceso cíclico comienza de nuevo y el ácido nítrico remanente en la atmósfera reacciona con los radicales OH como indica la Ec. (9) para así continuar el proceso (Fabian & Dameris, 2014; Crutzen & Brauch, 2016).



Para resumir, la Ec. (10) presenta de manera general el proceso de formación de O<sub>3</sub> en la tropósfera, proceso que involucra un complejo sistema de reacciones radicalarias, patrones de emisión de precursores de O<sub>3</sub> (principalmente NO<sub>x</sub> y COV's) y fenómenos de transporte de contaminantes (Díaz, 2019). Adicionalmente, este proceso puede ser afectado por un intercambio entre el ozono troposférico y estratosférico añadiendo más variables al sistema. La Figura 1.1 presenta un esquema simplificado del proceso de formación de ozono en la tropósfera (WMO, 2012).



**Figura 1.1. Esquema resumen del proceso de formación de ozono en la tropósfera**  
**Fuente: elaboración propia con base en (WMO, 2012)**



### 1.3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE OZONO (O<sub>3</sub>)

La primera línea base de medición de O<sub>3</sub> comenzó en 1957 en Los Ángeles, EE. UU, sin embargo, no fue hasta 1970 que las mediciones de O<sub>3</sub> adquirieron reproducibilidad. Este evento fue encabezado por la Organización Mundial de Meteorología (WMO, por sus siglas en inglés), la cual patrocinó la primera red de vigilancia de calidad del aire “*Background Air Pollution Monitoring (BAPMon)*”. Eventualmente, la WMO continuó con las mediciones de O<sub>3</sub> a nivel regional y mundial mediante el programa “*Global Atmospheric Watch (GAW)*”, proyecto creado con el objetivo de detectar la distribución espacial y temporal de las tendencias de O<sub>3</sub> en la tropósfera alrededor del mundo (WMO, 2013; Schultz, Schoder, Lyapina, Cooper, & al, 2017; Tarasick, y otros, 2019).

De acuerdo con el comité mixto de guías en metrología, la cantidad medida de O<sub>3</sub> en aire ambiente en el sistema de unidades internacionales, debe ser expresada como la relación del volumen de mezcla de la fracción molar de ozono en el aire en unidades de partes por billón (ppb o ppbv). Adicionalmente, la WMO sugiere que la manera correcta de interpretación de medidas de ozono en aire ambiente corresponde a: “*la fracción molar de ozono en aire seco*”, no obstante, los sistemas comunes de medida no cuentan con la tecnología adecuada para remover toda la humedad de las muestras de aire (WMO, 2013).

Las técnicas de medición de O<sub>3</sub> se basan en las propiedades fisicoquímicas de esta molécula. Estas técnicas pueden ser agrupadas por métodos así: (1) Titulación química húmeda – métodos de yoduro de potasio (KI); (2) métodos quimioluminiscentes; (3) Métodos de absorción ultravioleta (fotométricos) y (4) métodos para medición de ozono libre, entre los que se incluyen sondas de ozono elevadas por globos, perfiles con aeronaves, espectrometría de absorción óptica diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés), detección y alcance de luz (LIDAR) y censado satelital (WMO, 2013; Tarasick, y otros, 2019; Schultz, Schoder, Lyapina, Cooper, & al, 2017).

De acuerdo con la WMO, las técnicas de absorción ultravioleta representan los métodos más recomendados para la medición continua de ozono a nivel de superficie alrededor del mundo, ya que éstos presentan una buena medición en términos de resolución temporal, estabilidad y poco ruido por interferencias, no obstante, requieren constante mantenimiento y calibración durante su operación (WMO, 2013). Debido a las ventajas que posee el método UV y con el fin de estandarizar la trazabilidad de las concentraciones de O<sub>3</sub> alrededor del mundo, organizaciones internacionales como la Comisión Internacional de Ozono (IOC), la Organización Internacional de Estándares (ISO), la Organización Mundial de Meteorología (WMO) y la Oficina Internacional de Peso y Medidas para la Calibración de Ozono (BIPM), adoptaron el fotómetro estándar primario de medición (SRP, por sus siglas en inglés), reconociendo éste como el método designado o “*método de referencia*” para la medición de O<sub>3</sub> desde 1983 (WMO, 2013).

Finalmente, de acuerdo con los objetivos de las organizaciones mundiales, la U.S EPA publicó en 2017 el “*Título 40, parte 53 del Código de Reglamentos Federales (40 CFR parte 53)*”, un documento en el que se especifica la lista de las diferentes tecnologías de analizadores considerados como métodos designados o “*métodos equivalentes*” recomendados para la medición continua de O<sub>3</sub> alrededor del mundo (U.S. EPA, 2017).

## 1.4. ANTECEDENTES PRINCIPALES EN LA EVALUACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO (O<sub>3</sub>)

El riesgo de exposición a O<sub>3</sub> se intensifica de acuerdo con la susceptibilidad de las personas, la demografía y los factores socioeconómicos (Lefohn A. , y otros, 2018). Los niños son indudablemente un grupo vulnerable a los problemas respiratorios debido a sus características físicas y de comportamiento. De acuerdo con la OMS, la contaminación atmosférica incrementa la carga de morbilidad por infecciones del tracto respiratorio, nacimientos prematuros, entre otras causas de muerte en niños y lactantes, principalmente en países de bajos y medianos ingresos (WHO, 2021). Similarmente, las personas activas en exteriores (ej. atletas), los ancianos y los enfermos tienen un factor de riesgo importante y la presencia de O<sub>3</sub> en el ambiente puede inducir enfermedades como el asma, la bronquitis crónica y el enfisema (WMO, 2012).

La molécula de O<sub>3</sub> es inestable y puede descomponerse fácilmente en átomos de oxígeno altamente oxidantes. En general, el O<sub>3</sub> provee aplicaciones en desinfección debido a su característica tóxica para los tejidos, no obstante, esto lo convierte en un potencial peligro para la vegetación y los ecosistemas. Las plantas toman el O<sub>3</sub> mediante sus estomas, una vez en el organismo la molécula de O<sub>3</sub> se descompone y ataca compuestos lipídicos y proteicos del plasma celular. Esto puede reducir notablemente los procesos fotosintéticos, la producción y almacenamiento de nutrientes, así como la producción de semillas en las plantas. Similarmente, la exposición moderada a O<sub>3</sub> (niveles de O<sub>3</sub> superiores a 150 ppb) puede promover estrés crónico en las plantas, por lo tanto, reducir el crecimiento y la calidad de los árboles o cultivos (Fabian & Dameris, 2014).

Debido a su naturaleza fotoquímica, el O<sub>3</sub> es considerado como la principal fuente de los radicales hidroxilos (OH y HO<sub>2</sub>), los cuales establecen la capacidad oxidativa de la atmósfera, además es considerado como la principal fuente del smog en las ciudades (Fabian & Dameris, 2014; Chandrappa & Kulshrestha, 2016; WMO, 2013). La presencia de O<sub>3</sub> en la tropósfera incrementa la fuerza radiativa de la tierra a escala continental y global (con un valor para este indicador entre 0.25 a 0.65 W/m<sup>2</sup> (WHO, 2008)), esto provoca el aumento de la temperatura de las masas de aire, la evaporación de los océanos y estimula la formación de otros contaminantes secundarios como los aerosoles (Fabian & Dameris, 2014; WHO, 2008).

Con el objetivo de evaluar las condiciones de contaminación por O<sub>3</sub> en zonas urbanas y rurales, algunas autoridades y autores han desarrollado indicadores numéricos que relacionan las concentraciones de O<sub>3</sub> con algunos impactos específicos en la salud humana y los ecosistemas. Estos indicadores corresponden a agregaciones temporales y estadísticas de las concentraciones de O<sub>3</sub> del ambiente a evaluar. Por ejemplo, para evaluar el posible impacto en la salud humana a corto plazo existen indicadores como el máximo promedio horario diario (MDA1) o el máximo promedio octohorario diario (MDA8). De acuerdo con la OMS, para 2008 ya existían pruebas convincentes sobre la relación entre la mortalidad de las personas con indicadores como el MDA8. Para el caso de la evaluación de impactos a largo plazo, los indicadores de O<sub>3</sub> son agregados en ventanas temporales más amplias como por ejemplo escalas anuales o estacionales (WHO, 2008; Lefohn A. , y otros, 2018).

La Tabla 1.2 presenta un resumen de los indicadores de O<sub>3</sub> más comunes utilizados por investigadores y autoridades alrededor del mundo, para evaluar impactos específicos en la salud humana, la vegetación y el crecimiento de cultivos. Para más información sobre indicadores de O<sub>3</sub> relevantes en modelos de comparación, caracterización de la tropósfera, la salud humana y la vegetación ver (Lefohn *et al.*, 2018).

Durante las últimas décadas, diferentes organizaciones y estudios de investigación han realizado análisis a corto y largo plazo de las tendencias de O<sub>3</sub> en la tropósfera para analizar los patrones diurnos, diarios, mensuales, estacionales y anuales en todo el mundo. Estos estudios se centran en las concentraciones horarias de O<sub>3</sub> y algunos en la selección de al menos un indicador de O<sub>3</sub>, como por ejemplo el MDA8 o MDA1, para comprender los fenómenos fotoquímicos y los diferentes efectos sobre la salud humana y los ecosistemas.

**Tabla 1.2. Resumen de algunos indicadores de O<sub>3</sub> y sus impactos asociados (Lefohn *et al.*, 2018)**

Indicador	Descripción	Unidades comunes	Aplicación
AOT40	Definido como el valor total acumulado de los niveles de O <sub>3</sub> que superan los 40 ppb durante un periodo de análisis. Este indicador fue diseñado para proteger el crecimiento de cultivos durante la temporada de siembras. La EU incluye en su normativa este indicador con un valor límite permisible para 15 días de 18000 µg h/m <sup>3</sup> .	(µg·h)/m <sup>3</sup> o ppb·h	Vegetación
Máximo promedio horario diario (MDA1)	Corresponde al máximo valor de las concentraciones horarias de O <sub>3</sub> en un día.	µg/m <sup>3</sup> o ppb	Salud humana
Máximo promedio octohorario diario (MDA8)	Corresponde al máximo valor de la media móvil octohoraria de O <sub>3</sub> en un día. Este indicador es recomendado por la OMS para evaluar impactos en la salud humana a corto plazo y tiene un límite recomendado de 51 ppb permitiéndose excedencias de 3-4 días.	µg/m <sup>3</sup> o ppb	Salud humana
Conteo de excedencia	Definido como el porcentaje anual del número de horas o días en que las concentraciones de O <sub>3</sub> superaron los límites normativos. Es utilizado como un indicativo de áreas contaminadas en las que se hace necesario la intervención en las emisiones de precursores.	%	Salud humana
SOMO 35	Definido como la suma anual de los MDA8 que superan los 35 ppb. Este indicador es recomendado por la OMS para evaluar el impacto en la salud humana a largo plazo en ambientes altamente contaminados.	ppb/h	Salud humana
SOMO 10	Definido como la suma anual de los MDA8 que superan los 10 ppb. Este indicador es recomendado por la OMS para evaluar el impacto en la salud humana a largo plazo en ambientes levemente contaminados.	ppb/h	Salud humana
W90	Corresponde a un indicador experimental de la OMS, que relaciona el posible impacto en la salud. Este indicador asigna un peso de significancia de acuerdo con las concentraciones de O <sub>3</sub> durante periodos de 5 horas.	ppb/h	Salud humana
W126	Definido como la suma ponderada sig-moidalmente de las concentraciones horarias de O <sub>3</sub> observadas durante un periodo estacional. Este es evaluado por la U.S. EPA como un indicador relevante en la exposición de vegetación con un valor límite para 3 meses de 17000 ppb/h.	ppb/h	Vegetación

En general, los estudios han demostrado que, durante el período preindustrial, las concentraciones de O<sub>3</sub> fueron un 20% inferiores comparadas con las concentraciones actuales. Para el período industrial, las concentraciones de O<sub>3</sub> aumentaron debido al crecimiento de la población urbana (Tarasick, y otros,

2019). Para este siglo, las concentraciones de O<sub>3</sub> de Norteamérica y Europa han presentado una disminución en la tendencia; por el contrario, Asia oriental ha mostrado una tendencia creciente. Para otras regiones del mundo como Suramérica y el Caribe, la incertidumbre permanece debido a la insuficiencia de los sitios de vigilancia en el pasado (Chang, Petropavlosvskikh, Cooper, Schultz, & Wang, 2017).

Los patrones diurnos de O<sub>3</sub> dependen directamente de la ubicación geográfica, factor que determina los procesos de transporte y transformación. Sin embargo, los procesos fotoquímicos siempre presentan su máxima actividad al mediodía y los niveles de concentración de O<sub>3</sub> dependerán de la emisión de precursores y la relación COV's/NO<sub>x</sub> en la atmósfera. Por ejemplo, las concentraciones horarias en megaciudades como Los Ángeles, Ciudad de México y algunas capitales europeas superan valores los 300 µg/m<sup>3</sup>. En las zonas rurales, la formación de O<sub>3</sub> generalmente está limitada por la presencia de NO<sub>x</sub> y fenómenos de transporte a mesoescala (WHO, 2008; Mills, y otros, 2018; Yan, Lin, Pozzer, Kong, & Lelieveld, 2019).

La Tabla 1.3 presenta algunos ejemplos de estudios sobre tendencias de O<sub>3</sub> en todo el mundo, se indican allí los aspectos más relevantes de los análisis y el enfoque metodológico. Se resalta que la mayoría de los estudios utilizan la prueba de Mann-Kendall, el estimador de Theil-Sen y regresiones lineales para evaluar las tendencias de O<sub>3</sub>. Además, se puede observar en general que los estudios de investigación sobre el análisis de tendencias de O<sub>3</sub> en ciudades sudamericanas y caribeñas son limitados.

Por ejemplo, (Seguel, et. al., 2020) estudiaron las concentraciones de espaciotemporales de NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> en cuatro estaciones de monitoreo en Santiago de Chile durante el período 2000-2018, discutiendo además los efectos de las ondas de calor y la temperatura del aire en las concentraciones observadas. Del mismo modo, Rodríguez y otros (2016) estudiaron las concentraciones de tendencia de O<sub>3</sub> en 29 sitios de monitoreo en la Ciudad de México durante el periodo 2001 – 2014 (Rodríguez, Huerta, & Reyes, 2016). De estos estudios, se observó que la tendencia de O<sub>3</sub> disminuyó en la Ciudad de México similarmente a Norteamérica y Europa; mientras que Santiago de Chile aumentó al igual que Asia Oriental. Estos resultados aparentemente contradictorios en las ciudades latinoamericanas exponen la importancia de continuar el análisis de tendencias de O<sub>3</sub> sobre otras ciudades. Sin embargo, este análisis aún está sujeto a incertidumbres debido a la limitada cantidad de sitios de monitoreo y mediciones temporales.

Para obtener una buena evaluación de las concentraciones de O<sub>3</sub> en la tropósfera, la comunidad científica internacional ha aunado esfuerzos para recopilar y proporcionar todos los datos posibles de este contaminante en todo el mundo. En 2014, el proyecto Internacional de Química Atmosférica Global (IGAC), apoyado por Forschungszentrum Jülich, la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA) y la WMO, con el esfuerzo de casi 200 expertos de más de 35 países, desarrollaron el proyecto de “*Informe Troposférico de Evaluación del Ozono (TOAR): Métricas mundiales para el cambio climático, la salud humana y los cultivos*” (<http://www.igacproject.org/activities/TOAR>). Este proyecto nació con el objetivo de evaluar por primera vez la distribución espaciotemporal de las tendencias de O<sub>3</sub> en todo el mundo.

El proyecto TOAR ha publicado trabajos de investigación en la revista científica de acceso abierto “*Elementa Science of the anthropocene*”, artículos científicos que contienen informes extensivos basados en la literatura revisada por expertos y nuevos análisis de este contaminante fotoquímico a lo largo de los años y los países. En segundo lugar, el proyecto tiene una plataforma online gratuita disponible en <https://join.fz-juelich.de/access/>, que proporciona datos de ozono superficial en una resolución horaria; datos que se relacionan a diversas fuentes de información como redes de monitoreo de calidad del aire, programas multinacionales de calidad del aire y datos individuales de investigadores. Además, la plataforma tiene la opción de descargar los datos sin procesar, ver todos los metadatos relacionados (Ej. Localización geográfica, tipo de estación, etc.) y consultar algunos indicadores relacionados con el impacto de O<sub>3</sub> en la salud humana y la productividad de cultivos/ecosistemas (TOAR, 2020; Lefohn A. , y otros, 2018; Tarasick, y otros, 2019).

**Tabla 1.3. Casos de estudio de análisis de patrones y tendencias de O<sub>3</sub> alrededor del mundo**

Sitio de estudio	Aspectos relevantes	Resumen metodológico	Conclusiones principales	Referencia
Ciudad de México, México	Análisis de tendencias de las concentraciones máximas mensuales de ozono en 29 estaciones de monitoreo de la Ciudad de México durante el período 2001 – 2014.	<p>Debido a la gran ausencia de datos, los autores sólo consideraron las concentraciones máximas mensuales de ozono en cinco zonas geográficas identificadas.</p> <p>El análisis de las tendencias temporales se basa en un modelo estadístico que asume que las observaciones siguen una distribución de valor extremo, donde el parámetro de localización cambia en el tiempo.</p>	Se evidenció una tendencia decreciente para los máximos mensuales del siglo XXI en la ciudad, probando la aplicabilidad en la calidad del aire de los métodos bayesianos de distribución de valor extremo generalizado (GEV) con valores de confianza del 95%.	(Rodríguez, Huerta, & Reyes, 2016)
Nueva Delhi, India	Análisis estadístico de la variación espacial, estacional y temporal de los contaminantes criterio y meteorología en 8 estaciones de vigilancia en un área de 2000 km <sup>2</sup> en Nueva Delhi – NGR, durante el período de octubre de 2010 a diciembre de 2014. Adicionalmente, se evalúan las trayectorias de las masas de aire para obtener un análisis del tiempo de residencia (RTA) para cuantificar el ozono regional.	<p>Todas las estaciones de monitoreo de ozono fueron equipos con métodos UV. La identificación de patrones se realizó mediante análisis estadísticos en varias resoluciones temporales: diarios, mensuales, estacionales y anuales. La escala espacial fue también agrupada.</p> <p>Para estimar la acumulación de ozono fotoquímico debido a fuentes antropogénicas, el estudio utilizó una trayectoria de masa de aire isentrópica de siete días en el modelo HYSPLIT.</p>	En general se expone la falta de heterogeneidad en la información espacial debido a la ausencia de sitios de monitoreo. Por otro lado, se evidencia la significancia en la variabilidad temporal de los contaminantes en las diferentes escalas evaluadas (diario, estacional y anual), siendo factores clave en la contaminación la naturaleza de las emisiones locales y la circulación de las masas de aire en la ciudad. Así mismo, la variación estacional en el caso de O <sub>3</sub> se relaciona además con la transformación fotoquímica.	(Peshin, Sharma, Naja, & Mandal, 2017)
Norteamérica, Europa y Este de Asia	Estudio de investigación del proyecto TOAR cuyo objetivo principal es fundar la importancia estática de la representación espacial y la confianza de las tendencias medias regionales. Uso de la base de datos TOAR entre abril y septiembre de 2010 – 2014 en las estaciones disponibles de Norteamérica, Europa y este de Asia.	<p>Selección y análisis de dos indicadores de ozono en escala temporal mensual: (1) Media mensual del promedio diario (promedio de valores por hora para el período de 08:00 h a 19:59 h tiempo solar) y (2) MDA8: Media mensual del MDA8.</p> <p>Para determinar las variaciones regionales sistemáticas de los indicadores de ozono y la importancia espacial, se utilizó un Modelo Mixto Aditivo Generalizados (GAMM). Para el análisis de tendencias se utilizó el estimador de Thiel-Sen y la prueba de Mann-Kendall.</p>	<p>Para el 2014 el Este de Asia fue la región con los niveles de contaminación por O<sub>3</sub> más altos en el mundo. Por su parte, EE. UU. y Europa presentan en general una tendencia decreciente en los niveles de O<sub>3</sub>.</p> <p>Los resultados indicaron que la técnica GAMM es una herramienta útil que permite evaluar la representatividad de las estaciones permitiendo simplificar el análisis de las tendencias gracias a las aproximaciones estadísticas.</p>	(Chang, Petropavloskikh, Cooper, Schultz, & Wang, 2017)

Sitio de estudio	Aspectos relevantes	Resumen metodológico	Conclusiones principales	Referencia
Norteamérica, Europa y Este de Asia	<p>Estudio de investigación del proyecto TOAR en el que se presentan la distribución mundial y regional de las tendencias de los indicadores del ozono pertinentes para la salud humana. Uso la base de datos TOAR para el período 2000 –2014 en 4801 sitios de monitoreo global de Norteamérica, Europa y Este de Asia.</p>	<p>Selección y análisis de cinco indicadores de ozono relevantes para la salud humana: (1) 4MDA8: El cuarto valor anual más alto del MDA8, (2) NDGT70: El número de días por año con MDA8 superior a 70 ppb, (3) SOMO35 y (4) 3MMDA1. El análisis matemático utilizado fue un Modelo Mixto Lineal Generalizado (GLMM)</p>	<p>Se identificaron valores altos para 4MDA8 y NDGT70 similares en el oeste de EE. UU., Europa del Sur y el este de Asia. Entre 2000 y 2014 se observaron tendencias decrecientes en la mayoría de las estaciones Europeas y de EE. UU., en contraste las tendencias fueron crecientes en Asia. Por otro lado, se observó una diferencia entre las tendencias relacionadas a promedios de temporada cálida y promedios estacionales, siendo más altas las concentraciones durante los veranos.</p>	<p>(Fleming, y otros, 2018)</p>
Norteamérica, Europa y Este de Asia	<p>Estudio de investigación del proyecto TOAR que resume la distribución global actual y las tendencias de los indicadores de ozono relevantes para la vegetación y los ecosistemas en 3300 sitios vegetados en todo el mundo.</p> <p>Uso de la base de datos TOAR para los períodos 1995 – 2014 y 2000 – 2014, identificando los sitios limitados o no por ozono para evaluar el riesgo en los dos principales cultivos alimentarios en todo el mundo: el trigo y el arroz. Además, incluyó una tercera categoría de "vegetación perenne" la cual incluye pastizales, zonas boscosas, humedales, brezales y cultivos de larga duración.</p>	<p>Selección y análisis de seis indicadores de ozono: (1) M12: promedio de las concentraciones de O<sub>3</sub> entre las 08:00 – 19:59h (hora local) durante 3 meses para el trigo y el arroz, y 6 meses para la vegetación perenne, (2) AOT40: para todas las horas de luz solar durante un período de 3 meses para el trigo/el arroz y 6 meses para la vegetación perenne, (3) W126 entre las horas 08:00 – 19:59h (hora local) durante 3 meses para el trigo/el arroz, y 6 meses para la vegetación perenne.</p> <p>El análisis matemático incluyó el uso de un Modelo Mixto Lineal Generalizado (GLMM), el estimador de Thiel-Sen y la prueba de Mann-Kendall.</p>	<p>Los resultados de los indicadores evaluados presentaron una distribución de valores altos entre el 2010 y 2014 en latitudes medias del hemisferio norte incluidos EE. UU., la cuenca del mediterráneo, India y China. Para el periodo entre 1995 y 2014 la disminución de O<sub>3</sub> no fue significativa.</p> <p>A escala regional indicadores como AOT40 Y W126 presentaron altos valores durante temporadas de crecimiento de trigo. Estos resultados indicaron que los indicadores proporcionan recomendaciones útiles para evaluar impactos a la vegetación específicamente en el crecimiento de cultivos relacionados a la agricultura local.</p>	<p>(Mills, y otros, 2018)</p>
Europa	<p>Análisis de las tendencias anuales y estacionales de ozono en 685 sitios de monitoreo (289 urbanos, 150 suburbanos y 246 rurales) en Europa durante el período 1995– 2012.</p>	<p>Se estimó el análisis de tendencia para cada 5 percentil de la media diurna entre las 07:00 – 19:00h (hora local) y nocturna entre las 19:00 – 07:00 h (hora local). Además, los valores mensuales se utilizaron para los cálculos de la tendencia del ozono.</p>	<p>Se identificó una disminución en las concentraciones de O<sub>3</sub> después de 1995, especialmente en zonas rurales. Sin embargo, en zonas urbanas se evidencia un aumento en las concentraciones bajas – medias durante todas las estaciones aun cuando estos promedios cumplen con los límites normativos.</p>	<p>(Yan, Lin, Pozzer, Kong, &amp; Lelieveld, 2019)</p>

Sitio de estudio	Aspectos relevantes	Resumen metodológico	Conclusiones principales	Referencia
Santiago de Chile, Chile.	<p>Análisis de la tendencia espacial y temporal de las concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno en 4 sitios de monitoreo en la cuenca de Santiago durante el período 2000-2018.</p> <p>Además, se discutieron los efectos de factores ambientales como las ondas de calor que aumentan la temperatura del aire.</p>	<p>Selección y análisis de dos indicadores de ozono MDA8 y W126. Para determinar las tendencias se realizó un pre-procesado de desestacionalizado y se aplicó el estimador Sen-Theil del intervalo de confianza del 95%.</p> <p>Finalmente, se realizó un análisis de ondas de calor de acuerdo con los registros de datos de temperatura observados.</p>	<p>Para periodo de análisis, en general se evidenciaron valores de MDA8 superiores a 61 ppb, con promedios de 43 días al año que superan los límites recomendados para este contaminante. Estos resultados se ven posiblemente relacionados con el aumento constante de las emisiones vehiculares y el régimen de formación fotoquímico de O<sub>3</sub> de la ciudad, el cual es limitado por COV.</p>	<p>(Seguel, Gallardo, Fleming, &amp; Landeros, 2020)</p>
Rio de Janeiro, Brasil	<p>Estudio comparativo entre modelos lineales de pronóstico y modelos de auto no lineales y autoaprendizaje en la estimación de concentraciones de O<sub>3</sub>.</p>	<p>Recolección de información primaria mediante una estación automática móvil de gases y meteorología en dos ubicaciones de la ciudad de Rio de Janeiro.</p> <p>Se realizó un análisis exploratorio aplicando un análisis de componentes principales y se implementaron dos modelos no lineales: (1) Red neuronal artificial y (2) Maquinas de soportes vectoriales utilizando variables meteorológicas regionales como entradas a los modelos.</p>	<p>Los resultados obtenidos por la red neuronal artificial indicaron ajustes por encima del 95%, con error cuadráticos medios de 7.85 µg/m<sup>3</sup>, demostrando ser una técnica robusta y útil para la modelación de escenarios de contaminación por O<sub>3</sub>.</p>	<p>(Luna, Paredes, Oliveria, &amp; Correa, 2014)</p>
Delhi, India	<p>Desarrollo e implementación de modelos de predicción horario de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> utilizando una red neuronal artificial y un algoritmo de árbol de decisiones para la selección de los parámetros de entrada.</p>	<p>Se implementó una red neuronal artificial con un algoritmo de Levenberg-Maquardt (LM), acompañado de árboles de decisiones basados en estadísticos numéricos de error.</p> <p>Como variables de entrada a los modelos se utilizaron: variables meteorológicas, volumen de tráfico y transporte de emisión.</p>	<p>Los resultados demostraron que las ARN son modelos robustos que permiten estimar adecuadamente concentraciones promedio horarias de O<sub>3</sub> con ajustes por encima del 82% indicando además la importancia de contar con información meteorológica confiable así como patrones de emisión.</p>	<p>(Sekar, Ojha, Gurjar, &amp; Goyal, 2015)</p>
Surat, India	<p>Análisis de factores clave en la formación de O<sub>3</sub> y el desarrollo de un modelo de predicción aplicando una red neuronal artificial en búsqueda de las entradas óptimas</p>	<p>Datos horarios recolectados de una estación de monitoreo de tráfico de la ciudad. Para la implementación del modelo se realizó un análisis de sensibilidad a la entrada de variables, se aplicó el algoritmo Boruta y eliminación de características (RFE).</p>	<p>Los resultados exponen una eficiencia del modelo de un 79.4% en la predicción de concentraciones horarias de O<sub>3</sub>, indicando que el uso de variables meteorológicas como predictores corresponden a una de las mejores configuraciones aplicables para este tipo de algoritmos de auto aprendizaje.</p>	<p>(Kapadia &amp; Jariwala, 2022)</p>



Sitio de estudio	Aspectos relevantes	Resumen metodológico	Conclusiones principales	Referencia
Santiago de Chile, Chile	Análisis en el cambio de la contaminación atmosférica ocasionado por el confinamiento del COVID-19 durante el periodo de marzo a mayo de 2022 con respecto al 2017-2019.	<p>Los datos fueron recolectados a partir de la combinación de mediciones superficiales disponibles en a base de datos nacional, datos satelitales y simulación de actividad de tráfico en la ciudad.</p> <p>Le análisis estadístico fue desarrollado en Excel y R, aplicando el comparativo entre el total histórico y la variabilidad interanual que permitieran evidenciar el cambio relativo entre los periodos, conociendo el intervalo de confianza y significancia de las pruebas.</p>	Durante este periodo, se observó reducción en el volumen de tráfico vehicular hasta en un 68% comprado con años anteriores, bajo estas condiciones las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> aumentaron en un 63%, resultados relacionados al cambio en las dinámicas de emisión vehicular y fuentes residenciales, en donde por ejemplo las emisiones de precursores como los NO <sub>2</sub> se redujeron en un 54%.	(Toro, y otros, 2021)
Medellín, Colombia	Análisis en el cambio de la contaminación atmosférica ocasionado por el confinamiento del COVID-19 y los incendios regionales en Colombia en 7 estaciones de la ciudad para el periodo de enero de 2016 y junio de 2020.	<p>Los datos de las 7 estaciones de monitoreo fueron extraídos de la plataforma pública SIATA y se utilizó información de intensidad de tráfico local a partir de información primaria con las autoridades de movilidad regionales.</p> <p>La comparación estadística se basó en exploración de variabilidad interanual en los datos (marzo-abril) para el periodo de restricciones y los últimos cuatro años. Como complemento se utilizó un algoritmo de aprendizaje de regresión de bosque aleatorio para estimar niveles de contaminación sin bloques para los periodos de análisis.</p>	Durante este periodo, se observó una reducción en el volumen de tráfico vehicular hasta en un 70% comprado con años anteriores, sin embargo, las concentraciones promedio de O <sub>3</sub> aumentaron entre un 9 y 22% debido al cambio en las dinámicas de emisión de precursores como los NO <sub>2</sub> los cuales fueron reducidos entre un 43 y 47%, induciendo una mayor reactividad por COV. .	(Henao, y otros, 2021)
Rio de Janeiro, Brasil	<p>Análisis en el cambio de las concentraciones de O<sub>3</sub> ocasionado por el confinamiento del COVID-19 en 2 estaciones de la ciudad durante el periodo de 3 de febrero al 23 de marzo de 2020.</p> <p>Ambas estaciones son estaciones de tráfico situados cerca de vías con moderado flujo vehicular a una altitud promedio de 995 m.s.n.m.</p>	<p>Las estaciones cuentan con información 10-minutal de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO y otros contaminantes no metánicos (NMHC), situadas al norte y al oeste de la ciudad.</p> <p>Los datos fueron analizados usando métodos estadísticos aplicando el software R – modulo openair, agrupando datos horarios y aplicando comparaciones basadas en la medianas y desviaciones de los datos. Además, se aplicó un modelo de regresión polinomial (LOESS).</p>	Durante el periodo de restricciones, se identificó una mínima variación e incluso aumentos en los promedios horarios de O <sub>3</sub> , debido a las altas relaciones de NMHC/NOx en la atmósfera, aumentando la reactividad por los COV durante la formación del O <sub>3</sub>	(Siciliano, Dantas, M. da Silva, & Arbilla, 2020)

## 1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El ozono troposférico ( $O_3$ ) es un gas altamente oxidante, ya que su molécula es muy inestable. La presencia de este contaminante en la tropósfera puede ocasionar impactos negativos sobre la salud humana, el crecimiento de los cultivos, los procesos cíclicos en el ecosistema y el clima (WMO, 2013; WHO, 2021). Ésta depende directamente de factores como los patrones de emisión (industrial y vehicular), la densidad poblacional, la economía, la topografía y las condiciones meteorológicas (Franco, 2012).

Para evaluar la contaminación por  $O_3$  en una región específica, se han desarrollado indicadores numéricos basados en el promedio o la agregación temporal y estadística de datos de  $O_3$  en diferentes escalas temporales. Estos indicadores tienen como objetivo correlacionar los posibles efectos sobre la salud humana, el rendimiento de los cultivos y los ecosistemas debido a la presencia de niveles de  $O_3$  (Lefohn A. , y otros, 2018). Similarmente el análisis de tendencia y el entendimiento de los patrones de comportamiento de los contaminantes en los centros urbanos, permite mejorar los planes y políticas de gestión de la calidad del aire, con el objetivo de implementar estrategias para mitigar y proteger a la población de los efectos nocivos a corto y largo plazo (Corpocaldas y UN, 2019a; Lefohn A. , y otros, 2018).

Las ciudades latinoamericanas no están desconectadas de la problemática de contaminación atmosférica, y por su constante crecimiento demográfico son susceptibles a futuros escenarios potenciales de contaminación si no se realiza una adecuada gestión del recurso aire. Sin embargo, en general los estudios sobre el análisis de patrones y tendencias de  $O_3$  en las ciudades latinoamericanas son limitados y las incertidumbres en los resultados continúan, debido a la baja cantidad de sitios de vigilancia y mediciones continuas en el tiempo. De estas afirmaciones surge la hipótesis que las condiciones locales son clave en el entendimiento de los patrones de contaminación; así mismo, la aplicación de al menos dos indicadores de  $O_3$  como por ejemplo el AOT40 y MDA8 (usados principalmente en Europa y Norteamérica), pueden ayudar a comprender los efectos nocivos ocasionados por la presencia de este contaminante en las ciudades latinoamericanas y ayudar a definir estrategias de mitigación y control de la contaminación.

Finalmente, a la fecha en Colombia no existe ningún estudio específico sobre el análisis de patrones, tendencias e indicadores de  $O_3$  en ninguna escala espacial o temporal; aunque este estudio sí se ha realizado en otras ciudades latinoamericanas por ejemplo en países como Chile (Seguel, Gallardo, Fleming, & Landeros, 2020). La presente tesis de maestría pretende evaluar y comparar las concentraciones e indicadores de  $O_3$  a escala regional en Suramérica. Para ello se hará la recopilación de información y análisis de los datos en algunas ciudades latinoamericanas, identificando la homogeneidad de las concentraciones de  $O_3$  y su relación con las condiciones locales como la altitud, el clima, la densidad poblacional, la topografía y los patrones de emisión de sus precursores. Finalmente, es importante mencionar que la presente tesis de investigación pretende generar un aporte del *TOAR-II*, proyecto del cual ya se ha hecho participe activamente en algunas de las reuniones y eventos relacionados durante el pasado 2021, mientras se obtenían algunos de los resultados aquí presentes.

# **CAPÍTULO 2**

## **EVALUACIÓN DE CONCENTRACIONES DE OZONO TROPOSFÉRICO (O<sub>3</sub>) A ESCALA REGIONAL EN CIUDADES LATINOAMERICANAS**

---

Evaluar las condiciones de contaminación atmosférica en un dominio espacial y temporal, permite el análisis, entendimiento y detección de los posibles impactos en el sistema terrestre, la salud humana y los ecosistemas. Consecuentemente, identificar los cambios históricos y actuales de las concentraciones observadas de O<sub>3</sub> permite generar soporte en las políticas de manejo sostenible del recurso natural. Estas políticas tienen como objetivo reducir y mejorar la problemática ambiental, para ello se hace necesario la implementación de tecnologías o estrategias para reducir las emisiones de los precursores provenientes de las actividades humanas (Tarasick, y otros, 2019).

Tras la revisión bibliográfica generada en la presente tesis de maestría, se identificó que a la fecha no existe ningún estudio específico sobre el análisis de patrones y tendencias de las concentraciones de O<sub>3</sub> en ninguna escala espacial o temporal específicamente en ciudades colombianas, en respuesta a ello, la evaluación histórica y actual de la contaminación por O<sub>3</sub>, se convierte en una necesidad, especialmente como soporte adicional para mejorar los planes y políticas de gestión de la calidad del aire.

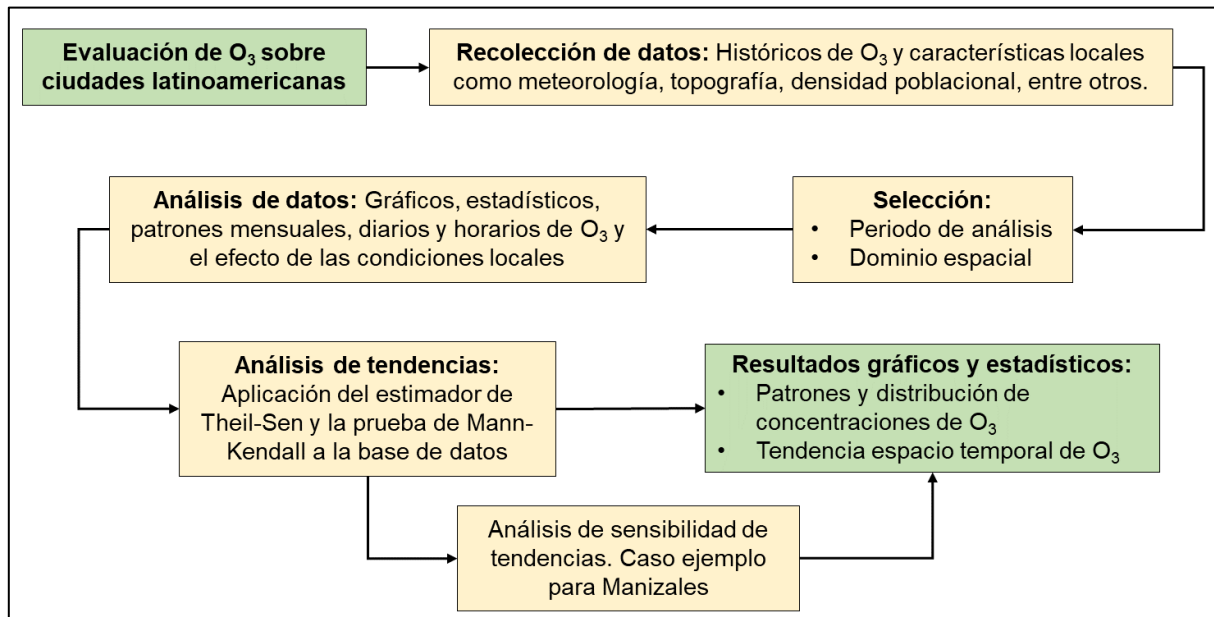
En este sentido, el presente capítulo pretende evaluar los patrones y las tendencias de las concentraciones de O<sub>3</sub> a escala regional en algunas ciudades de Latinoamérica, a través de la recopilación de información y análisis que relacionen los niveles de concentración de O<sub>3</sub>, identificando la homogeneidad de la información y su relación con las condiciones locales como la altitud, variables meteorológicas, la densidad poblacional y los patrones de emisión de precursores.

### **2.1. METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE O<sub>3</sub> A ESCALA REGIONAL**

Para llevar a cabo la evaluación de los patrones y distribuciones de las concentraciones e indicadores de O<sub>3</sub> a escala regional sobre algunas ciudades latinoamericanas, se plantea una metodología comparativa entre las diferentes estaciones y ciudades que cuenten con información accesible. Para ello, se revisaron algunas plataformas en línea de carácter gratuito que cuentan con datos de concentración de O<sub>3</sub> y algunas variables meteorológicas. Posteriormente, se evaluaron las características locales de cada estación con información disponible, categorizándolas en función de su localización geográfica (ciudad, país, topografía y densidad poblacional), así como otras variables como el tipo de estación y la cobertura del suelo en inmediaciones de cada estación. En este sentido, se aplicó a todas las bases de datos un análisis gráfico y numérico con el objetivo de identificar patrones en los datos, así como comprender la influencia de las diferentes categorías seleccionadas en las concentraciones e indicadores de O<sub>3</sub> en los sitios de estudio.

Adicionalmente, para el caso puntual de la ciudad de Manizales, lugar en el que se desarrolla la presente investigación, se propone realizar un análisis de sensibilidad en las tendencias de las concentraciones de  $O_3$  observadas, agrupando los datos por años y periodos de tiempo, con el objetivo de identificar la significancia en el uso de largos periodos de análisis en los datos y fomentar el monitoreo continuo de  $O_3$  en las ciudades colombianas.

La Figura 2.1 presenta una descripción general de la metodología propuesta. Es importante mencionar que parte de la metodología del presente capítulo, principalmente las configuraciones de recolección de datos, así como la selección espacial y temporal, serán replicadas en los siguientes capítulos.



**Figura 2.1.** Esquema metodológico resumido para la evaluación de  $O_3$  a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas. Fuente: elaboración propia

### 2.1.1. RECOLECCIÓN DE DATOS

La búsqueda de información se llevó a cabo de manera individual para cada sitio de estudio o estación de monitoreo; como primer criterio de selección de información se consultaron páginas de acceso gratuito, que pudieran contener información acerca de las concentraciones e indicadores de  $O_3$ . La Tabla 2.1 presenta algunos ejemplos de sitios web que se consultaron.

Entre los sitios web consultados, se destacó sobre los demás la plataforma de TOAR (<https://join.fz-juelich.de/access/>), una página derivada de las actividades del proyecto Internacional de Química Atmosférica Global (IGAC, por sus siglas en inglés), que con el apoyo de organizaciones como: Forschungszentrum Jülich, la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA), la Organización Meteorológica Mundial (MMO) y con el esfuerzo de casi 200 expertos de más de 35 países, desarrollaron el proyecto de “Informe de Evaluación del Ozono Troposférico (TOAR, por sus siglas en inglés): Métricas mundiales para el cambio climático, la salud humana y los cultivos” (<http://www.igacproject.org/activities/TOAR>) (IGAC, 2014).

**Tabla 2.1. Plataformas en línea consultadas que disponen información de O<sub>3</sub>**

Nombre	Enlace	Cobertura de información	Temporalidad de datos	Variables
Centro de Datos Ambientales de Caldas - CDIAC	<a href="http://cdiac.manizales.unal.edu.co/indicadores/public/index">http://cdiac.manizales.unal.edu.co/indicadores/public/index</a>	Caldas, Colombia (Regional)	Horaria y diaria	Concentraciones promedio diarias, diurnas y nocturnas de O <sub>3</sub>
Informe de Evaluación del Ozono Troposférico (TOAR, por sus siglas en inglés)	<a href="https://join.fz-juelich.de/access/">https://join.fz-juelich.de/access/</a>	Global	Horaria para consultas pequeñas de tiempo, diarias para datos históricos	Concentraciones promedio de O <sub>3</sub> e indicadores definidos en el proyecto
Sistema de Alerta Temprana del Valle de Aburrá (SIATA)	<a href="https://siata.gov.co/siat_a_nuevo/">https://siata.gov.co/siat_a_nuevo/</a>	Antioquia, Colombia (Regional)	Octohorario y horario	Concentraciones promedio de O <sub>3</sub>
Sub-Sistema de Información de Calidad del aire (SISAIRE)	<a href="http://sisaire.ideam.gov.co/ideam-sisaire-web/">http://sisaire.ideam.gov.co/ideam-sisaire-web/</a>	Colombia (Nacional)	Octohorario y horario	Concentraciones promedio de O <sub>3</sub>

El proyecto TOAR nació con el objetivo de evaluar por primera vez la distribución espacio – temporal de las tendencias de O<sub>3</sub> en todo el mundo y a su vez disponer a la comunidad científica internacional el libre acceso a los datos disponibles de concentraciones e indicadores de este contaminante. Esta plataforma permite descargar datos brutos de concentraciones e indicadores de O<sub>3</sub> troposférico a una resolución mínima horaria junto con los metadatos relacionados a cada estación como: Localización geográfica, tipo de estación, entre otros (TOAR, 2020). Como segundo criterio de selección, se buscaron series temporales para O<sub>3</sub> en diferentes ciudades latinoamericanas disponibles en TOAR, buscando datos recolectados de analizadores automáticos que cumplieran con los “*métodos equivalentes*” enumerados en el “*Título 40, parte 53 del Código de Reglamentos Federales (40 CFR parte 53)*” (U.S. EPA, 2017).

Como tercer criterio de selección, se clasificó cada estación en función de su altitud sobre el nivel del mar, tipo de estación (de acuerdo con los principales contaminantes del área de influencia: fondo, industrial y tráfico), clima, país, densidad poblacional estimada en 10 km a la redonda, entre otros factores socioeconómicos que permitieran ayudar en la comprensión y el entendimiento del fenómeno de la contaminación por O<sub>3</sub> en estas ciudades. Por último, se destaca que los indicadores evaluados solo requieren concentraciones de O<sub>3</sub> como variables de entrada en su cálculo, siendo entonces la calidad y la significancia de los datos disponibles, una limitación para la presente tesis de investigación.

## 2.2.2. SELECCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL

Para el caso de Colombia se partió de la base de datos nacional SISAIRES, con el objetivo de identificar estaciones que cumplieran con los tres criterios iniciales descritos en la sección 2.1.1 (accesibilidad de información, confiabilidad del método de medición y acceso a detalles de la estación principalmente geográficos). Para el 2017 el país contaba con un total de 67 estaciones de monitoreo activo distribuidas en 13 departamentos (IDEAM, 2018). Tras realizar la consulta de datos, se observó que varias de las estaciones correspondían a sistemas de monitoreo indicativos, los cuales habían operado por periodos de tres meses de acuerdo con el protocolo de monitoreo nacional, quedando como elegibles un total de 33 estaciones de 4 departamentos. Estas estaciones fueron sometidas a una segunda selección de acuerdo con la cantidad de información disponible, incluyéndose un criterio de “número posible de observaciones”, buscando como mínimo tres años (1095 días posibles de captura) de monitoreo continuo o semicontinuo.

El siguiente paso consistió en realizar descargas de datos de concentración y posibles indicadores de O<sub>3</sub>. Así pues, se identificó que las cualidades de la información disponible en la plataforma TOAR (<https://join.fz-juelich.de/access/>) eran adecuadas para cumplir con los objetivos de la presente investigación, permitiendo filtrar a 16 estaciones elegibles en 3 departamentos de Colombia. Seguidamente, se buscó información a partir del año 2000 hasta el 2020, buscando en las estaciones series temporales continuas y que su localización geográfica fuera representativa en su área de influencia; simultáneamente se identificaron configuraciones locales diferentes entre sí con el objetivo de nutrir los análisis basados en diferencias y similitudes entre las estaciones, omitiendo posibles aspectos relacionados con los receptores de contaminación, ver sección 2.1.3. Producto de esta revisión se obtuvo un total de 7 estaciones colombianas.”

Resalta el caso de la ciudad de Manizales, Caldas – Colombia. Manizales dispone de información de calidad del aire en una estación, gracias a la existencia del Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire (SVCA) de la ciudad. Los datos de calidad del aire se obtienen a través del trabajo interinstitucional entre el Grupo de Trabajo Académico de Ingeniería Hidráulica y Ambiental (GTAIHA) de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales y la autoridad ambiental departamental – CORPOCALDAS. Estos datos son actualizados periódicamente en la plataforma TOAR (UN & Corpocaldas, 2015).

Para los demás países, el procedimiento empleado fue similar al filtrado de las estaciones colombianas, en donde se buscó una representatividad de estaciones basadas en las configuraciones locales más allá de la representatividad por receptores de contaminación. De las 46 posibles estaciones disponibles en Latinoamérica asociadas a TOAR (5 de México, 26 de Brasil, 12 de Chile y 3 de otros países), se buscaron principalmente lugares que cumplieran con el “número posible de observaciones” de tres años de monitoreo preferiblemente continuo y para el periodo entre el 2000 y 2020, procurando cubrir diferentes ciudades y categorías por tipo de estación, característica de terreno y densidad poblacional.

Posteriormente se revisó, filtró y categorizó cada archivo descargado, obteniendo finalmente una base de datos con información sobre concentraciones e indicadores de O<sub>3</sub> a una resolución temporal diaria, en donde los datos fueron agregados cuando se cumplió con un mínimo de 16 horas de medición diarias, utilizando como criterio el uso del 60% de los datos posibles, periodo en el que se considera se obtendrán como mínimo dos medias móviles de 8 horas representativas, lo cual permitirá interpretar los resultados posteriores de indicadores como el MDA8.

La Tabla 2.2 presenta el resumen de las variables incluidas para la evaluación de las concentraciones de O<sub>3</sub>. Simultáneamente, se consultó y descargó el resumen de datos disponible para cada estación en la plataforma TOAR, de allí se extrajeron y adaptaron los patrones horarios de O<sub>3</sub> para el promedio de todos los datos disponibles en la base de datos y sus respectivas agregaciones por trimestres.

La Tabla 2.3 presenta un resumen de la información general de las estaciones seleccionadas durante la fase de recolección de información. Como resultado fueron seleccionadas un total de 19 estaciones con datos variados en el tiempo y una representatividad espacial para 10 ciudades: Bogotá, Coquimbo, Manizales, Medellín, México D.F., Santiago de Chile, San Lorenzo, Sao Paulo, Sorocaba y Talagante. Estas ciudades corresponden a cinco países: Brasil, Colombia, Chile, México y Paraguay. Finalmente, se destaca que, en general, la información disponible en el tiempo y espacio es limitada en las ciudades latinoamericanas y que cualquier análisis se encuentra sujeto a incertidumbre debido a estos factores.

**Tabla 2.2. Variables usadas en la evaluación de concentraciones de O<sub>3</sub>**

Indicador	Descripción	Unidades	Aplicación
Máximo horario diario	Corresponde al máximo valor horario del día.	ppb	Contaminación
Promedio diario	Corresponde al promedio comprendido entre las 00:00 a 11:59 horas.	ppb	Contaminación
Promedio diurno*	Corresponde al promedio comprendido entre las 8:00-19:59 horas.	ppb	Contaminación
Promedio Nocturno*	Corresponde al promedio comprendido entre las 20:00-06:59 horas.	ppb	Contaminación

\* Horario definido por TOAR en su base de datos (Schultz, Schoder, Lyapina, Cooper, & al, 2017)

**Tabla 2.3. Información general sobre las estaciones seleccionadas**

<b>País</b>	<b>Ciudad</b>	<b>Estación (ID)</b>	<b>Periodo de datos (aaaa-mm-dd)</b>	<b>N° de datos</b>
Brasil	Sao paulo	BR01	2000-01-01 hasta 2015-12-31	5174
		BR02	2000-01-01 hasta 2015-12-31	4814
		BR03	2000-01-01 hasta 2007-10-30	2164
	Sorocaba	BR04	2000-01-29 hasta 2015-12-31	5383
Chile	Santiago de chile	CH01	200-01-01 hasta 2018-12-31	6670
		CH02	200-01-01 hasta 2018-12-31	6806
	Talagante	CH03	200-01-01 hasta 2018-12-31	3154
	Coquimbo	CH04	200-01-01 hasta 2016-05-19	5057
Colombia	Manizales	CO01	2014-07-01 hasta 2020-12-31	1435
	Medellín	CO02	2012-10-02 hasta 2017-12-31	1807
		CO03	2012-12-16 hasta 2017-12-31	1758
	Bogotá.	CO04	2008-01-01 hasta 2020-06-30	3528
		CO05	2008-08-13 hasta 2020-06-30	3859
		CO06	2008-05-28 hasta 2020-06-30	3772
		CO07	200-12-28 hasta 2020-06-30	2921
México	México D.F.	ME01	2000-01-01 hasta 2013-12-31	4955
		ME02	2000-01-01 hasta 2014-12-31	5084
		ME03	2000-01-01 hasta 2014-12-27	5213
Paraguay	San Lorenzo	PA01	2000-01-01 hasta 2007-10-30	2164



### 2.1.3. ZONAS DE ESTUDIO – CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTACIONES

Las 19 estaciones seleccionadas fueron categorizadas en función de sus condiciones locales de acuerdo con características como: el tipo de estación, la altitud, la topografía, la cobertura del terreno, la densidad poblacional y las condiciones meteorológicas. La Figura 2.2 presenta la localización geográfica de las estaciones, asimismo la Tabla 2.4 y la Tabla 2.5 resumen las principales características de éstas.

Según MAVDT (2010), las estaciones de calidad del aire pueden ser clasificadas de acuerdo con características como: (1) El tipo de área: subcategorizado en áreas urbanas, áreas suburbanas y áreas rurales. (2) Emisiones dominantes: relacionadas principalmente con las fuentes emisoras en el área de influencia, clasificando las estaciones como estaciones de tráfico, estaciones industriales y estaciones de fondo, estas últimas caracterizadas por contar con bajas o nulas fuentes de emisión, así como poseer una contribución importante por el régimen de vientos (MAVDT, 2010).

Entre otros aspectos de interés de cada estación se deben considerar: la topografía, las configuraciones del terreno circundante, la altitud, las variables meteorológicas y la densidad poblacional (MAVDT, 2010). Se destaca el caso de la altitud, la cual guarda una estrecha relación con la temperatura y la humedad, a medida que asciende y según la época del año se puede observar un cambio significativo en los perfiles verticales de O<sub>3</sub> debido a los cambios de altura de la capa de mezcla, así como la interacción entre el O<sub>3</sub> troposférico y el O<sub>3</sub> estratosférico (Cuevas, J.M, & Redondas, 1996).

Para las estaciones seleccionadas la altitud varía entre los 133 m.s.n.m. en San Lorenzo – Paraguay hasta los 2651 m.s.n.m. en Bogotá – Colombia. De otra parte, se identificaron cuatro (4) ciudades (Bogotá, Ciudad de México, Sao Paulo y Santiago de Chile), que superan en promedio los 3 millones de habitantes en 10 km de influencia de la estación. Nótese que Colombia cuenta con el mayor número de estaciones con un total de siete (7), distribuidas en tres (3) ciudades, todas ellas con características locales independientes. Similarmente, se seleccionaron siete estaciones de tráfico, tres con influencia industrial (dos en Brasil con configuraciones diferentes) y cinco de fondo, entre ellas incluida la única estación de Paraguay.

Las ciudades de interés fueron caracterizadas climatológicamente mediante la consulta de la página en línea “*Weather Spark*”, la cual utiliza datos de reanálisis climatológico del modelo meteorológico mundial de MERRA-2 de la NASA, el cual reconstruye la historia del clima en temporalidad horaria y una resolución de 50 km (Cedar Lake Ventures Inc., 2021). La Tabla 2.5 presenta la columna relacionada. Se resalta el caso particular de las ciudades colombianas que presentan un régimen bimodal de lluvias, donde se observan dos (2) periodos de altas y bajas precipitaciones, comportamiento completamente diferente a los demás países analizados cuyas temporadas son unimodales.

Para el caso de la topografía de las ciudades, en un radio aproximado de 3 km se identificó que todas las ciudades colombianas presentan variaciones de altitud considerables con cambios de hasta 600 m de altura debido a la presencia de cadenas montañosas. Las demás ciudades latinoamericanas presentan variaciones moderadas o bajas con cambios entre los 32 m.s.n.m. en México D.F hasta los 332 m.s.n.m. en Talagante (Cedar Lake Ventures Inc., 2021).

De otra parte, la cobertura del suelo en las inmediaciones de las estaciones se relaciona directamente con el tipo de estación y la población aproximada en un radio de 10 km, siendo las estaciones de tráfico las de mayor construcción urbana y edificada, mientras que las estaciones de fondo se caracterizan por contar con cobertura mayoritariamente vegetal (TOAR, 2020).

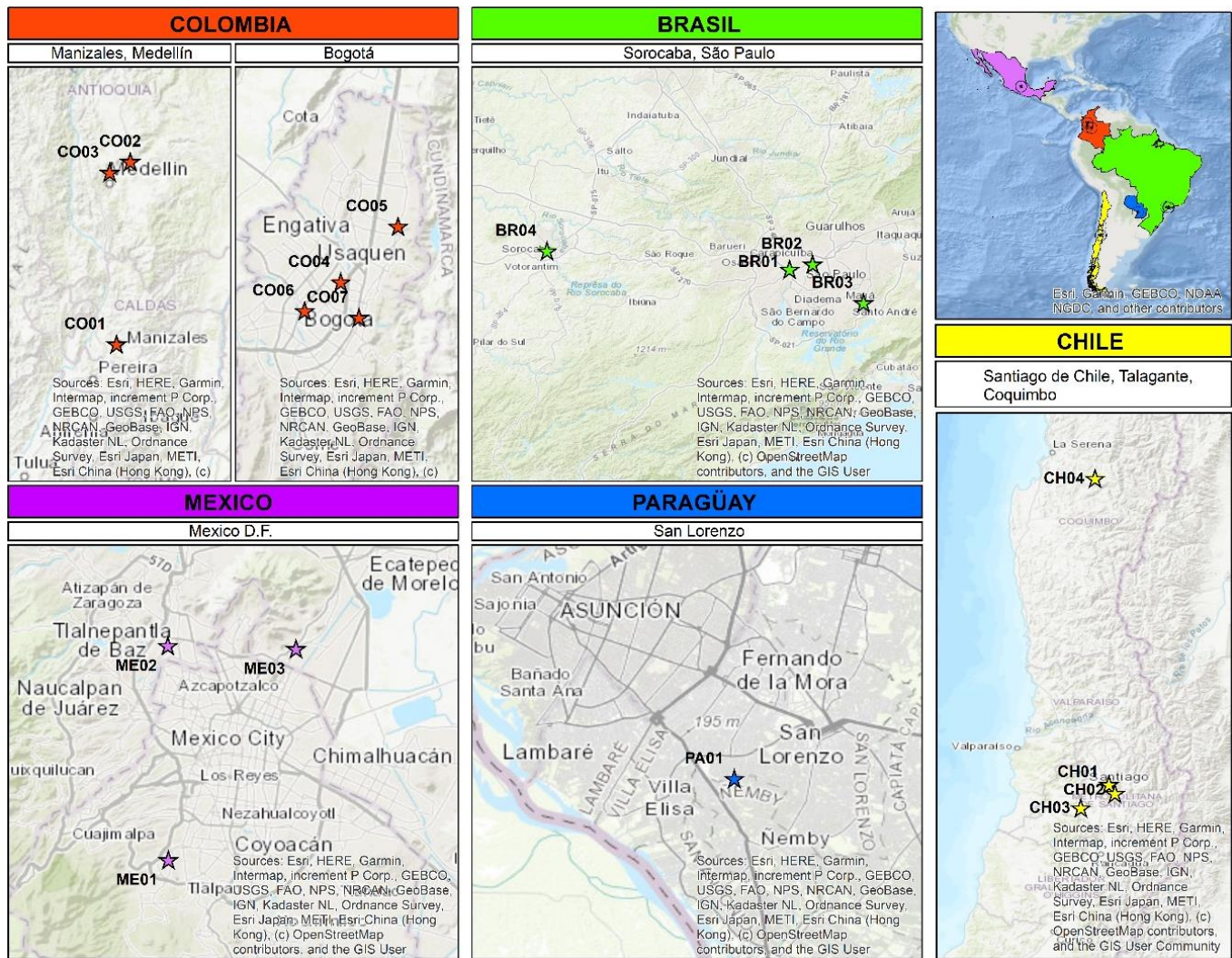


Figura 2.2. Ubicación geográfica de los sitios de estudio

Tabla 2.4. Principales características de las estaciones de O<sub>3</sub> seleccionadas en Latinoamérica

ID	Nombre de la estación	Latitud (°)	Longitud (°)	Altitud (m.s.n.m.)	Ciudad	País	Tipo de estación	Tipo de área – Topografía (cambio máximo de altitud en 3 km)
BR01	Pinheiros	-23.562	-46.702	731	Sao Paulo	Brasil	Tráfico	Urbano – Colinas (130)
BR02	Parque Pedro	-23.545	-46.628	734	Sao Paulo	Brasil	Tráfico	Urbano – Colinas (130)
BR03	Mauá	-23.669	-46.465	811	Sao Paulo	Brasil	Industrial	Urbano – Colinas (130)
BR04	Sorocaba	-23.502	-47.479	616	Sorocaba	Brasil	Industrial	Suburbano – Colinas (100)
CH01	Independencia	-33.420	-70.65	561	Santiago de Chile	Chile	Tráfico	Urbano – Valle (87)
CH02	La Florida	-33.517	-70.588	602	Santiago de Chile	Chile	Tráfico	Urbano – Valle (87)
CH03	Talagante	-33.670	-70.950	341	Talagante	Chile	Fondo	Suburbano – Colinas (337)
CH04	El Tololo	-30.172	-70.799	2220	Coquimbo	Chile	Fondo	Rural – Colinas (143)
CO01	Gobernación	5.068	-75.517	2123	Manizales	Colombia	Tráfico	Urbano – Montañoso (621)
CO02	Parque Las Aguas	6.409	-75.417	1333	Medellín	Colombia	Fondo	Suburbano – Montañoso (660)
CO03	Buenaventura	6.331	-75.569	1492	Medellín	Colombia	Tráfico	Urbano – Montañoso (660)
CO04	C.D.A.R.	4.658	-74.084	2554	Bogotá	Colombia	Fondo	Suburbano – Valle (646)
CO05	Usaquén	4.710	-74.030	2574	Bogotá	Colombia	Tráfico	Urbano – Valle – Montaña (646)
CO06	Puente Aranda	4.632	-74.117	2592	Bogotá	Colombia	Industrial	Urbano – Valle (646)
CO07	Min. Ambiente	4.626	-74.067	2651	Bogotá	Colombia	Tráfico	Urbano – Valle – Montaña (646)
ME01	Pedregal	19.325	-99.204	2326	México D.F.	México	Tráfico	Urbano – Valle (32)
ME02	Tlalnepantla	19.529	-99.204	2311	México D.F.	México	Tráfico	Urbano – Valle (32)
ME03	Xalostoc	19.526	-99.082	2160	México D.F.	México	Tráfico	Urbano – Valle (32)
PA01	San Lorenzo	-25.366	-57.550	133	San Lorenzo	Paraguay	Fondo	Rural – Colinas (89)

**Tabla 2.5. Características de terreno, clima y población de las estaciones de O<sub>3</sub> seleccionadas**

ID	Cobertura del suelo (Tomado y adaptado de (TOAR, 2020))	Condiciones climatológicas (Cedar Lake Ventures Inc., 2021)	Población aproximada (10 km)
BR01	Urbano y edificado: 71.3%, bosque de hoja ancha perenne: 12.9%, Sabanas leñosas: 7.7%, otros: 6.8%.	En Sao Paulo, la temporada templada se observa entre diciembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 28 °C. La temporada seca se presenta entre abril y octubre, con un mínimo en agosto. El mes de mayores precipitaciones es enero con promedios diarios de hasta 200 mm.	3 millones
BR02	Urbano y edificado: 73%, bosque de hoja ancha perenne: 14.5%, Sabanas leñosas: 8.1%, otros: 2.2%		
BR03	Urbano y edificado: 53.3%, bosque de hoja ancha perenne: 30.8%, humedales permanentes: 5.6%, otros: 9%		
BR04	Sabanas: 27.9%, tierras de cultivo/vegetación natural: 26.1%, urbano y edificado: 15%, bosques de hoja ancha: 11.3%. otros: 19.1%	En Sorocaba, la temporada templada se observa entre noviembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 29 °C. La temporada seca se presenta entre marzo y octubre, con un mínimo en agosto. El mes de mayores precipitaciones es enero con promedios diarios de hasta 200 mm.	687.357
CH01	Matorrales abiertos: 34.2 %, urbano y edificado: 31.2%, matorrales cerrados: 10.7%, tierras de cultivo: 9.2%, otros: 12.8%	En Santiago de Chile, la temporada calurosa se observa entre noviembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 30 °C. La temporada seca se presenta entre septiembre y mayo, con un mínimo en diciembre. El mes de mayores precipitaciones es junio con promedios diarios de hasta 60 mm.	4.7 millones
CH02	Urbano y edificado: 29.6%, tierras de arbustos abiertas: 28.6%. pastizales: 12.5%, tierras de arbustos cerradas: 11.5%, otros: 17%		
CH03	Pastizales: 29.3%, tierras de cultivo: 23.6%, tierras de labranza abiertas: 14.8%, sabanas: 9.9%, otros: 21%.	En Talagante, la temporada calurosa se observa entre noviembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 29 °C. La temporada seca se presenta entre septiembre y mayo. El mes de mayores precipitaciones es junio con promedios diarios de hasta 72 mm.	217.000
CH04	Matorrales abiertos: 97.2 %, urbano y edificado: 1.3%	En Coquimbo, la temporada templada se observa entre diciembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 20 °C. Por su parte la precipitación tiende a ser homogénea y seca con una frecuencia de precipitaciones por debajo del 6%.	NA*

\*NA: Población muy pequeña para ser estimada

ID	Principales características del terreno (Tomado y adaptado de (TOAR, 2020))	Tipo de clima (Cedar Lake Ventures Inc., 2021)	Población aproximada (10 km)
CO01	Urbano y edificado: 92.6%, otros: 7.4%	En Manizales, la temporada templada se observa entre julio y septiembre, con temperaturas diarias máximas de hasta 23 °C. Se presentan dos temporadas secas entre diciembre a febrero y junio a agosto. Los meses de mayores precipitaciones son abril y octubre con promedios diarios que superan los 200 mm.	434.000
CO02	Bosques mixtos: 38%, tierras de cultivo/vegetación natural: 18%, ríos: 15% urbano y edificado: 15%, otros: 14%	En Medellín, la temporada templada se observa entre mayo y agosto, con temperaturas diarias máximas de hasta 26 °C. Se presentan dos temporadas secas entre diciembre a febrero y junio a agosto. Los meses de mayores precipitaciones son mayo y octubre con promedios diarios que superan los 200 mm.	NA*
CO03	bosque de hoja ancha perenne: 38%, urbano y edificado: 35%, Matorrales abiertos: 22 %, otros: 5%		1.25 millones
CO04	Sabanas: 30%, Tierras de cultivo/vegetación natural: 21%, pastizales: 18%, urbano y edificado: 15%, otros: 16%	En Bogotá, la temporada templada se observa entre diciembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 19 °C. Se presentan dos temporadas secas entre diciembre a febrero y junio a septiembre. Los meses de mayores precipitaciones son abril y octubre con promedios diarios que superan los 150 mm.	6.1 millones
CO05	Urbano y edificado: 75%, bosque de hoja ancha perenne: 13%, otros: 12%		
CO06	Urbano y edificado: 93%, otros: 7%		
CO07	Urbano y edificado: 72%, bosque de hoja ancha perenne: 18%, otros: 12%		
ME01	Urbano y edificado: 45%, bosques mixtos: 18.5%, sabanas leñosas: 14.8%, tierras de cultivo: 10.1 %, otros: 9.9%	En México D.F., la temporada calurosa se observa entre marzo y junio, con temperaturas diarias máximas de hasta 26 °C. La temporada seca se presenta entre octubre y mayo. El mes de mayores precipitaciones es julio con promedios diarios de hasta 138 mm.	3 millones
ME02	Urbano y edificado: 50.8%, tierras de cultivo: 11.4%, tierras de cultivo/vegetación natural: 10%, otros: 27%		
ME03	Urbano y edificado: 52.6 %, tierras de cultivo: 19.3%, tierras de cultivo/vegetación natural: 12.3%; otros: 15.2%		
PA01	Sabanas: 34.2%, urbano y edificado: 23.4%, sabanas boscosas: 14.4%, otros: 26.6%	En San Lorenzo., la temporada calurosa se observa entre noviembre y marzo, con temperaturas diarias máximas de hasta 33 °C. La temporada seca se presenta entre mayo y septiembre. El mes de mayores precipitaciones es abril con promedios diarios de hasta 155 mm.	252.561

\*NA: Población muy pequeña para ser estimada

#### 2.1.4. ANÁLISIS GRÁFICO Y ESTADÍSTICO DE LOS REGISTROS DE CONCENTRACIÓN DE O<sub>3</sub>

Como consecuencia del interés de la sociedad en problemáticas de calidad del aire, se hace necesario entender los fenómenos de la contaminación mediante el análisis e interpretación de la información local y regional. Para estudiar las bases de datos de calidad del aire, se han desarrollado herramientas computacionales que permiten realizar análisis de patrones, tendencias y anomalías para explorar y comprender variaciones en los datos. Entre las principales herramientas informáticas para el manejo de información de calidad del aire se destacan algunos como R Project, MATLAB, Excel, Disper, entre otros. Estas herramientas permiten realizar visualizaciones útiles en calidad del aire como series de tiempo, diagramas de caja e histogramas (Cortés, González, Arias, Orozco, & Aristizabal, 2015).

Durante la última década, el programa “*R Project*” se ha destacado en el manejo de la información de calidad del aire, debido a que es un programa de código libre con paquetes y librerías como “*Openair*” que permiten realizar los análisis matemáticos de manera rápida y eficiente. Adicionalmente, permite desarrollar análisis matemáticos, estadísticos y probabilísticos como: correlaciones entre variables (coeficientes de correlación de Pearson o Spearman), pruebas no paramétricas como la inferencia bayesiana, la prueba de Mann-Kendall, regresiones lineales y múltiples, análisis de componentes principales, modelos estadísticos de predicción como redes neuronales, entre otros (Carslaw, 2015; Schultz, Schoder, Lyapina, Cooper, & al, 2017; Lefohn A. , y otros, 2018; Szulecka, Olenaicz, & Rzeszutek, 2017).

Por ejemplo, el análisis de correlación entre variables tiene como objetivo desarrollar un análisis exploratorio buscando las posibles relaciones existentes entre dos o más variables. En calidad del aire se pueden comparar contaminantes entre sí y contaminantes con variables meteorológicas, un ejemplo es el coeficiente de correlación de Spearman, una prueba no paramétrica que mide la magnitud y dirección de las relaciones entre dos variables continuas. Este coeficiente puede tener valores entre -1 indicando una correlación negativa a +1 indicando una correlación positiva (Schober, Boer, & Schwarte, 2018).

De otra parte, técnicas como el análisis de componentes principales (ACP) permiten reducir la dimensionalidad de grandes bases de datos, mejorando la interpretabilidad de las correlaciones y minimizando la pérdida de información (Jolliffe & Cadima, 2016). A través del ACP las nuevas variables corresponden a una combinación lineal de las variables originales, estas nuevas variables representarán una porción máxima de la variabilidad contenida en la base de datos y presentará la relación existente entre sí. Esto permitirá el reconocimiento de parámetros y mecanismos dominantes, así como el entendimiento en la identificación de fuentes de contaminación, patrones típicos y valores atípicos en las bases de datos (Binaku & Schmeling, 2017; Sharma, Mandal, Sharma, Shukla, & Singh, 2017; Wilks, 2019).

Similarmente, representaciones gráficas como los dendrogramas realizan la separación de los grupos de variables de manera secuencial, implementando un algoritmo de agrupamiento jerárquico y posteriormente realizando una agrupación basada en la similitud de los valores medios y la varianza de cada grupo. Esta herramienta permite la agrupación de variables por similitud y la identificación de las diferentes clases posibles agregadas, que representarán el comportamiento conjunto de los datos evaluados (Fajardo, 2020).

En este sentido, una vez obtenida la base de datos, se realizó un análisis estadístico para obtener el resumen de las variables: Se realizó inicialmente un análisis de estadística descriptiva estimando parámetros como el promedio, mediana, valor mínimo, valor máximo, percentiles y correlaciones entre variables disponibles. Adicionalmente, se realizó un análisis exploratorio, implementando gráficos de cajas y bigotes, series temporales, así como herramientas numéricas de ACP y agrupación como insumo para comprender los efectos de las condiciones locales en las concentraciones de O<sub>3</sub>.

#### 2.1.4. ANÁLISIS DE TENDENCIAS DE O<sub>3</sub>

Se llevó a cabo un análisis de tendencias de concentraciones de O<sub>3</sub> en el dominio espacio – temporal. Para el caso puntual de Manizales, se realizó además un análisis de sensibilidad en las tendencias, agrupando los datos por años y periodos de tiempo, con el objetivo de identificar la significancia del uso de largos periodos de análisis en los datos y resaltar la importancia en la continuidad en las mediciones de O<sub>3</sub> en las ciudades colombianas.

Los análisis de tendencia de calidad del aire consisten en hallar en el periodo de interés algún patrón en los datos (aumento, disminución o sin cambios perceptibles). Para realizar estos análisis, se utiliza una aproximación de hipótesis nula (sin tendencia), en donde se establece un límite de significancia denominado alfa ( $\alpha$ ). Seguidamente, se calculan los valores de significancia en la base de datos real, denominados “ $p$ ”. Una vez se evalúa la base de datos, si el valor  $p$  es menor o igual al valor  $\alpha$ , las observaciones reales no son consistentes con la hipótesis nula y por tanto ésta es rechazada (Lefohn A. , y otros, 2018).

Si la hipótesis nula no es rechazada, no necesariamente significa que la hipótesis es cierta y en algunas ocasiones esto puede inducir errores tipo I: “*falso positivo*” o tipo II: “*falso negativo*”. Para evitar estos errores, el valor de  $\alpha$  debe ser pequeño. Comúnmente en la literatura, se establece un límite de significancia del 5%, por lo tanto,  $\alpha = 0.05$  siendo rechazada la hipótesis si  $p \leq 0.05$  o aceptada si  $p > 0.05$ . Para fines prácticos los valores de significancia  $p$  pueden ser interpretados así:  $p (0 \text{ a } 0.05]$  = tendencia significativa;  $p (0.05 \text{ a } 0.1]$  = tendencia indicativa;  $p (0.1 \text{ a } 0.34]$  = tendencia débil;  $p (0.34 \text{ a } 1]$  = tendencia débil o no significativa (Lefohn A. , y otros, 2018).

Entre las técnicas más comunes para estimar la dirección y magnitud de las tendencias se encuentran la prueba de Mann-Kendall y el estimador de Theil-Sen. Ambas técnicas no requieren suposiciones en la distribución estadística del conjunto de datos ni eliminación de valores atípicos (Lefohn A. , y otros, 2018). La prueba no paramétrica de Mann-Kendall se utiliza para detectar la dirección de las tendencias significativas, buscando correlaciones monotónicas, pero no lineales entre el conjunto de datos. Esta prueba puede ser un valor positivo que denotan tendencia creciente, valores negativos

que indican una tendencia decreciente o un valor nulo. Sin embargo, es necesario calcular la probabilidad asociada con el tamaño de la muestra y la prueba para cuantificar la importancia de la tendencia (Kulkarni, Bortoli, & Silva, 2013). De otra parte, el estimador de Theil-Sen se utiliza para expresar la mediana de los cambios de todas las combinaciones disponibles de parejas de variables en diferentes momentos dentro del período de análisis. Por consiguiente, puede indicar la magnitud de la tendencia con un intervalo de confianza, normalmente del 95% (Boleti, Hueglin, & Takahama, 2019).

Además, el análisis de tendencias puede incluir subconjuntos de los datos por similitudes a través de la implementación de modelos estadísticos paramétricos que permiten explicar las suposiciones. Por ejemplo: La regresión lineal simple se utiliza comúnmente para analizar la media de la variable Y, en respuesta a los cambios en la variable X (Kulkarni, Bortoli, & Silva, 2013). De la misma manera, se han desarrollado extensiones matemáticas del modelo de regresión lineal clásico como el Modelo Lineal Generalizado (GLM). El GLM incluye relaciones polinomiales pero lineales entre las respuestas y las covariables. De manera similar, el Modelo Aditivo Generalizado (GAM) permite reducir las restricciones lineales de GLM e involucra funciones suaves no paramétricas; cada función suave desconocida se representa mediante una combinación lineal de funciones de base de las variables. Asimismo, el Modelo Mixto Aditivo Generalizado (GAMM) es una extensión de GAM y permite la incorporación de autocorrelaciones complejas, por lo que es flexible para el modelado de sitios múltiples (Chang, Petropavlosvskikh, Cooper, Schultz, & Wang, 2017; Lefohn A. , y otros, 2018)

La evaluación temporal y espacial de la contaminación atmosférica es una herramienta necesaria para analizar, comprender y generar políticas de gestión sostenibles del recurso natural con el objetivo de reducir y mejorar las problemáticas ambientales. Los datos con alta resolución espacial permiten caracterizar y predecir los mecanismos de contaminación atmosférica (Zhao, y otros, 2018). Estimar los cambios históricos y actuales en las observaciones de las concentraciones de O<sub>3</sub> permite establecer la mejor vía a seguir en el futuro, tomando acciones basadas en los principales factores que afectan la variabilidad del O<sub>3</sub>, como la aplicación de estrategias y tecnologías de mitigación para reducir las emisiones de precursores de O<sub>3</sub> por las actividades humanas. El análisis de tendencias también ayuda a estructurar y mejorar los modelos químicos mundiales y regionales que evalúan los escenarios futuros, asociados por ejemplo con el cambio en los patrones estacionales de variables meteorológicas (Tarasick, y otros, 2019; WMO, 2012; Lefohn A. , y otros, 2018).

En este sentido, se realizó un análisis de tendencias aplicando: (1) el método de Mann-Kendall para determinar la dirección de la tendencia, buscando correlaciones monotónicas, pero no lineales entre el conjunto de datos y (2) el estimador de Theil-Sen para determinar la magnitud de las tendencias, estimando los cambios medianos en los datos con un intervalo de confianza del 95%. Se destaca que ambas técnicas no requieren suposiciones con la distribución estadística de los datos y no es necesario eliminar los valores atípicos. La base de datos original y la base de datos con valores de pronóstico se analizaron independientemente.



## 2.2. RESULTADOS

### 2.2.1. SERIES TEMPORALES Y PROMEDIOS DE O<sub>3</sub>

La Figura 2.3 presenta la serie temporal de las concentraciones promedio anuales de O<sub>3</sub> para cada estación seleccionada en función del país; similarmente, con el objetivo de reducir la complejidad de análisis, la Figura 2.4 presenta la serie temporal de las concentraciones promedio anuales de O<sub>3</sub> para cada ciudad en función del país. De manera general, se puede observar el comportamiento histórico de cada estación y ciudad para cada país, identificándose la discontinuidad de los datos seleccionados, siendo Brasil, Chile y México los países con los históricos más largos, pero en su mayoría con datos que no superan el 2015. Para el caso de Colombia se cuentan con históricos en algunas estaciones desde mediados de 2008 hasta datos actualizados para 2020. Por último, Paraguay cuenta con los menores registros de mediciones con datos entre 2000 y 2007.

Al contrastar el promedio anual para las ciudades, se puede identificar que la mitad de las ciudades (Coquimbo, México D.F., Santiago, Sao Paulo y Sorocaba), cuentan con históricos superiores a los 10 años. Esta variabilidad en los periodos temporales refleja cómo en el presente estudio de investigación, la continuidad en la información se convierte en una de las principales incertidumbres de análisis, motivo por el cual se propone usar como aproximación el análisis agrupando las variables por ciudades y países en función de las características de las condiciones locales, así como en los patrones diarios, mensuales y horarios de los datos con el objetivo de hallar similitudes u oposiciones entre ellas.

Adicionalmente, estos resultados indican la necesidad de la continuidad del monitoreo de calidad del aire, específicamente de O<sub>3</sub>, en las ciudades latinoamericanas, surge la duda ¿Dónde están los datos actuales de algunas de las ciudades? o ¿Es acaso que las ciudades han dejado de monitorear?, ciertamente esto último no es cierto, ya que ciudades como Bogotá, Manizales, al igual que Santiago de Chile hacen parte de los países que demuestran investigaciones certificadas actuales en esta temática (Seguel, Gallardo, Fleming, & Landeros, 2020; Cifuentes, Gálvez, González, Orozco-Alzate, & Aristizábal, 2021). Sin embargo, ¿en dónde están los demás datos?, ya sea por desconocimiento o desinterés de la comunidad científica, esto demuestra que hace falta potenciar la cooperación internacional en este tipo de proyectos. El monitoreo, análisis y en especial acceso a la información de O<sub>3</sub> se articula cien por ciento en las metas establecidas en la segunda fase del proyecto “*Tropospheric Ozone Assessment Report, Phase II (TOAR-II, 2020-2024)*”, proyecto del cual el IGAC y sus líderes han planteado objetivos relacionados con la maximización del uso de las bases de datos recolectadas, la actualización e inclusión de más sitios de monitoreo a nivel mundial, así como la inclusión de científicos de la comunidad de ciencias atmosféricas (IGAC Project, 2020). Finalmente, es importante mencionar que la presente tesis de investigación pretende generar un aporte al *TOAR-II*, proyecto del cual ya se ha hecho partícipe activamente en algunas de las reuniones y eventos relacionados durante el pasado 2021, mientras se obtenían algunos de los resultados aquí presentes.

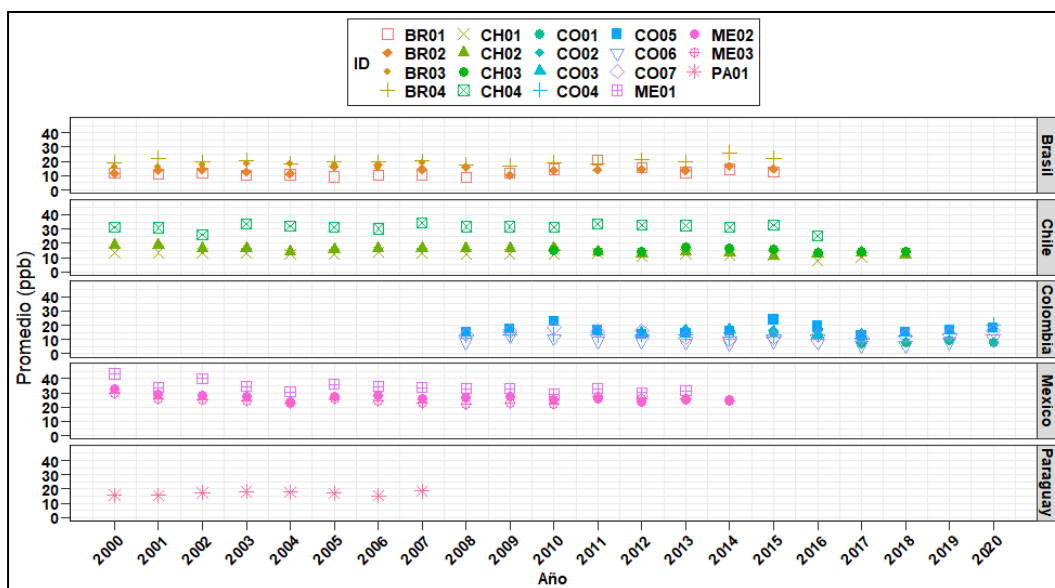


Figura 2.3. Promedio anual de O<sub>3</sub> para cada estación en función del país

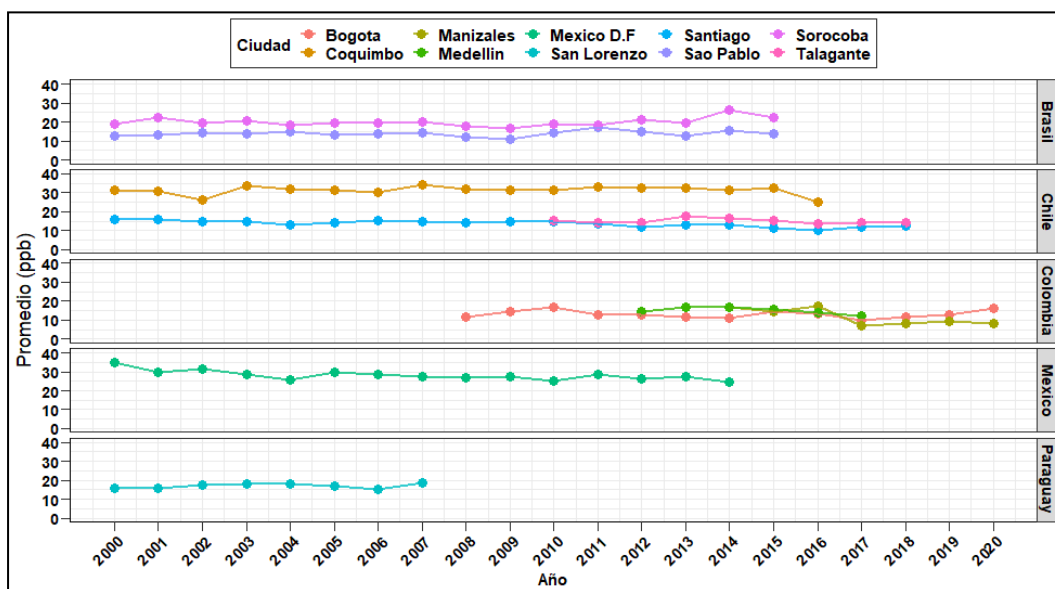


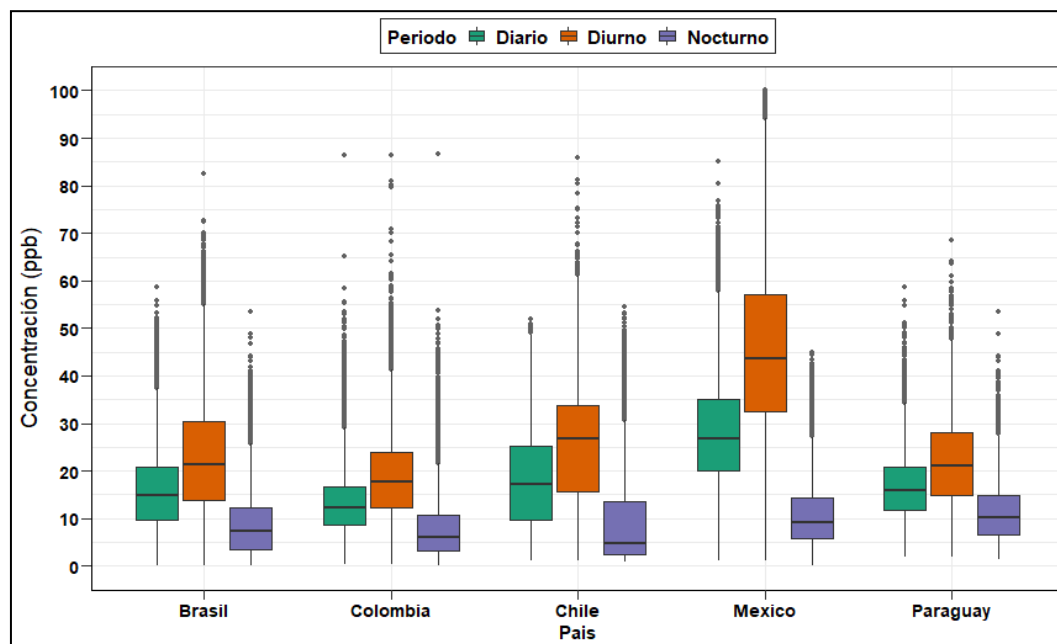
Figura 2.4. Promedio anual de O<sub>3</sub> para cada ciudad en función del país

De manera complementaria, la Tabla 2.6 presenta el resumen estadístico de cada país para las diferentes agregaciones temporales diarias de O<sub>3</sub>. En la Figura 2.5 se presenta el diagrama de cajas para las concentraciones analizadas por país. Para el caso de los promedios diarios, se identifica que México presentó los valores más altos con un promedio de 28.35 ppb y un máximo de 85.08 ppb; seguido por Chile con un promedio de 17.99 ppb, Paraguay con 17.11 ppb, Brasil con 15.77 ppb y Colombia con 13.3 ppb; este último con un máximo similar al observado en México. No obstante, estos valores máximos se relacionan con datos atípicos que se encuentran alejados del percentil 95 de los datos. En cuanto a la dispersión de concentraciones promedio diario se observa una homogeneidad para los datos en todos los países, siendo Colombia el país que cuenta con la menor dispersión de todos, con el 50% de los datos entre 8.55 y 16.78 ppb.

Para el caso de los promedios diurnos (periodo comprendido entre las 8 am y las 7 pm), se identifica el mismo patrón de comportamiento observado para el promedio diario de concentraciones, siendo los valores diurnos de todos los países superiores aproximadamente en un 40% al promedio diario, ya que el ciclo diurno típico de  $O_3$  en ambientes urbanos se caracteriza por tener una forma tipo campana, debido al efecto de la radiación solar, en donde los procesos fotoquímicos presentan su máxima actividad al mediodía y los niveles de concentración de  $O_3$  dependerán de la emisión de precursores y la relación  $COV/NO_x$  en la atmósfera, los cuales presentan un patrón caracterizado por registrar altos niveles en las horas de alto tráfico vehicular, generalmente al inicio y final de la jornada laboral, aproximadamente 8:00 am y 6:00 pm (WHO, 2008; Mills, y otros, 2018; Yan, Lin, Pozzer, Kong, & Lelieveld, 2019; Fabian & Dameris, 2014).

En contraposición, los promedios nocturnos para todos los países (periodo comprendido entre las 8 pm y las 7 am) son inferiores en aproximadamente un 60% con respecto al promedio del día, siendo en esta ocasión Chile el país con la mayor distribución intercuartílica, datos influenciados principalmente por la estación de fondo de Coquimbo. Los promedios nocturnos en áreas urbanas son más bajos debido a que durante las primeras horas del día las concentraciones de  $NO_2$  incrementan a medida que el  $O_3$  disminuye, producto de la reacción de titulación con altos niveles de  $NO$  (provenientes de las emisiones del sector transporte). Durante la noche, el  $O_3$  remanente continúa su conversión a  $NO_2$ , el cual es posteriormente convertido en ácido nítrico junto con el  $NO$  remanente (Fabian & Dameris, 2014; Crutzen & Brauch, 2016).

Finalmente, es importante resaltar que la contaminación atmosférica en la tropósfera depende de factores como los patrones de emisión, la densidad poblacional, la economía, la topografía y las condiciones meteorológicas, variables que serán estudiadas con mayor detalle en las subsecciones siguientes.



**Figura 2.5. Diagrama de cajas para las concentraciones promedio de  $O_3$  en los diferentes periodos del día por país**

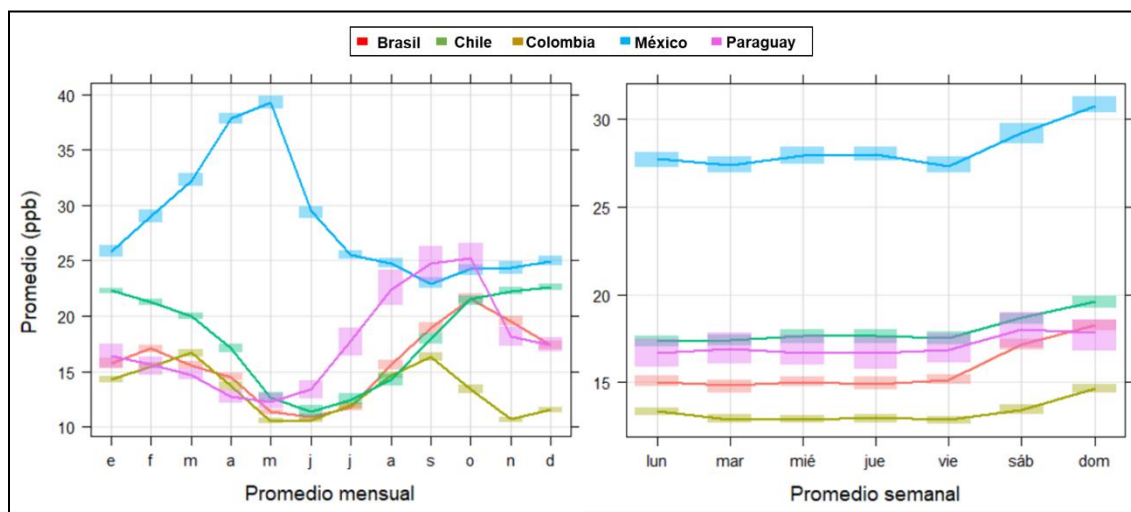
**Tabla 2.6. Estadístico descriptivo para las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en los diferentes periodos del día por países**

Estadístico*	Promedio diario (ppb)	Promedio Diurno [8:00 -19:59 h] (ppb)	Promedio Nocturno [20:00 -06:59 h] (ppb)	Estadístico*	Promedio diario (ppb)	Promedio Diurno [8:00 -19:59 h] (ppb)	Promedio Nocturno [20:00 -06:59 h] (ppb)
<b>Brasil</b>				<b>P95</b>	25.32	33.53	20.95
<b>Min</b>	0.04	0.04	0.04	<b>Max</b>	86.45	86.28	86.62
<b>P5</b>	4.37	5.44	0.32	<b>N</b>	19110	18961	18457
<b>P25</b>	9.64	13.89	3.23	<b>n</b>	7 Estaciones incluidas en el promedio		
<b>X</b>	<b>15.77</b>	22.68	8.44	<b>Obs.</b>	4 de tráfico, 1 de industria, 2 de fondo. Alturas entre 1333 y 2651 m.s.n.m.		
<b>SD</b>	8.21	11.82	6.70	<b>México</b>			
<b>P50</b>	14.74	21.32	7.14	<b>Min</b>	1.08	1	1
<b>P75</b>	20.74	30.33	12.19	<b>P5</b>	12.25	19.00	2.50
<b>P95</b>	30.70	43.84	21.17	<b>P25</b>	20.00	32.75	5.67
<b>Max</b>	58.59	82.58	53.48	<b>X</b>	<b>28.35</b>	46.24	10.70
<b>N</b>	17535	17344	17212	<b>SD</b>	11.52	19.02	6.70
<b>n</b>	4 Estaciones incluidas en el promedio			<b>P50</b>	26.71	43.67	9.25
<b>Obs.</b>	2 de tráfico, 2 de industria. Alturas entre 616 y 811 m.s.n.m.			<b>P75</b>	35.13	57.67	14.25
<b>Chile</b>				<b>P95</b>	49.96	81.83	23.92
<b>Min</b>	1	1	0.95	<b>Max</b>	<b>85.08</b>	136.17	45.00
<b>P5</b>	2.92	3.83	1.02	<b>N</b>	15252	14829	14598
<b>P25</b>	9.71	15.62	2.29	<b>n</b>	3 Estaciones incluidas en el promedio		
<b>X</b>	<b>17.99</b>	25.22	10.80	<b>Obs.</b>	3 de tráfico. Alturas entre 2160 y 2326 m.s.n.m.		
<b>SD</b>	10.26	12.46	12.30	<b>Paraguay</b>			
<b>P50</b>	17.29	26.89	4.75	<b>Min</b>	1.77	1.92	1.31
<b>P75</b>	25.26	33.87	13.62	<b>P5</b>	5.98	6.74	3.37
<b>P95</b>	35.80	44.58	36.07	<b>P25</b>	11.70	14.90	6.62
<b>Max</b>	51.80	85.84	54.45	<b>X</b>	<b>17.11</b>	22.32	11.94
<b>N</b>	21687	21609	21618	<b>SD</b>	8.16	10.53	7.56
<b>n</b>	4 Estaciones incluidas en el promedio			<b>P50</b>	15.91	21.20	10.21
<b>Obs.</b>	2 de tráfico, 2 de fondo. Alturas entre 341 y 2220 m.s.n.m.			<b>P75</b>	20.71	28.03	14.95
<b>Colombia</b>				<b>P95</b>	33.38	42.23	27.82
<b>Min</b>	0.27	0.31	0.27	<b>Max</b>	58.59	68.61	53.48
<b>P5</b>	4.63	6.83	1.22	<b>N</b>	2164	2149	2044
<b>P25</b>	<b>8.55</b>	12.36	3.25	<b>n</b>	1 Estación incluida en el promedio		
<b>X</b>	<b>13.30</b>	18.68	7.90	<b>Obs.</b>	Estación tipo fondo, Altura 133 m.s.n.m.		
<b>SD</b>	6.62	8.52	6.54	* <i>Min: Mínimo; P5: Percentil 5; P25: Percentil 25; X: Promedio; SD: Desviación estándar; P50: Mediana; P75: Percentil 75; P95: Percentil 95; Max: Máximo; N: N° de datos; n: N° de subgrupos; Obs: Observaciones</i>			
<b>P50</b>	<b>12.37</b>	17.70	6.04				
<b>P75</b>	16.78	23.92	10.58				

### 2.3.2. PATRONES MENSUALES, DIARIOS Y HORARIOS DE O<sub>3</sub> POR PAÍSES

La Figura 2.6 presenta el comportamiento promedio mensual y por día de la semana de las concentraciones de O<sub>3</sub> para registros promedio diarios de cada país evaluado. En general, se observa que los patrones mensuales en los países situados hacia el hemisferio sur (Brasil, Chile y Paraguay) presentan los valores de O<sub>3</sub> más bajos hacia el final del otoño, entre junio y julio. En contraste, para países situados hacia el hemisferio norte (México) se presentó el máximo de concentraciones a mediados de la primavera entre abril y mayo. Finalmente, para países ecuatoriales (Colombia) caracterizados por un régimen de precipitaciones bimodales, se observaron valores máximos de O<sub>3</sub> durante dos periodos, alrededor de marzo y septiembre.

Al observar los patrones por día de la semana de todos los países, se identificó un incremento aproximado del 12% durante el fin de semana en comparación con los días laborales, fenómeno con una máxima diferencia los domingos. Este comportamiento generalizado de aumento de concentraciones de O<sub>3</sub> puede ser atribuido a la acumulación de precursores de O<sub>3</sub> generados, lo cual genera como consecuencia el desplazamiento del equilibrio químico dado por la “*reacción de titulación de O<sub>3</sub>*” en la atmósfera, generando mayores concentraciones de O<sub>3</sub> debido al consumo y la reacción de fotólisis de NO<sub>2</sub>, procesos cíclicos de fotólisis potenciados además por la presencia de radicales OH en la atmósfera (Crutzen & Brauch, 2016; Fabian & Dameris, 2014). Consecuentemente, los resultados indican un fenómeno de acumulación de precursores debido a la alta actividad de las fuentes durante los días laborales, emisiones dominadas principalmente por dióxidos de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), que tienen un tiempo de vida promedio de 24 horas en la atmósfera y transporte limitado. Se destaca que este efecto acumulativo fue más evidente para el caso de México D.F., cuyo incremento aproximado fue del 18%, valor relacionado a la categoría del tipo de estaciones incluidas en el promedio, siendo todas ellas de tráfico.



La barra sombreada indica la variación sobre el promedio con una confianza del 95%

Ciudades incluidas en el promedio: Brasil (Sao Paulo, Sorocaba); Chile (Coquimbo Santiago de Chile, Talagante); Colombia (Bogotá, Manizales, Medellín); México (México D.F.); Paraguay (San Lorenzo)

**Figura 2.6. Comportamiento promedio mensual y por día de la semana de las concentraciones de O<sub>3</sub> por países.**

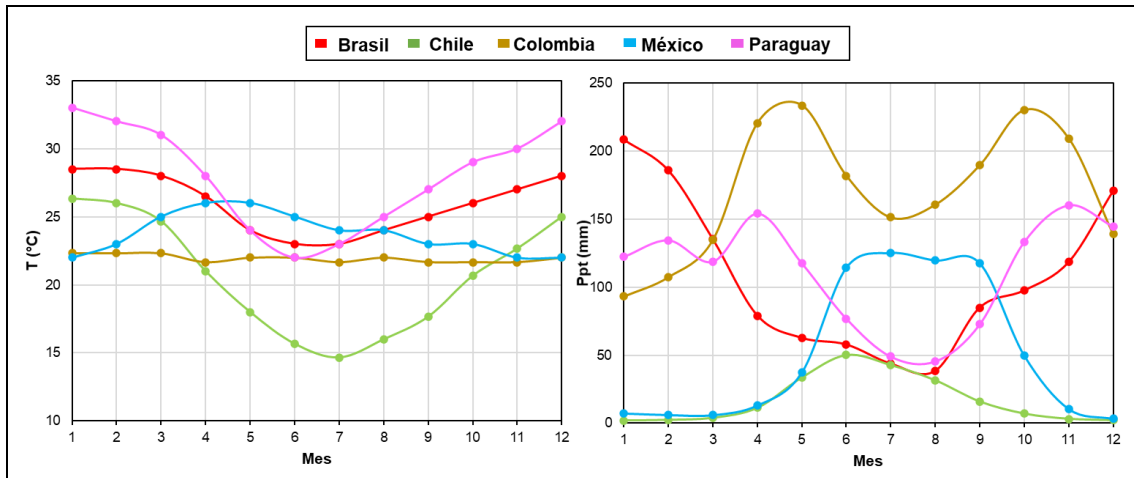
Adicionalmente, el clima juega un papel crucial en la contaminación a escalas regional y global, afectando de manera directa los procesos de transporte, formación, acumulación, y dispersión de los contaminantes (Franceschi, Cobo, & Figueredo, 2018). La Figura 2.7 presenta el comportamiento de la temperatura máxima mensual y la precipitación acumulada mensual para el promedio de las ciudades incluidas en los análisis de cada país (Cedar Lake Ventures Inc., 2021). Debido a la dificultad en la recolección de información meteorológica en las regiones, se tomó como referencia estas dos variables con el objetivo de ejemplificar e identificar: (1) El efecto de la temperatura en los máximos de concentración de  $O_3$  como un proporcional de radiación solar y (2) El efecto de la precipitación para identificar o descartar fenómenos de lavado atmosférico de  $O_3$ .

Se puede observar que las temperaturas máximas mensuales observadas en los países situados hacia el hemisferio sur (Brasil, Chile y Paraguay), presentan una relación directa entre los mínimos de concentración y los periodos más fríos aproximadamente entre junio y julio. Al observar el comportamiento de las precipitaciones, parece existir una influencia local, siendo el caso de Chile caracterizado por registrar el mínimo de concentraciones junto con el máximo de precipitaciones, mientras Brasil y Paraguay registraron los máximos de concentraciones durante el inicio de los periodos de lluvia de octubre, aproximadamente para finales de la temporada de invierno.

Para países situados hacia el hemisferio norte (México) se presentó el máximo de concentraciones simultáneamente con el máximo de temperaturas, mientras que los mínimos de concentración se presentaron en los periodos más fríos y de mayores precipitaciones entre junio y septiembre. Para países ecuatoriales como Colombia, no se evidenció un cambio significativo en la variación de las temperaturas mensuales como sí ocurrió en los máximos mensuales de concentraciones, no obstante, al comparar con los registros de precipitación, se evidencia que los máximos de concentración de  $O_3$  concuerdan con los inicios de los periodos de lluvias de marzo y septiembre, los cuales una vez se acrecientan (mayo y noviembre), marcan la reducción en las concentraciones observadas a los mínimos mensuales. Este comportamiento de aumento en los niveles de concentración de  $O_3$  durante los periodos fríos (invierno) se relacionan probablemente con el efecto de la eliminación por lavado atmosférico de precursores, principalmente  $NO_x$ , alterando el equilibrio químico del ambiente e induciendo a una mayor generación de  $O_3$ , aun cuando se espera en los periodos cálidos (verano) un mayor potencial de formación de  $O_3$  (Lefohn, y otros, 2017).

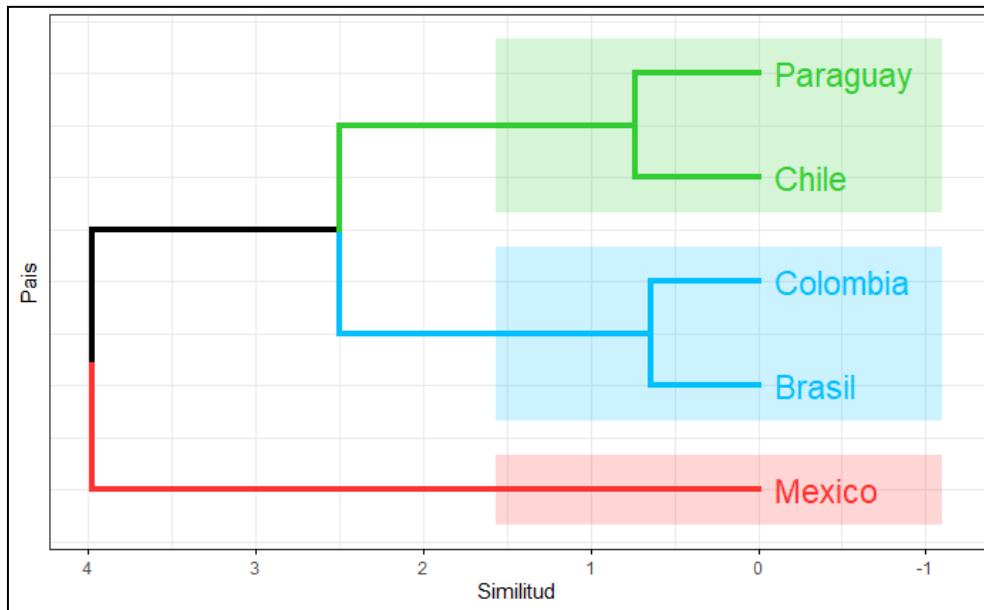
Se destaca que algunos escenarios de contaminación han sido relacionados con la altura de la capa límite planetaria que, bajo ciertas condiciones meteorológicas, como bajas velocidades de viento y alta radiación solar, puede reducir drásticamente la habilidad de dispersión de la atmósfera, un fenómeno que puede ser recurrente en ciudades con topografía compleja, las cuales poseen cambios altitudinales drásticos en pequeños espacios como lo es el caso de Medellín – Colombia. Adicionalmente, en las ciudades tropicales la meteorología puede ser un factor clave en la contaminación, ya que existen registros más altos de radiación solar, lo cual puede afectar la variabilidad diurna de las concentraciones de  $O_3$  (Franceschi, Cobo, & Figueredo, 2018).

Por último, la Figura 2.8 presenta el dendrograma de similitud en función de los países, donde de manera jerárquica se generaron 3 grupos según países de análisis. México fue el país con mayores diferencias entre países, debido a sus patrones caracterizados por máximos de concentración de O<sub>3</sub> entre marzo y abril debido a su localización septentrional. De otra parte, los subgrupos Chile y Paraguay fueron agrupados quizás debido a su localización meridional y presentar máximos de concentración entre septiembre y octubre, mientras que Brasil y Colombia fueron agrupados probablemente debido a los niveles más bajos de O<sub>3</sub> observados, con rangos para el 50% de los datos de estos países entre 9 y 20 ppb.



Ciudades incluidas en el promedio: Brasil (Sao Paulo, Sorocaba); Chile (Coquimbo Santiago de Chile, Talagante); Colombia (Bogotá, Manizales, Medellín); México (México D.F.); Paraguay (San Lorenzo). Tomado y adaptado de (Cedar Lake Ventures Inc., 2021)

**Figura 2.7. Comportamiento promedio mensual de la temperatura máxima y la precipitación acumulada para cada país en las ciudades evaluadas**



**Figura 2.8. Dendrograma jerárquico para las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en los diferentes periodos del día en función del país**

La barra sombreada indica la variación sobre el promedio con una confianza del 95%

Figura 2.10 presenta el comportamiento promedio horario de  $O_3$  para cada estación, en función de 5 agregaciones temporales: Todo el año, Diciembre – Febrero, Marzo – Mayo, Junio – Agosto y Septiembre – Noviembre. Estas graficas fueron extraídas y adaptadas de la plataforma TOAR (<https://join.fz-juelich.de/access/db/>) en la opción “*Data summary*”, la cual permite visualizar el resumen histórico de todos los datos presentes en la base de datos del proyecto para cada variable y estación.

Se identifica que, en todas las estaciones, a excepción de CH04 (Coquimbo, Chile), se presenta el patrón típico diurno, con un máximo de actividad fotoquímica hacia el mediodía. El caso de la estación CH04 es el más atípico de todos, ya que en esta estación de fondo no se evidencia ningún patrón de comportamiento característico de las reacciones fotoquímicas para ninguna época del año, motivo por el cual se concluye que, debido a su baja densidad poblacional y ausencia de fuentes primarias de emisión, las concentraciones observadas en esta estación son el resultado de un transporte regional de  $O_3$  en la parte norte de Chile.

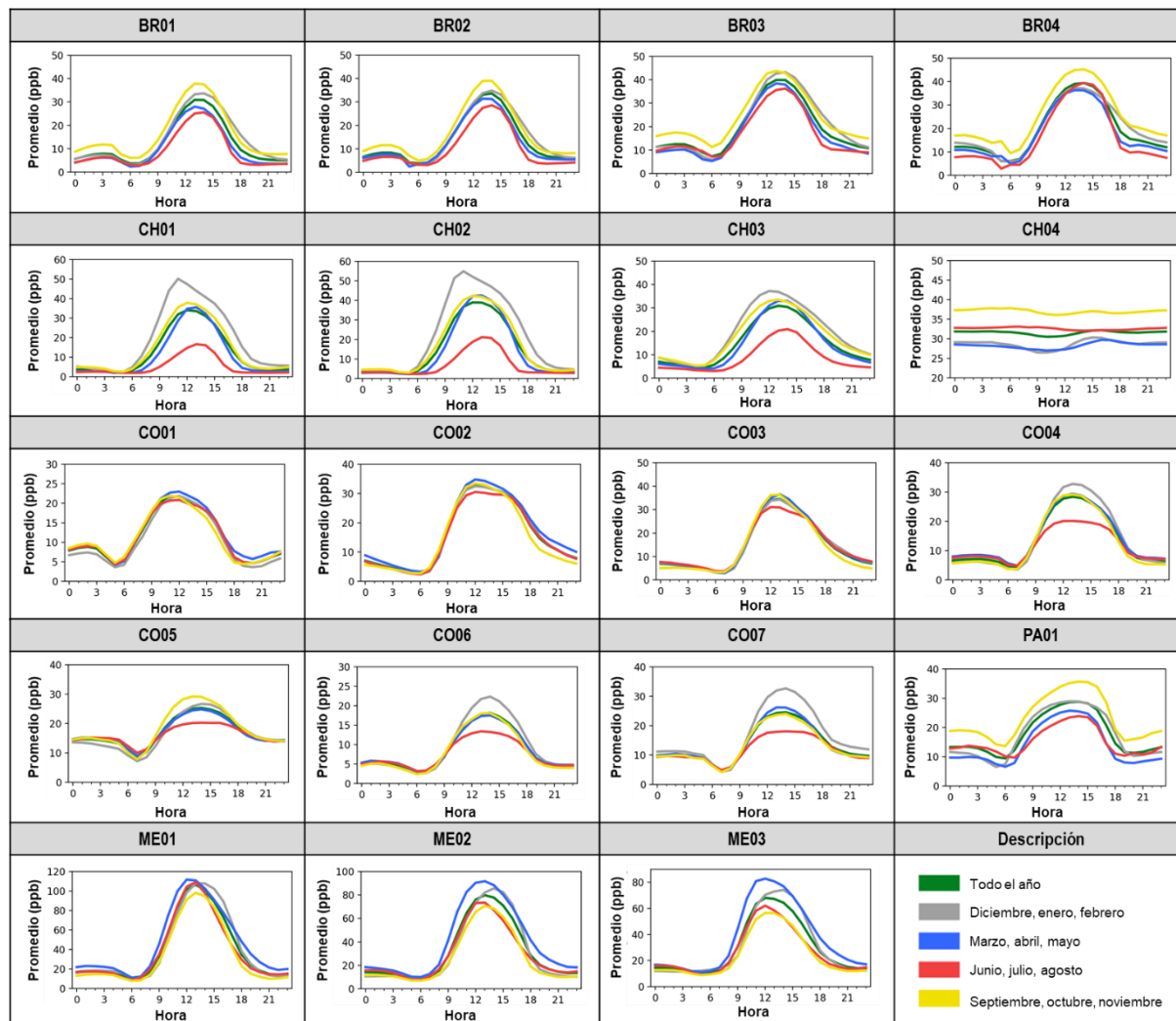
De otra parte, se observa un leve pico de concentración en horas de la madrugada (entre las 2 y 5 am) en las estaciones de Sao Paulo (BR01, BR02, BR03), algunas estaciones de Colombia (CO01, CO05 y CO07), al igual que en Paraguay (PA01); fenómeno probablemente relacionado a las configuraciones de dispersión de estas estaciones, todas ellas caracterizadas por contar con topografía montañosa (para Colombia) y con colinas (Brasil y Paraguay), condiciones que pueden generar un patrón de vientos estables (fenómeno Valle – Montaña) pero con direcciones opuestas entre el día y la noche. Sumado a ello las condiciones de consumo de  $O_3$  en estas estaciones, pueden estar relacionadas con la cobertura del terreno, ya que estas estaciones cuentan con coberturas no mixtas. Para las estaciones de Brasil (BR01, BR02, BR03) y Colombia (CO01, CO05 y CO07) por ejemplo, hay predominancia de terrenos altamente urbanizados con porcentajes por encima del 70% y poca cobertura vegetal, propiciando ambientes dominados por la presencia de COV's, en donde por cada molécula añadida de COV's – BCOV's existirá un posible incremento en las concentraciones de  $O_3$  y una reducción de las concentraciones de  $NO_x$  debido a la reacción de titulación.

Por su parte, Paraguay (PA01) cuenta con un terreno en su mayoría vegetal y muy poco urbanizado (alrededor del 23.4%), favoreciendo ambientes limitados por  $NO_x$ , en donde la formación de  $O_3$  será más sensible a cualquier cambio de emisiones  $NO_x$ , como por ejemplo un leve aumento en la actividad vehicular entre las 9 pm y 5 am. (National Research Council, 1991). Para las estaciones que no presentaron picos de concentración en la madrugada, se identificó que la mayoría de ellas cuentan con características de terreno planas (valle), así como una cobertura de suelo combinada entre terreno urbano construido y vegetal, por lo que se podría concluir que durante la madrugada se generó el consumo del remanente de  $O_3$  que fue generado durante el día y para registrar máximos durante este periodo se requiere de un transporte a meso escala de  $O_3$  desde otras regiones, de tal forma que se desplace el equilibrio químico impidiendo el consumo total del  $O_3$  remanente.

Por último, para la agregación trimestral propuesta por TOAR se observa que en general todas las estaciones de Colombia no presentan cambios significativos entre trimestres. En contraposición, los demás países presentaron los mayores promedios de  $O_3$  durante los periodos más calurosos así: En México durante el trimestre marzo – mayo, periodo con temperaturas diarias máximas de hasta 26



°C. En Brasil y Paraguay durante el trimestre septiembre – noviembre, periodo con temperaturas diarias máximas que superan los 28°C. Finalmente, Chile durante el trimestre diciembre – febrero, periodo con temperaturas diarias máximas de hasta 30 °C (Cedar Lake Ventures Inc., 2021).



**Figura 2.9. Comportamiento horario de las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> para cada estación analizada en diferentes agregaciones temporales del año**  
Tomado y adaptado de: (TOAR, 2020)

### 2.3.3. ANÁLISIS EN FUNCIÓN DEL TIPO DE ESTACIÓN

La Tabla 2.7 presenta el resumen estadístico según la asignación de categoría de estación para las diferentes agregaciones temporales diarias de las concentraciones de O<sub>3</sub>. Para el caso del promedio diario, se observa que en general las estaciones de fondo presentaron un promedio más alto con un valor de 20.31 ppb, seguidas por las estaciones de tráfico con 18.36 ppb e industria con 15.63 ppb. Al observar los promedios diurnos, se identifica una relación cercana al 40% superior en el promedio con respecto al promedio diario, indicando la influencia de la actividad solar durante el mediodía. Para el caso del promedio máximo horario observado, las estaciones de tráfico (51.71 ppb) presentan valores superiores hasta en un 53% comparado con las de fondo e industria (34.03 y 33.65 ppb). Este fenómeno está probablemente relacionado con la disponibilidad de precursores de O<sub>3</sub> en este tipo de estaciones debido a la actividad antrópica.

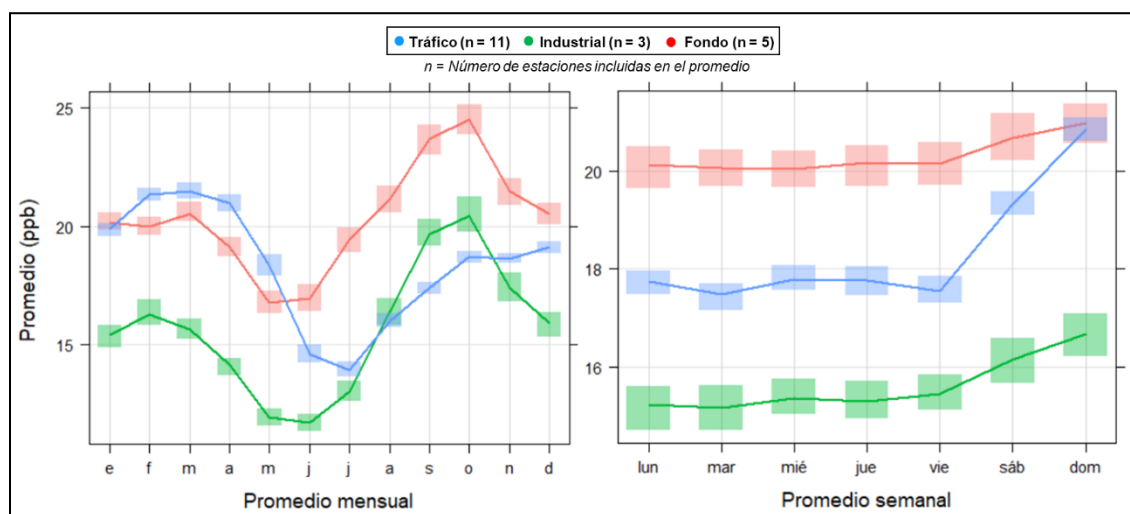
Para el caso del promedio nocturno, se observa que las estaciones de fondo presentaron el mayor promedio con un valor de 15.59 ppb, un valor superior hasta en un 55% comparado con el promedio nocturno en las estaciones de tráfico e industria (7.68 y 9.08 ppb). Debido a la ausencia de fuentes de emisión en las estaciones de fondo, éstas por lo general no presentan una actividad tan marcada de titulación de O<sub>3</sub>. Esto hace que, al evaluar los promedios se tengan valores más altos en comparación con zonas donde se tiene precursores importantes de NO<sub>x</sub>. Este fenómeno se relaciona con la formación de O<sub>3</sub> característica en las zonas rurales, los cuales generalmente están limitadas por la presencia de NO<sub>x</sub> y fenómenos de transporte a meso-escala; debido a que en ambientes con altas concentraciones de COV's – BCOV's y bajas concentraciones de NO<sub>x</sub>, la formación de O<sub>3</sub> será más sensible a los cambios en las emisiones de NO<sub>x</sub>. A medida que la relación COV's/NO<sub>x</sub> disminuye, la reactividad de los COV's – BCOV's aumenta, induciendo la generación de O<sub>3</sub> (Díaz, 2019; Mills, y otros, 2018; Yan, Lin, Pozzer, Kong, & Lelieveld, 2019).

En contraposición, las áreas urbanas comúnmente se encuentran bajo un régimen limitado por la presencia de COV's – BCOV's, debido a los patrones de emisión y actividad de los procesos de combustión del sector transporte y la respiración fotosintética. En ambientes con altas concentraciones de NO<sub>x</sub> y bajas concentraciones de COV's – BCOV's, la formación de O<sub>3</sub> será proporcional a los cambios de COV's – BCOV's, en donde por cada molécula añadida de COV's – BCOV's existirá un posible incremento en las concentraciones de O<sub>3</sub> y una reducción de las concentraciones de NO<sub>x</sub> debido a la reacción de titulación (National Research Council, 1991; Mills, y otros, 2018).

Cabe destacar que los estadísticos presentados, son estimados a partir de la combinación de las bases de datos de todas las estaciones que comparten este tipo de categoría, por lo que se pueden ocultar ciertos comportamientos debido a la agrupación de estos, siendo el caso de las estaciones de tráfico el promedio de 11 estaciones distribuidas en todos los países, para el caso de la categoría industria el promedio de 3 estaciones distribuidas en 2 países (Brasil y Colombia) y por último para la categoría fondo el promedio de 5 estaciones distribuidas en 3 países (Chile, Colombia y Paraguay).

De manera complementaria, la Figura 2.10 presenta el comportamiento promedio mensual y por día de la semana para cada categoría de estación. Para el caso de los patrones mensuales no se identifica con claridad el efecto estacional o meteorológico que sí pudo ser identificado en la sección 2.3.2, debido a que esta agrupación solo se realizó en función de la variable categórica de “tipo de estación” y no se consideran características geográficas ni topográficas de las estaciones.

Al observar los patrones por día de la semana, similarmente al comportamiento observado en función de los países, se identificó un incremento durante el fin de semana en comparación con los días laborales, fenómeno con una máxima diferencia los domingos. Adicionalmente, este fenómeno se potencia en las estaciones de tráfico, cuyo incremento alcanzó el 40% para el domingo y 20% para el sábado. Por su parte, en las estaciones tipo industria el aumento fue alrededor del 18%, mientras que en las estaciones de fondo el aumento fue aproximadamente del 12%. Este comportamiento puede ser atribuido a los patrones de emisión y actividad de las zonas urbanas, las cuales suelen presentar acumulación de precursores de  $O_3$  debido a su alta actividad, principalmente emisiones de precursores provenientes de la quema de combustibles de fuentes vehiculares durante los días laborales, generando como consecuencia el desplazamiento del equilibrio químico de la atmósfera hacia una mayor generación de  $O_3$ , fenómeno que no suele evidenciarse en estaciones de industria y fondo (Yan, Lin, Pozzer, Kong, & Lelieveld, 2019; Mills, y otros, 2018).



*La barra sombreada indica la variación sobre el promedio con una confianza del 95%*

**Figura 2.10. Comportamiento promedio mensual y por día de la semana de las concentraciones de  $O_3$  en función del tipo de estación**

**Tabla 2.7. Estadístico descriptivo para las concentraciones de O<sub>3</sub> por tipo de estación**

Estadístico*	Promedio diario (ppb)	Promedio Diurno [8:00 - 19:59 h] (ppb)	Promedio Nocturno [20:00 - 06:59 h] (ppb)	Máximo horario diario (ppb)
<b>Tráfico</b>				
<b>Min</b>	0.04	0.04	0.04	0.51
<b>P5</b>	3.89	5.31	1.00	12.23
<b>P25</b>	10.24	14.95	3.00	26.00
<b>X</b>	<b>18.36</b>	28.90	<b>7.68</b>	<b>51.71</b>
<b>SD</b>	11.17	18.61	6.41	34.59
<b>P50</b>	16.51	25.40	5.92	43.21
<b>P75</b>	24.04	39.00	10.54	68.81
<b>P95</b>	40.33	65.25	20.58	121
<b>Max</b>	86.45	136.17	86.62	284
<b>N</b>	48720	48011	47435	48184
<b>n</b>	11 Estaciones incluidas en el promedio			
<b>Obs</b>	Alturas entre 561 en Chile y 2651 en Colombia m.s.n.m.			
Espacio en blanco				

Estadístico*	Promedio diario (ppb)	Promedio Diurno [8:00 - 19:59 h] (ppb)	Promedio Nocturno [20:00 - 06:59 h] (ppb)	Máximo horario diario (ppb)
<b>Industria</b>				
<b>Min</b>	0.47	0.80	0.40	2.10
<b>P5</b>	4.39	6.32	1.16	10.50
<b>P25</b>	8.83	12.47	3.43	19.82
<b>X</b>	<b>15.63</b>	21.82	<b>9.08</b>	<b>33.65</b>
<b>SD</b>	8.57	11.63	7.02	17.55
<b>P50</b>	14.37	20.28	7.43	30.58
<b>P75</b>	20.90	29.32	13.16	45.37
<b>P95</b>	31.45	43.10	22.52	65.76
<b>Max</b>	58.59	69.92	53.48	144.26
<b>N</b>	11319	11247	11076	11233
<b>n</b>	3 Estaciones incluidas en el promedio			
<b>Obs</b>	Alturas entre 616 en Chile y 2592 en Colombia m.s.n.m.			
<b>Fondo</b>				
<b>Min</b>	1.04	1.08	0.18	2.00
<b>P5</b>	6.50	9.74	1.53	16.60
<b>P25</b>	12.44	18.67	4.83	27.00
<b>X</b>	<b>20.31</b>	25.17	<b>15.59</b>	<b>34.03</b>
<b>SD</b>	9.95	9.19	12.76	11.57
<b>P50</b>	18.36	25.63	10.19	33.34
<b>P75</b>	28.56	31.52	28.25	39.80
<b>P95</b>	37.53	39.40	37.65	53.86
<b>Max</b>	58.59	75.11	54.45	109.49
<b>N</b>	15710	15634	15418	15613
<b>n</b>	5 Estaciones incluidas en el promedio			
<b>Obs</b>	Alturas entre 133 en Paraguay y 2554 en Colombia m.s.n.m.			

\* Min: Mínimo; P5: Percentil 5; P25: Percentil 25; X: Promedio; SD: Desviación estándar; P50: Mediana; P75: Percentil 75; P95: Percentil 95; Max: Máximo; N: N° de datos; n: N° de subgrupos; Obs: Observaciones

### 2.3.4. ANALISIS EN FUNCIÓN DE LA ALTITUD

La Figura 2.11 presenta el valor de las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> para cada estación en función de su altitud y tipo de estación. Se observa que la estación de fondo CH04 ubicada en Coquimbo presentó el registro más alto en su categoría (fondo), mientras que la estación ME01 de México D.F fue la mayor en su categoría (tráfico). Para las estaciones brasileñas se observan mayores concentraciones en las estaciones industriales BR04 y BR03 respectivamente. Se destaca que la estación BR04 está ubicada en Sorocaba, indicando probablemente un efecto significativo debido al tipo de estación más allá de la densidad poblacional, la cual es más alta en Sao Paulo.

De otra parte, llama la atención el caso de la estación industrial CO06 ubicada en Bogotá, la cual representó la menor de las concentraciones promedio observadas, hecho probablemente relacionado a fenómenos de transporte por acción del viento, ya que esta estación presenta una ubicación espacial hacia el occidente de la ciudad y Bogotá cuenta con cambios altitudinales de hasta 646 m.s.n.m., debido a los cerros orientales, lo cual puede generar un patrón de vientos valle – montaña en el sentido Occidente – Oriente.

No se evidencia un efecto significativo en las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> con respecto a la altitud. Por el contrario, las estaciones parecen estar agrupadas por ciudades, presentándose la mayor parte de los datos entre 12 a 17 ppb en ciudades como Bogotá, Manizales, Medellín, San Lorenzo, Santiago de Chile y Sao Paulo. De otra parte, México D.F y Coquimbo presentaron los mayores registros con valores promedio superiores a los 24 ppb. Al realizar una agrupación jerárquica de los datos en función de las ciudades (ver Figura 2.12) México D.F. y Coquimbo son las ciudades con las menores similitudes en comparación a las demás, pero a su vez presentan diferencias entre sí, debido probablemente al tipo de estaciones que poseen.

Para las ciudades restantes se identifican 3 subgrupos, siendo el grupo de mayores similitudes las ciudades de San Lorenzo – Sorocaba, seguidas por Manizales, todas ellas ciudades con densidades poblacionales similares, con un valor promedio alrededor de los 400 mil habitantes en 10 km a la redonda. Para el caso del último subgrupo se incluyen dos subcategorías adicionales: la primera con una leve similitud respecto al grupo anterior agrupando a Medellín – Talagante, ciudades con una densidad poblacional entre 217 mil y 1 millón de personas, compartiendo características del terreno como un mayor aporte de áreas de cobertura vegetal en su área de influencia. Finalmente, la segunda subcategoría que agrupa a Sao Paulo – Santiago de Chile – Bogotá, todas ellas ciudades que presentan alta densidad poblacional con un estimado superior a los 3 millones de personas en 10 km a la redonda de la estación y que comparten característica de terreno como áreas de urbanización y edificación con valores alrededor del 70%.

De manera complementaria, la Figura 2.13 presenta el valor máximo observado para cada estación en función de la altitud y el tipo de estación. Con esta representación se puede observar que México registra los valores máximos más altos, probablemente debido a la influencia de las estaciones de tráfico y la alta densidad poblacional de México D.F. Para las demás estaciones de tráfico no se evidencia un efecto significativo de la altitud en el máximo observado, siendo probablemente más significativo el efecto de las condiciones locales.

Asimismo, se puede identificar cómo las estaciones de fondo, independientemente de la altitud de los máximos, se encuentran en un rango entre 32 (PA01) y 36 (CO02) ppb. Para el caso de las estaciones tipo industria se observa una reducción en los máximos obtenidos a medida que aumenta la altitud, siendo la estación CO06 la de menor concentración de todas con un valor promedio máximo horario obtenido alrededor de 21 ppb. Como posible explicación de este fenómeno, se relaciona la interacción entre el O<sub>3</sub> y la humedad relativa, siendo estas inversamente proporcionales entre sí. Estos resultados concuerdan con los observados por *Carbajal et al. (2012)*, que compararon los resultados de tres estaciones argentinas: La Quica (3442 m.s.n.m.), Pilar (338 m.s.n.m.) y San Julián (58 m.s.n.m.) e identificaron el efecto de la humedad relativa en las concentraciones de O<sub>3</sub>. Resultados corroborados para estaciones colombianas por *Cifuentes et al. (2021)* mediante un ACP que arrojó valores de los componentes principales de 0.36 para la humedad relativa y 0.44 para O<sub>3</sub> indicando la fuerte relación entre ellos.

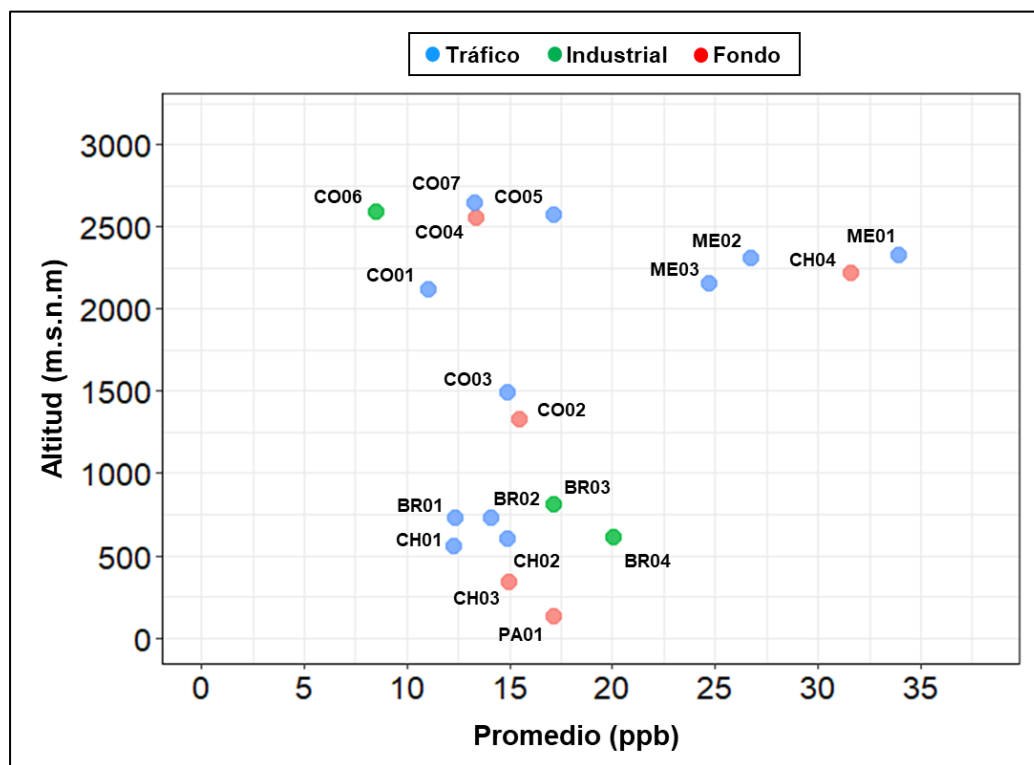


Figura 2.11. Promedio total para las concentraciones promedio diarias de O<sub>3</sub> de acuerdo con la altitud y el tipo de estación

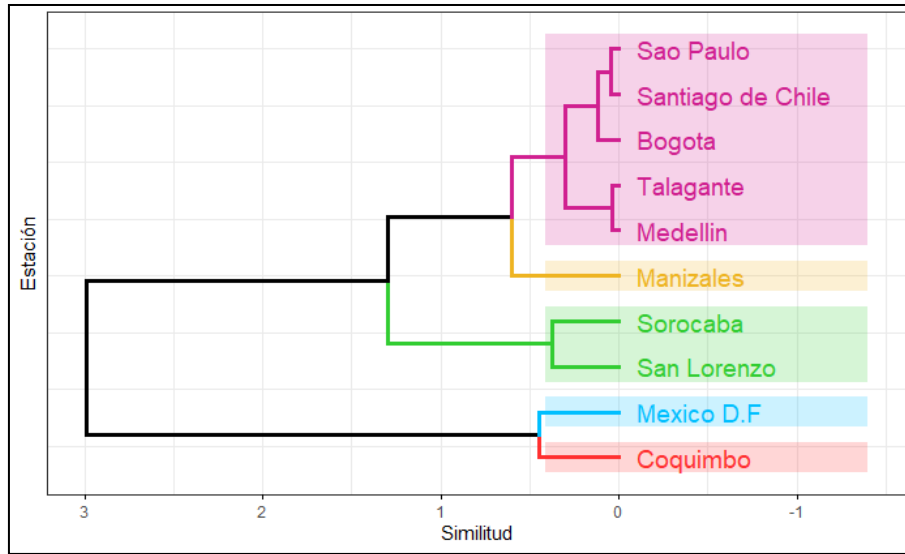


Figura 2.12. Dendrograma jerárquico para las concentraciones promedio diarias de O<sub>3</sub> en función de la ciudad

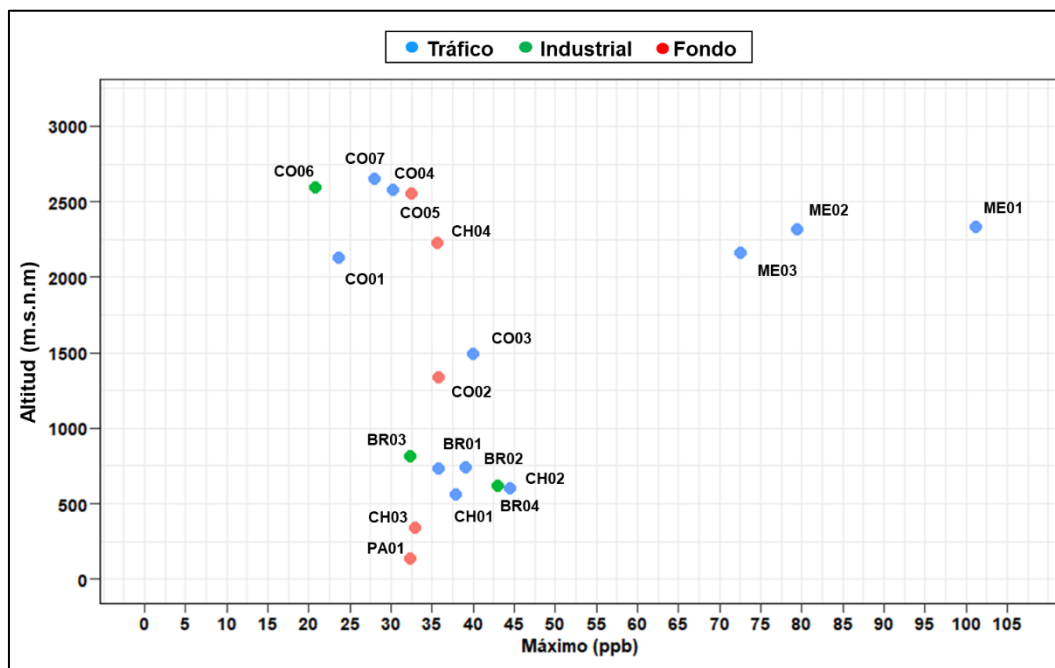


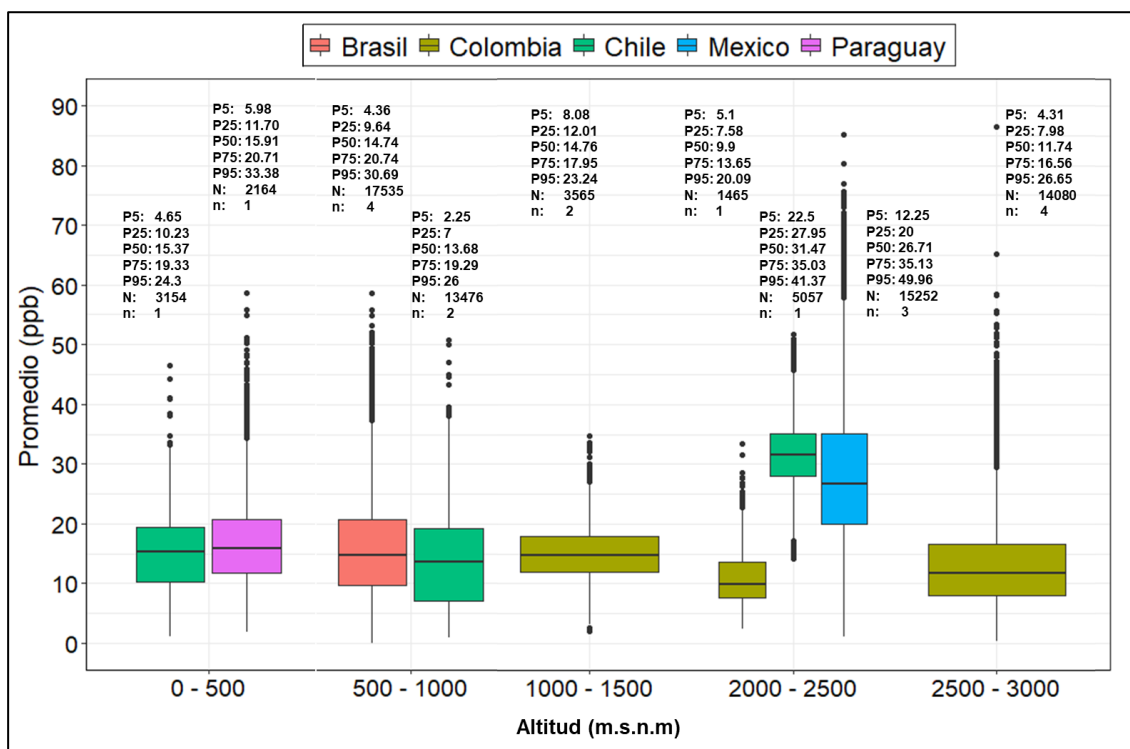
Figura 2.13. Máximo horario total para las concentraciones de O<sub>3</sub> de acuerdo con la altitud y el tipo de estación

La Figura 2.14 presenta el diagrama de cajas para las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en función de los países y la altitud cada 500 m.s.n.m. Se observa que, en general, cada rango de altitud seleccionado presenta una distribución homogénea independientemente del tipo de estación característica e incluida en el estimado. El valor más alto se observó entre 2000 y 2500 m.s.n.m. en México D.F. – México, en estaciones de tráfico y Coquimbo – Chile, en la estación de fondo; mientras que los valores más bajos y la distribución más acotada se observaron en el rango de 2000 a 2500 m.s.n.m. en Manizales – Colombia.

Adicionalmente, la Figura 2.15 presenta el diagrama de barras agrupadas para las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> de cada país en función del rango de altitudes seleccionadas. Se observa que, para el caso de los países de Brasil, México y Paraguay, no se puede generar ninguna comparación de acuerdo con el aporte de las altitudes ya que todas las estaciones de cada país se encuentran dentro del mismo rango. Esto a su vez indica la homogeneidad en la distribución de estas estaciones dentro de su propio país.

Por su parte, Chile y Colombia presentan tres rangos de altitud diferentes en cada país; así pues en Colombia se observa una homogeneidad en el aporte promedio de cada ciudad (Bogotá, Manizales, Medellín) indicando que, independientemente de la altitud, las concentraciones promedio se encuentran dentro de los mismos niveles de contaminación y que más allá de la altitud, puede existir un aporte de las configuraciones locales como la densidad poblacional, la cobertura del suelo (ver Figura 2.11 y Figura 2.12), entre otros factores socioeconómicos que se relacionan con la actividad de las fuentes de emisión de precursores de O<sub>3</sub>.

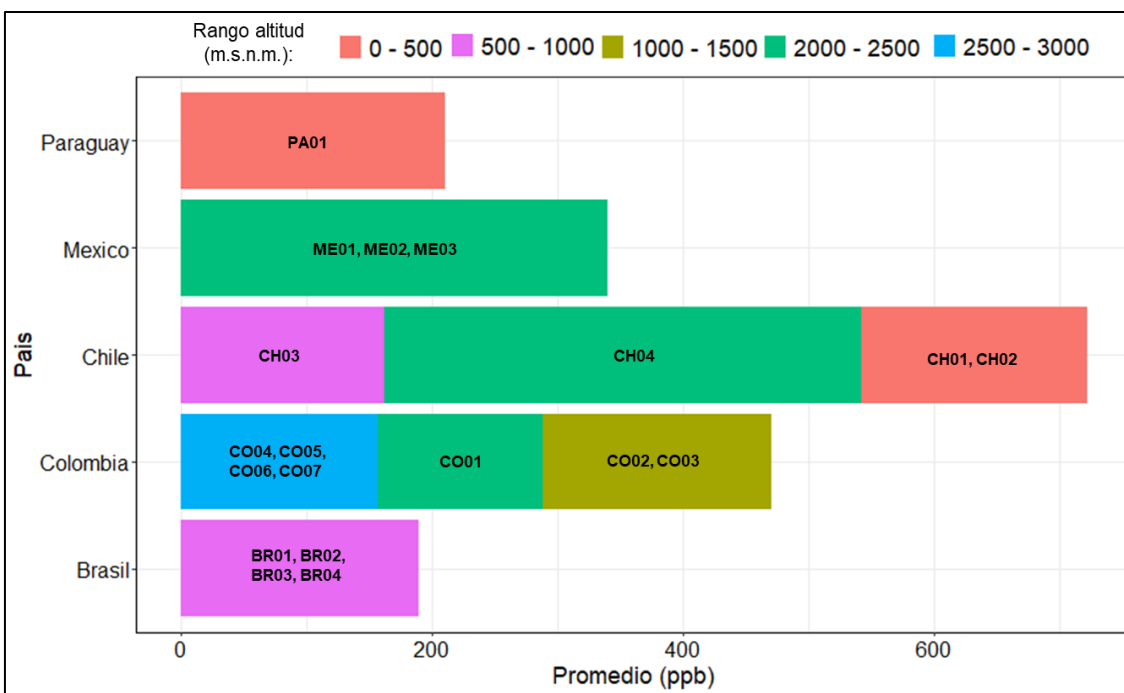
Por último, en Chile se observa una marcada diferencia entre el aporte de cada ciudad involucrada (Coquimbo, Talagante, Santiago de Chile), siendo Coquimbo (CH04) la estación con los niveles más altos de concentración; así como en los rangos de altitud (2000 a 2500 m.s.n.m.), presentando similitud al rango de altitud observado en México, el país con los niveles de contaminación más altos observados.



Donde: P5: Percentil 5; P25: Percentil 25; P50: Mediana; P75: Percentil 75; P95: Percentil 95; N: número de datos y n: número de estaciones.

**Figura 2.14. Diagrama de cajas por países para concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en función de la altitud (cada 500 m)**





**Figura 2.15. Diagrama de barras agrupadas: Aporte al promedio de O<sub>3</sub> para cada país en función de la altitud (cada 500 m)**

### 2.3.5 ANÁLISIS DE TENDENCIAS

La Tabla 2.8 y la Figura 2.16 presentan los resultados de las tendencias, el estimador de Theil-Sen y la prueba de Mann-Kendall en todas las estaciones evaluadas en la presente investigación. De la prueba de Mann-Kendall, se puede observar que el 58 % (11) de las estaciones presentó una tendencia decreciente en las concentraciones promedio de O<sub>3</sub>, siendo Colombia el país con el mayor número de estaciones con un total de seis (6), seguida por Chile y México con tres (3) estaciones cada una. De éstas la menor de las magnitudes se obtuvo en CO01 (Manizales, Colombia) con un valor de -0.427. El 42% (7) restante de las estaciones presentó una tendencia creciente en las concentraciones promedio de O<sub>3</sub>, en donde se destaca el caso de Brasil cuyas pruebas indicaron un aumento de las concentraciones en las tendencias de todas las estaciones evaluadas, siendo BR01 (Sao Paulo, Brasil) la mayor de las magnitudes con un valor de 0.127.

De acuerdo con *Lefohn et al. (2017)* la variada distribución entre aumentos y disminución de tendencias puede ser explicada según tres principales efectos: (1) cambios locales y regionales en la emisión de precursores antropogénicos. (2) cambios en la contribución de O<sub>3</sub> por transporte a meso-escala. (3) cambios ocasionados por las emisiones naturales de precursores y la meteorología impulsada por el clima (*Lefohn, y otros, 2017*). Otros autores incluyen posibles cambios en el régimen químico de las regiones debido a los nuevos métodos de control de emisiones y el intercambio con el O<sub>3</sub> estratosférico (*Kim, y otros, 2021*). Estos factores pueden influir de manera independiente o en conjunto, por lo que la comprensión de estos fenómenos suma incertidumbre a los resultados y se requiere un análisis a profundidad de las condiciones a micro y macro escala de los sitios de estudio en el tiempo.

Tal es el efecto multivariado en la distribución espacial de los datos de  $O_3$  que, durante el último siglo, las concentraciones de  $O_3$  en la mayor parte de las estaciones de Norteamérica y Europa han presentado una disminución en la tendencia; por el contrario, la mayoría de las estaciones de Asia oriental han mostrado una tendencia creciente. Todas las tendencias fueron posiblemente influenciadas sustancialmente con los cambios principalmente de las emisiones de  $NO_x$  en la micro localización de las estaciones. Por ejemplo a inicios del siglo, algunas estaciones registraron aumentos de concentraciones de  $O_3$  en Norteamérica durante un periodo de reducción de  $NO_x$ , aun cuando el contexto regional indicaba una tendencia decreciente de las concentraciones de  $O_3$ ; caso similar al Reino Unido en donde las bajas concentraciones de  $O_3$  aumentaron en la zona urbanizada cuando se redujeron las emisiones de precursores debido al cambio en las dinámicas químicas locales (Chang, Petropavlosvskikh, Cooper, Schultz, & Wang, 2017; Lefohn, y otros, 2017; Kim, y otros, 2021).

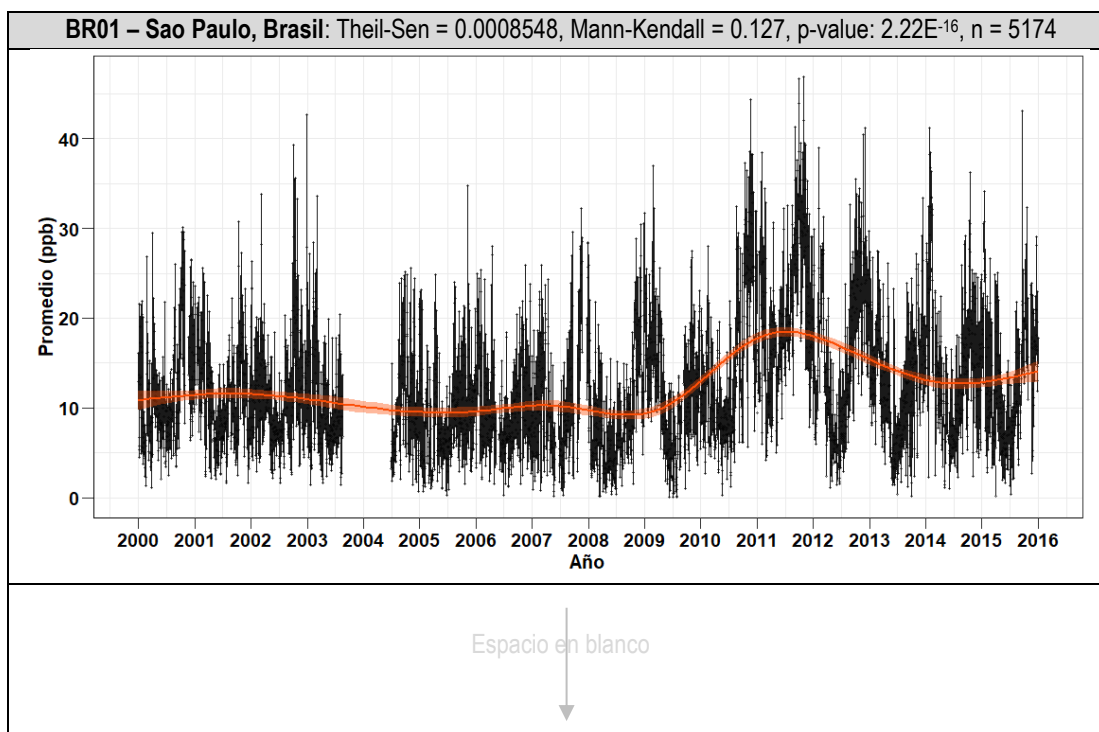
Los presentes resultados indican que, al comparar las diferentes ciudades y países latinoamericanos, no se identifica de manera clara una tendencia creciente o decreciente en las concentraciones promedio de  $O_3$ , dando cuenta de la relevancia de las condiciones locales como los patrones de emisión de precursores, la densidad poblacional, la cobertura del suelo, entre otros factores clave en las dinámicas de formación de  $O_3$  en cada ciudad y país. Basado en los resultados obtenidos en la presente investigación, para las ciudades latinoamericanas se podría sugerir que los cambios locales en la distribución de las concentraciones de  $O_3$  se encuentran dominados por los cambios en los patrones de emisión de precursores, un efecto que ha sido más notorio en estaciones con influencia directa de emisiones dominadas por fuentes de emisión vehiculares, fuentes que han aumentado drásticamente durante la última década y que cuentan con tecnologías vehiculares menos avanzadas que en otras regiones, por ejemplo en ciudades europeas.

Asimismo, los presentes resultados concuerdan con los observados por Seguel R. *et. al* (2020) y Hernández I. *et. al* (2017) que han observado la tendencia decreciente de las concentraciones de  $O_3$  en Santiago de Chile con un valor aproximado de 2.4 ppb/década y en México D.F., en donde se relaciona la disminución de emisión de precursores desde 1994.

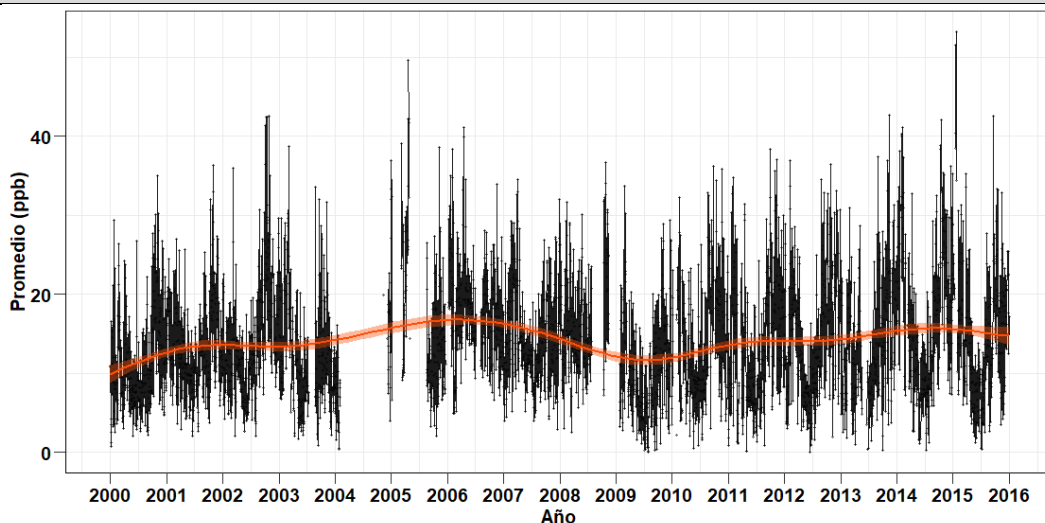
Similarmente se halló una similitud con Gallardo L. *et. al* (2021) que han observado la tendencia creciente de las concentraciones  $O_3$  en el Tololo – Talagante, Chile (CH04) observando un incremento de aproximadamente 0.9 ppb/década. En contraposición los resultados de la presente investigación se diferencian de los obtenidos por Schuch D. *et. al* (2019), los cuales indican el aumento de concentraciones promedio máximas anuales en Sao Paulo y Sorocaba, Brasil con un valor aproximado de 1.2 ppb/año, por lo que se recomienda en futuros estudios evaluar la tendencia de las concentraciones máximas de  $O_3$  para generar una conclusión clara. Para el caso de las ciudades colombianas y la de Paraguay, a la fecha de realización de la presente tesis, no se encontró ningún estudio o investigación puntual acerca de las tendencias de  $O_3$  dando cuenta de la importancia de los presentes resultados.

**Tabla 2.8. Estimador de Theil-Sen y prueba de Mann-Kendall para las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en cada estación evaluada**

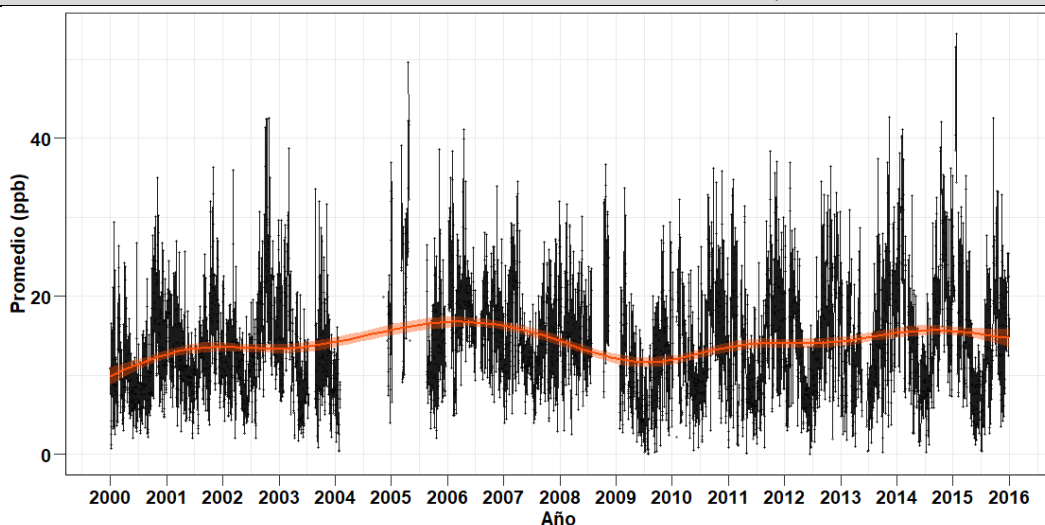
País	Ciudad	Estación (ID)	Estimador de Theil-Sen	T Mann-Kendall	p-value	Nº datos
Brasil	Sao Paulo	BR01	0.0008548	<b>0.127</b>	2.22E <sup>-16</sup>	5174
		BR02	0.0003267	0.0431	7.39E <sup>-06</sup>	4814
		BR03	0.0012941	0.0767	8.92E <sup>-08</sup>	2164
	Sorocaba	BR04	0.0003966	0.0521	2.22E <sup>-16</sup>	5383
Chile	Santiago de Chile	CH01	<b>-0.0838</b>	-0.000461	<b>2.22E<sup>-16</sup></b>	<b>6670</b>
		CH02	-0.000943	-0.151	2.22E <sup>-16</sup>	<b>6806</b>
	Talagante	CH03	-0.00042	-0.041	5.63E <sup>-04</sup>	3154
	Coquimbo	CH04	0.0002067	0.0359	1.28E <sup>-04</sup>	5057
Colombia	Manizales	CO01	-0.006431	<b>-0.427</b>	2.22E <sup>-16</sup>	1440
	Medellín	CO02	-0.00329	-0.261	2.22E <sup>-16</sup>	1807
		CO03	-0.003304	-0.256	2.22E <sup>-16</sup>	1758
	Bogotá.	CO04	0.0003515	0.0437	9.89E <sup>-05</sup>	3528
		CO05	<b>-0.000318</b>	-0.0327	<b>2.29E<sup>-03</sup></b>	3859
		CO06	-0.000846	-0.168	2.22E <sup>-16</sup>	3772
		CO07	-0.000909	-0.0806	6.50E <sup>-11</sup>	2921
México	México D.F.	ME01	-0.001416	-0.0952	2.22E <sup>-16</sup>	4597
		ME02	<b>-0.0917</b>	-0.000943	2.22E <sup>-16</sup>	4768
		ME03	<b>3.024E-05</b>	0.00328	<b>7.32E<sup>-01</sup></b>	5213
Paraguay	San Lorenzo	PA01	0.0016999	0.084	2.22E <sup>-16</sup>	2164



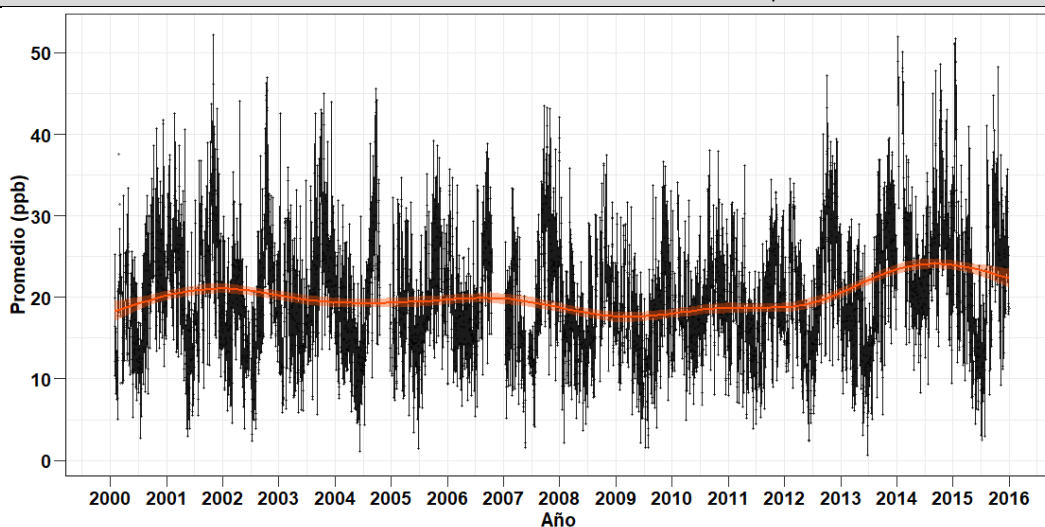
**BR02 – Sao Paulo, Brasil:** Theil-Sen = 0.0003267, Mann-Kendall = 0.0431, p-value: 7.39E-06, n = 4814



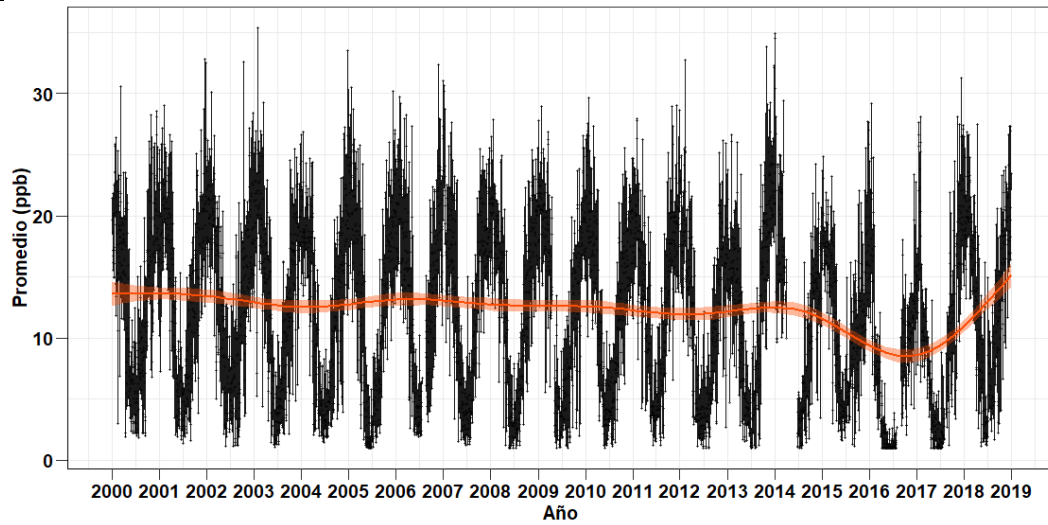
**BR03 – Sao Paulo, Brasil:** Theil-Sen = 0.0012941, Mann-Kendall = 0.0767, p-value: 8.92E-08, n = 2164



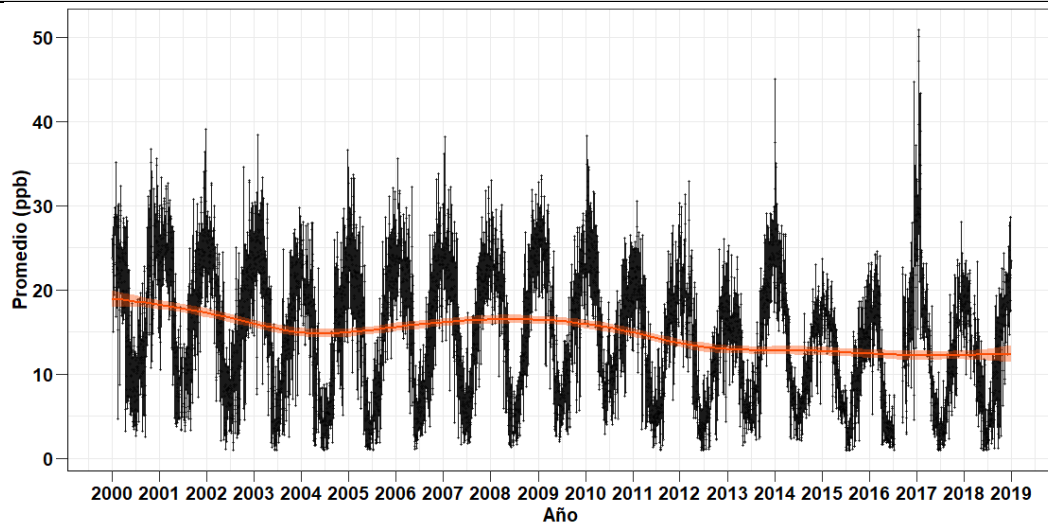
**BR04 – Sorocaba, Brasil:** Theil-Sen = 0.0003966, Mann-Kendall = 0.0521, p-value: 2.22E-16, n = 5383



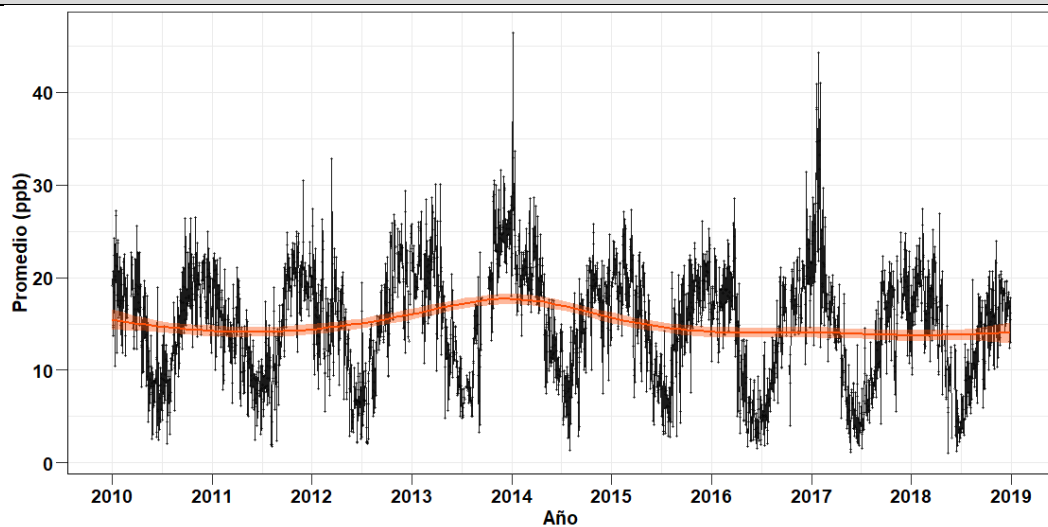
**CH01 – Santiago de Chile, Chile:** Theil-Sen = -0.0838, Mann-Kendall = -0.000461, p-value:  $2.22E^{-16}$ , n = 6670



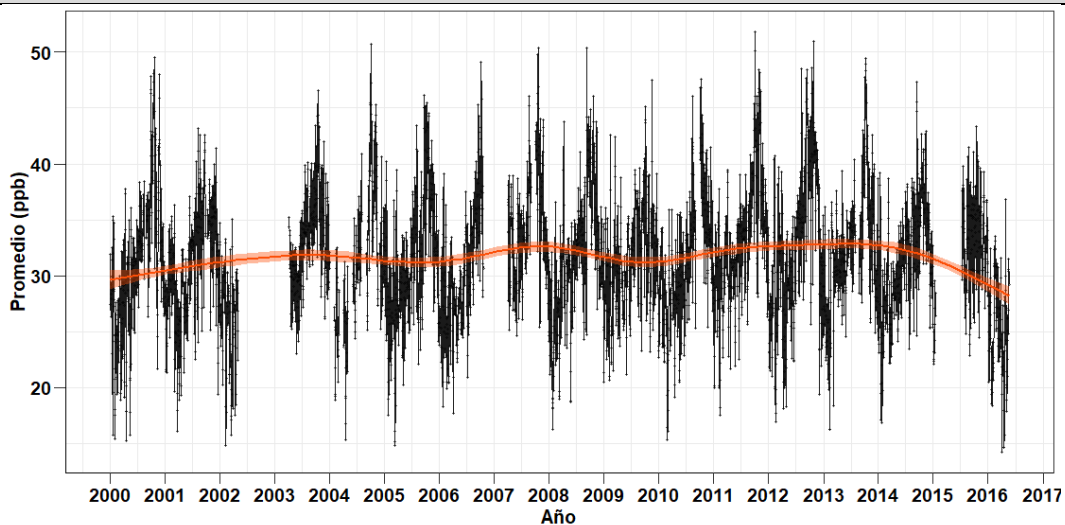
**CH02 – Santiago de Chile, Chile:** Theil-Sen = -0.000943, Mann-Kendall = -0.151, p-value:  $2.22E^{-16}$ , n = 6806



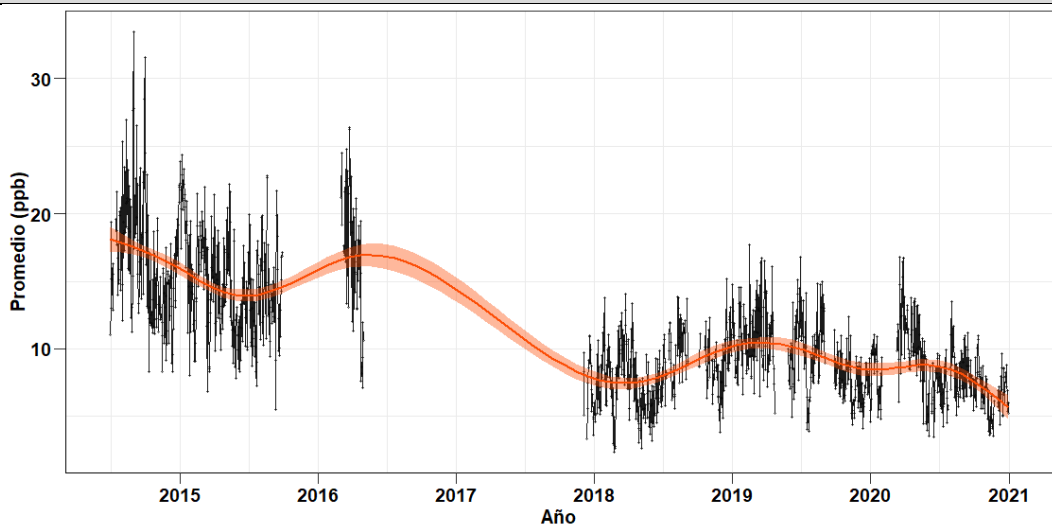
**CH03 – Talagante, Chile:** Theil-Sen = -0.00042, Mann-Kendall = -0.041, p-value:  $5.63E^{-04}$ , n = 3154



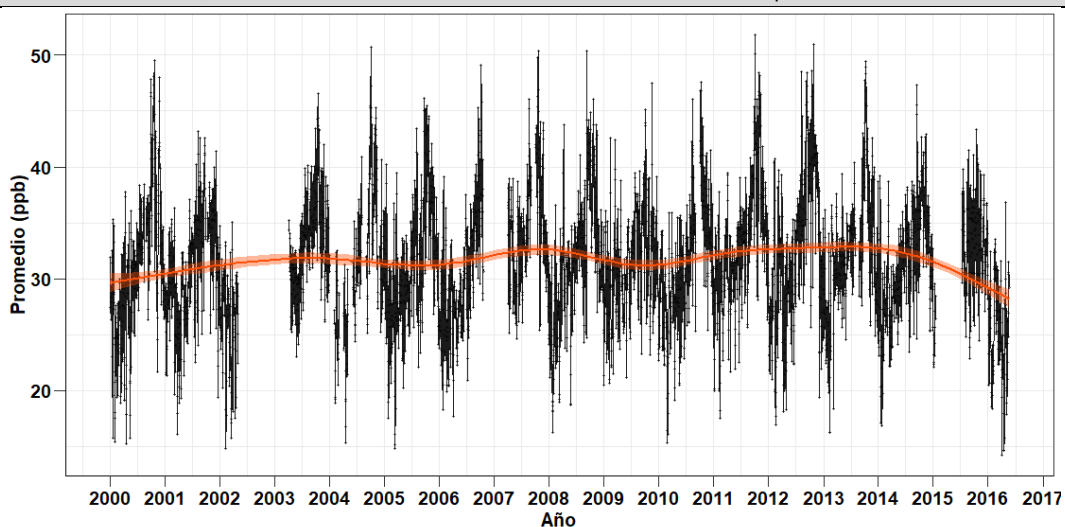
**CH04 – Coquimbo, Chile:** Theil-Sen = 0.0002067, Mann-Kendall = 0.0359, p-value: 1.28E<sup>-04</sup>, n = 5057

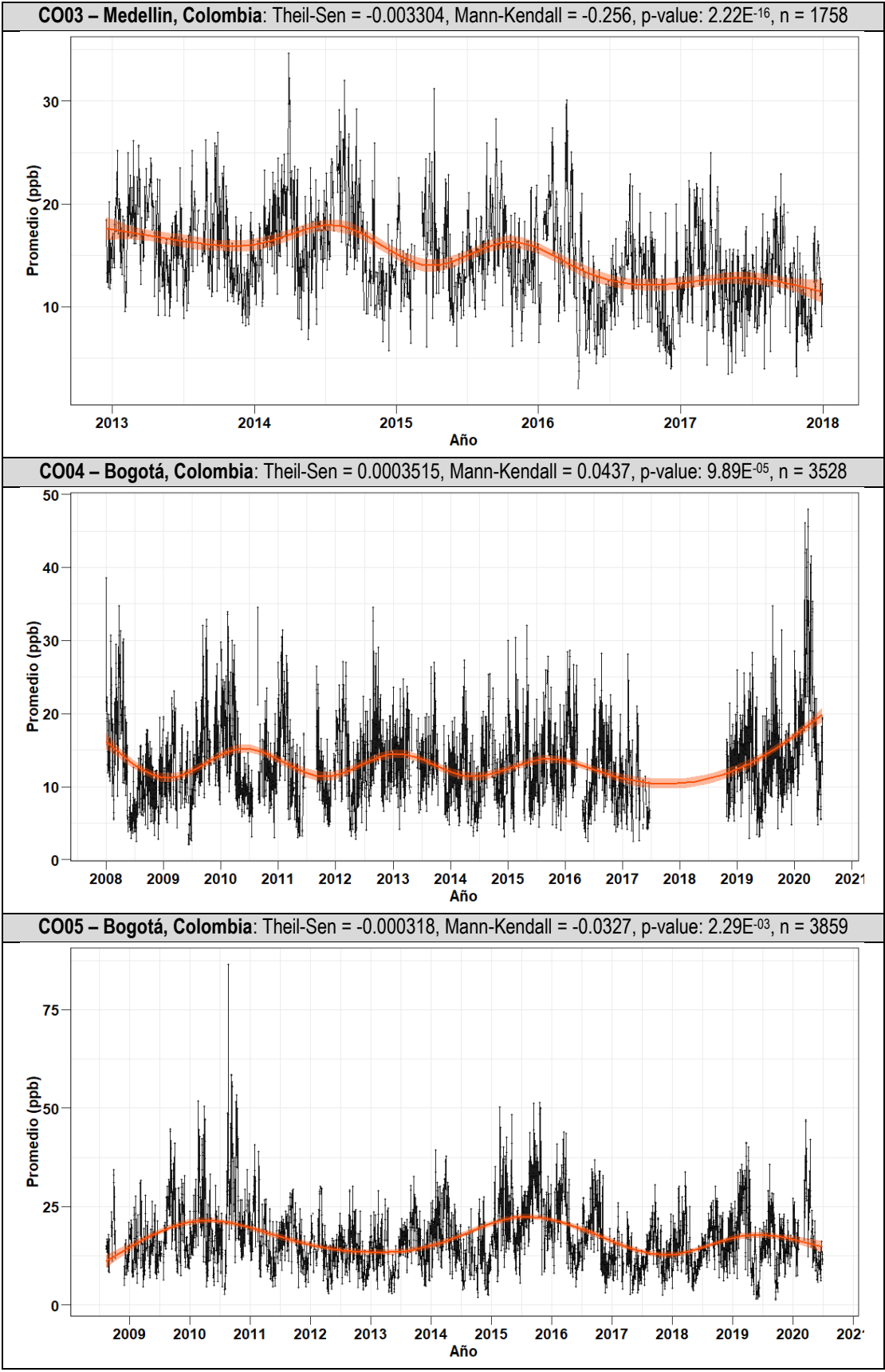


**CO01 – Manizales, Colombia:** Theil-Sen = -0.006431, Mann-Kendall = -0.427, p-value: 2.22E<sup>-16</sup>, n = 1440



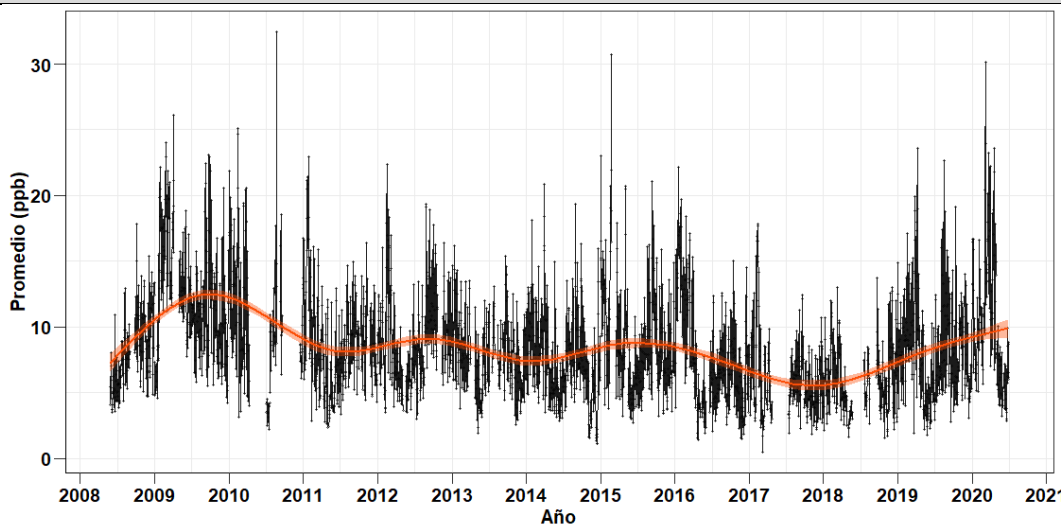
**CO02 – Medellin, Colombia:** Theil-Sen = -0.00329, Mann-Kendall = -0.261, p-value: 2.22E<sup>-16</sup>, n = 1807



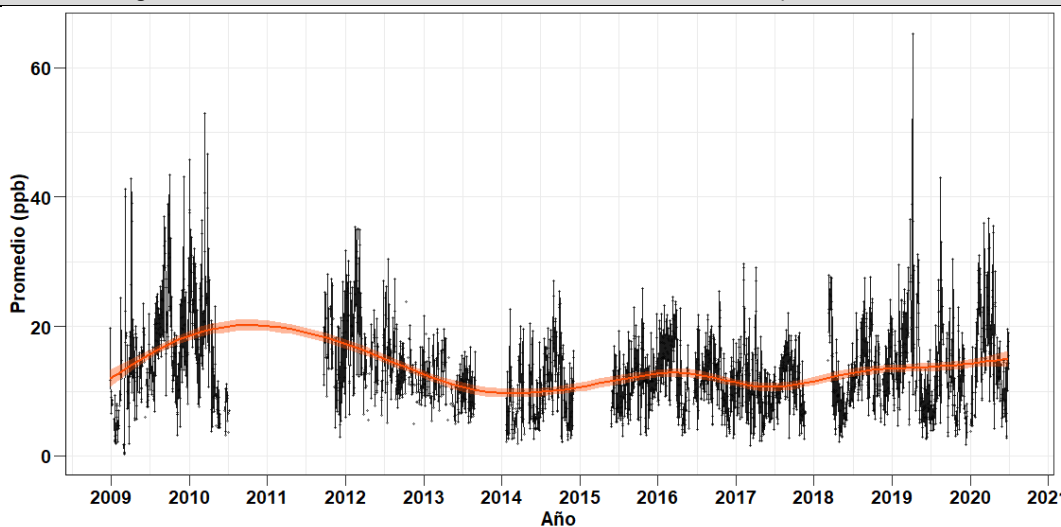




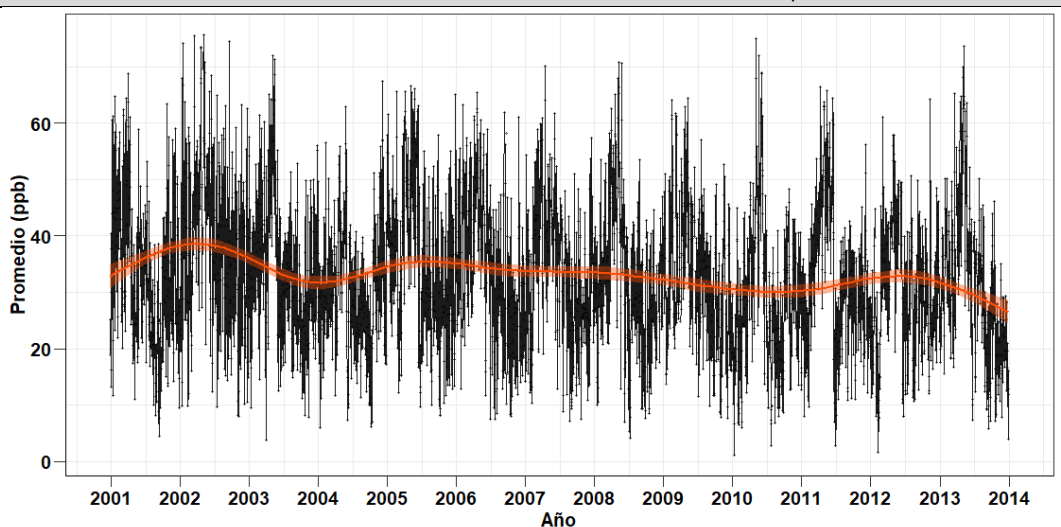
**CO06 – Bogotá, Colombia:** Theil-Sen = -0.000846, Mann-Kendall = -0.168, p-value: 2.22E-16, n = 3772



**CO07 – Bogotá, Colombia:** Theil-Sen = -0.000909, Mann-Kendall = -0.0806, p-value: 6.50E-11, n = 2921

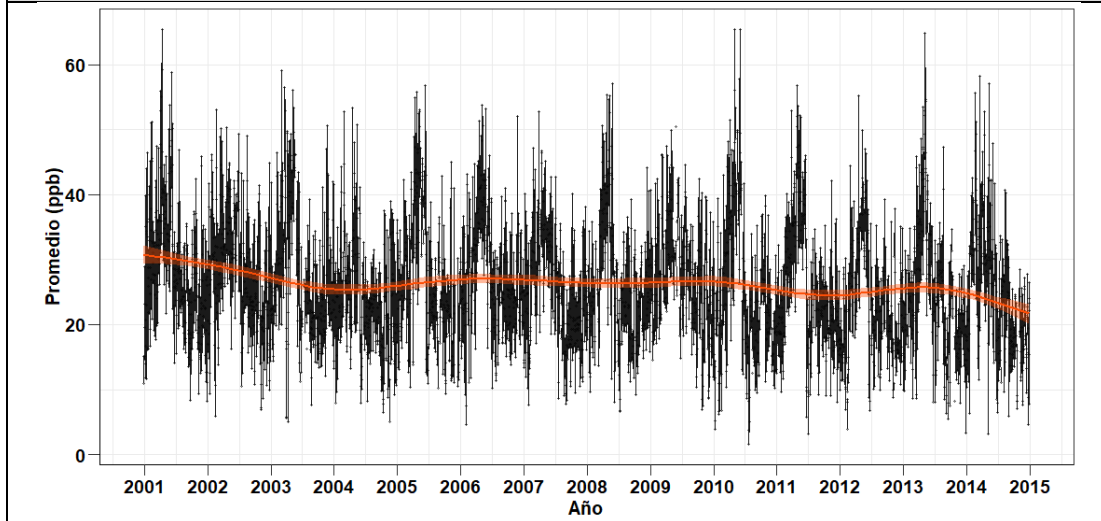


**ME01 – México D.F., México:** Theil-Sen = -0.001416, Mann-Kendall = -0.0952, p-value: 2.22E-16, n = 4597

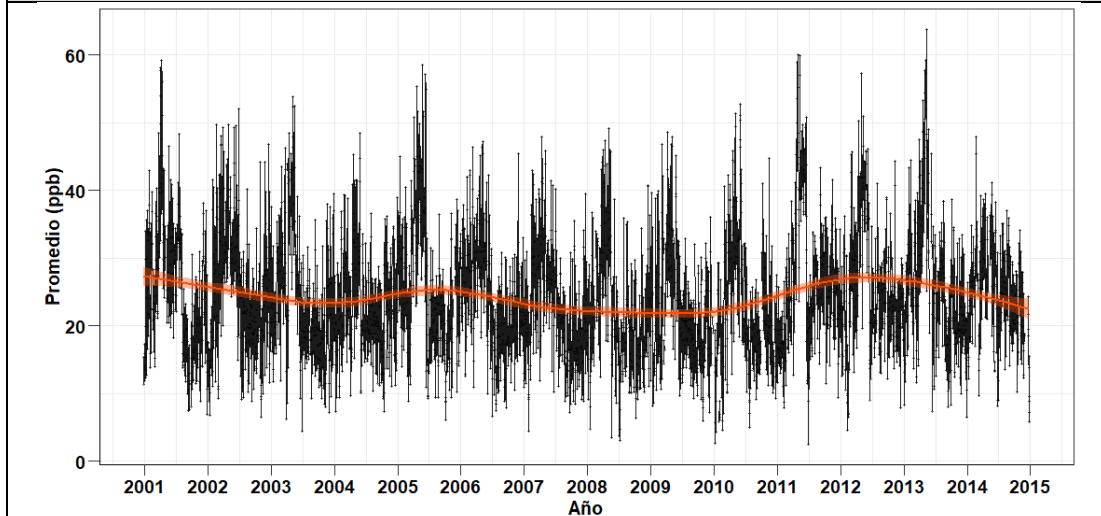




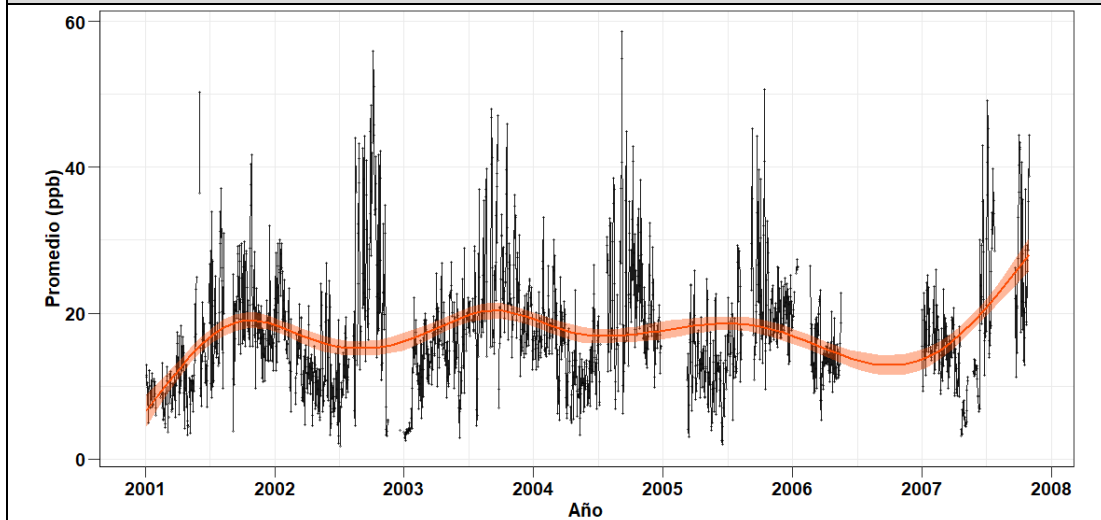
**ME02 – México D.F., México: Theil-Sen = -0.0917, Mann-Kendall = -0.000943, p-value: 2.22E-16, n = 4768**



**ME03 – México D.F., México: Theil-Sen = 3.024E-05, Mann-Kendall = 0.00328, p-value: 7.32E-01, n = 5213**



**PA01 – San Lorenzo, Paraguay: Theil-Sen = 0.0016999, Mann-Kendall = 0.084, p-value: 2.22E-16, n = 2164**



**Figura 2.16. Tendencias de las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en cada estación evaluada**

Al analizar las tendencias de concentración de O<sub>3</sub>, se identificó que en algunas estaciones existen series temporales con vacíos significativos en los datos, como en el caso de CO01 y en menor medida estaciones como CO04, CO07 y PA01. Esta falta en la continuidad de los datos podría llegar a invalidar los resultados de la prueba, sin embargo, las pruebas de hipótesis estadísticas suelen ser estimadas en el intervalo de confianza del 95%, por lo que la hipótesis verdadera podría ser rechazada debido al error tipo I, en donde el margen restante puede “hallar” diferencias en el conjunto de datos donde no los hay. Mientras que en el error tipo II, la hipótesis es falsa y la prueba estadística no logra detectar el cambio en el conjunto de datos. Ahora bien, en la literatura se recomienda que para reducir ambos errores se debe incrementar el tamaño de la muestra más allá de asegurar la continuidad en los datos (Matamoros & M., 2017). Por otro lado, los bajos *p-value* hallados infieren una plausibilidad de hipótesis de dirección en las tendencias poco significativas. No obstante, al incluir los intervalos de confianza inherentes a los métodos de cálculo aplicados (prueba de Mann-Kendall y el estimador de Theil-Sen), los cuales suelen ser superiores al 95%, se da confiabilidad a los resultados, ya que estas pruebas no paramétricas permiten hallar correlaciones monotónicas, pero no lineales entre el conjunto de datos aportando precisión a las estimaciones (Kulkarni, Bortoli, & Silva, 2013; Boelti, Huelgin, & Takahama, 2019).

Ahora bien, la presente investigación propone realizar un análisis de sensibilidad sobre las tendencias de esta estación identificando cuál podría ser la mejor aproximación para el uso matemático de este tipo de análisis en investigaciones futuras. Para ello, la Figura 2.17 y la Tabla 2.9 presentan los resultados de las tendencias, el estimador de Theil-Sen y la prueba de Mann-Kendall en la estación CO01 de manera anual en la base de datos. Se puede observar allí que a medida que el número de datos disminuye el valor de significancia también lo hace, convirtiendo al 2017 en el año con el menor *p-value* con un valor de 0.16965 relacionado a tan solo 23 datos. El segundo valor menor de significancia *p-value* ( $9.83E^{-05}$ ) se obtuvo en 2014 que contó con 176 datos, seguido por el 2016 con una significancia levemente mejor ( $6.32E^{-06}$ ) aun cuando el número de datos fue tan solo de 55; indicando además la importancia en que los datos presenten un patrón definido en términos de magnitud y dirección en las tendencias.

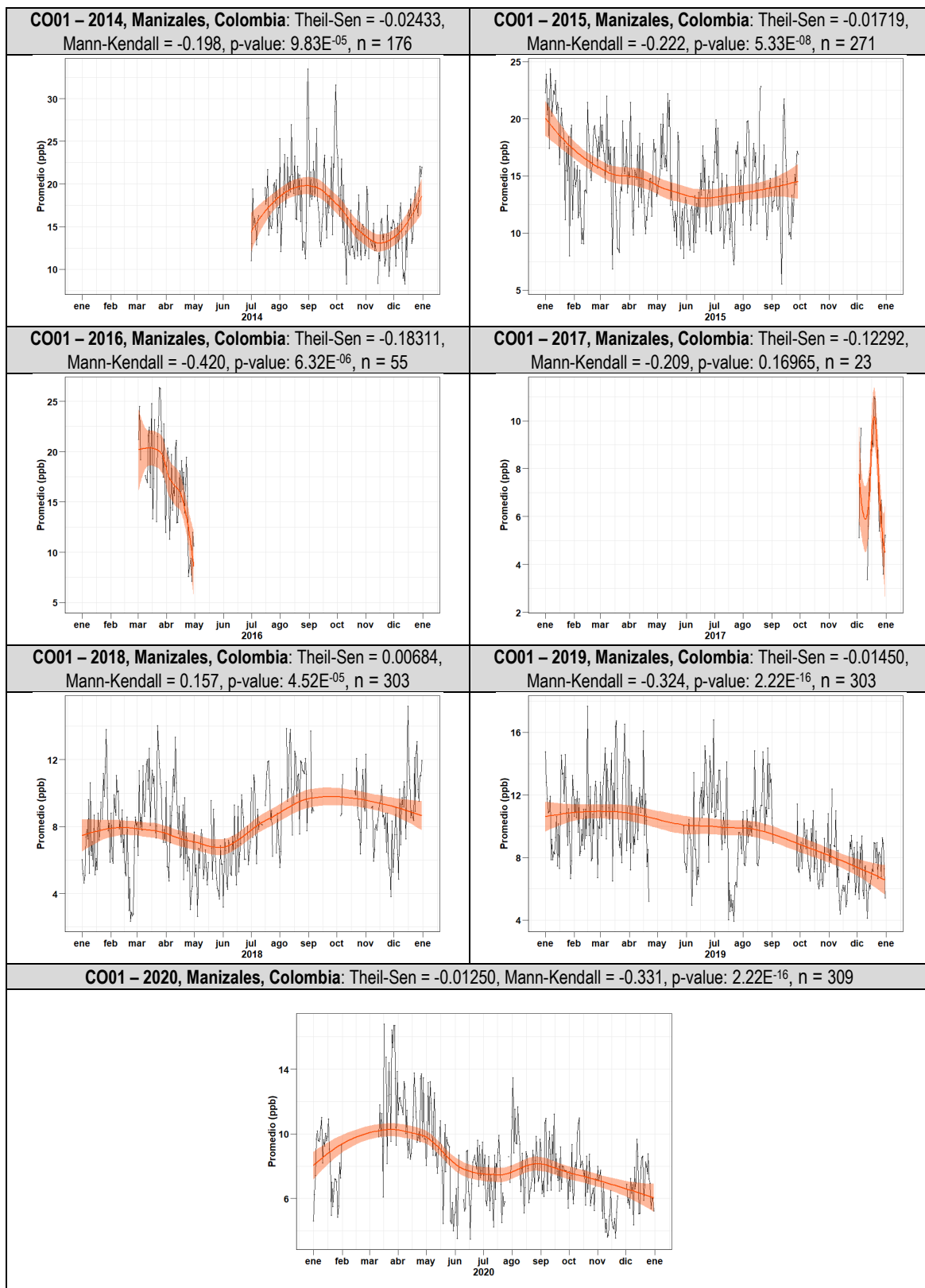
Se resalta que 2016 fue el año con la magnitud y dirección decrecientes más altas con valores para el estimador de Theil-Sen de -0.18311 y un valor para la prueba de Mann-Kendall de -0.420; en contraste el 2018 fue el único año con una magnitud y dirección crecientes con valores de 0.00684 en el estimador de Theil-Sen y 0.157 para la prueba de Mann-Kendall. Este cambio de dirección y magnitud puede ser atribuido probablemente a fallas del equipo, que como se puede observar en las series temporales de tendencia, así como en el número de datos, durante el año 2016 y 2017 se relacionan fallas operativas que generaron ausencias de datos. De acuerdo con los datos reportados por el GTAIHA y Corpocaldas, el SVCA de Manizales retomó su operación para inicios del 2018. A partir de este año se implementaron nuevas medidas de mantenimientos y reparaciones al analizador incluyendo calibraciones rutinarias con entidades acreditadas. Estos procedimientos permitieron el aseguramiento de los datos y mejoraron la significancia en número de datos capturados durante los últimos años 2019 y 2020 hasta obtener valores para *p-value* de  $2.22E^{-16}$  y número de datos que cubren más del 80% de días del año.

Estos resultados son una base importante para recomendar a las autoridades y entes que se dedican a la operación de equipos de O<sub>3</sub>, que generen análisis anuales que permitan determinar el patrón en los datos identificando tendencias y relacionando los posibles daños o causales de cambio en los datos para corregirlos de inmediato, así mismo se recalca la importancia de la generación de protocolos de aseguramiento de datos que generen confiabilidad y continuidad en la información.

Para el caso específico de Colombia las entidades de carácter público nacionales y regionales afrontan estas temáticas con el objetivo de velar por el cumplimiento de la normativa establecida en la resolución 2254 de 2017 del MADS. Entre estas entidades resalta, el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), entidad gubernamental dependiente del MADS encargada del manejo nacional de la información relacionada con el medio ambiente; entre sus tareas se encuentra la acreditación de procedimientos de muestreo de calidad del aire a nivel nacional y velar por el cumplimiento de las diferentes guías y procedimientos establecidos por el MADS como el “*Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire*” (MAVDT, 2010).

**Tabla 2.9. Estimador de Theil-Sen y prueba de Mann-Kendall para las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en la estación CO01 - Manizales, Colombia. Análisis de sensibilidad**

<b>Año</b>	<b>Estimador de Theil-Sen</b>	<b>T Mann-Kendall</b>	<b>p-value</b>	<b>Nº datos</b>
<b>2014</b>	-0.02433	-0.198	<b>9.83E<sup>-05</sup></b>	<b>176</b>
<b>2015</b>	-0.01719	-0.222	5.33E <sup>-08</sup>	271
<b>2016</b>	<b>-0.18311</b>	<b>-0.420</b>	<b>6.32E<sup>-06</sup></b>	<b>55</b>
<b>2017</b>	-0.12292	-0.209	<b>0.16965</b>	<b>23</b>
<b>2018</b>	<b>0.00684</b>	<b>0.157</b>	4.52E <sup>-05</sup>	303
<b>2019</b>	-0.01450	-0.324	<b>2.22E<sup>-16</sup></b>	303
<b>2020</b>	-0.01250	-0.331	<b>2.22E<sup>-16</sup></b>	309
<b>TOTAL</b>	-0.00643	-0.427	2.22E <sup>-16</sup>	1440



**Figura 2.17. Tendencias anuales de las concentraciones promedio de O<sub>3</sub> en la estación CO01 - Manizales, Colombia. Análisis de sensibilidad**

## 2.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Al analizar las series temporales en los datos, se identificó una ausencia generalizada en la homogeneidad de periodos que coincidieran entre los países, estos resultados indican la necesidad de dar continuidad al monitoreo de calidad del aire, específicamente de  $O_3$ , así como la importancia la publicación de información en plataformas globales de las ciudades latinoamericanas. Ya sea por desconocimiento o desinterés de la comunidad científica, se demuestra que hace falta potenciar la cooperación internacional en proyectos como “*Tropospheric Ozone Assessment Report, Phase II (TOAR-II, 2020-2024)*”, que tiene dentro de sus objetivos la recolección, análisis y publicación de acceso libre a las bases de datos de sitios de monitoreo de  $O_3$  a nivel mundial.

Se observó que la continuidad en la información corresponde a una de las principales incertidumbres de los análisis presentados, no obstante, el uso de aproximaciones de análisis mediante la agrupación temporal (patrones diarios, mensuales y horarios), así como la evaluación en función de las localizaciones geográficas y condiciones locales (topografía, densidad poblacional, variables meteorológicas y tipo de estación) permiten hallar relaciones y diferencias entre las estaciones analizadas.

En general se identificó que los máximos niveles de concentración de  $O_3$  dependen de la emisión de precursores y la relación entre COV/ $NO_x$  en la atmósfera, por ejemplo, en zonas urbanas o estaciones de tráfico e industria, existe un patrón caracterizado por altos niveles de precursores en horas de alto tráfico vehicular, los cuales alcanzarán su máximo potencial de generación de  $O_3$  en las horas con alta radiación solar. De otra parte, los promedios nocturnos en áreas urbanas son más bajos debido a la conversión del  $O_3$  remanente; no obstante, las configuraciones locales como la topografía y la cobertura del terreno afectan en mayor medida la aparición de picos de concentración en horas de la madrugada (entre las 2 y 5 am), debido a la ocurrencia de patrones de vientos o el efecto en el consumo del  $O_3$  remanente.

Para el caso de las zonas rurales o estaciones de fondo, el patrón característico de las reacciones fotoquímicas se reduce, debido a la baja densidad poblacional y/o ausencia de fuentes primarias de emisión, siendo generalmente las concentraciones observadas más altas en comparación con las estaciones de industria y tráfico debido a la baja titulación del  $O_3$  remanente, así como el resultado de un transporte regional de  $O_3$ . Ejemplo de este fenómeno fue la estación CH04 (Coquimbo, Chile) que registró los valores más altos de concentración y no presentó patrones horarios para ninguna época del año.

Los resultados evidenciaron la importancia de identificar los patrones estacionales y mensuales, específicamente en variables meteorológicas como la temperatura máxima mensual y las precipitaciones acumuladas mensuales. Observándose que para países más alejados del trópico (México y Chile) los máximos y mínimos de concentración de  $O_3$  son registrados durante los periodos secos y de máximas precipitaciones respectivamente, comportamiento relacionado al cambio en el potencial de formación de  $O_3$  de los precursores. Mientras que, para regiones más cercanas al trópico o con climas caracterizados por contar con precipitaciones mensuales por encima de los 50 mm (Brasil, Colombia y Paraguay), se evidenciaron máximos de concentración de  $O_3$  durante el inicio de la temporada fría o el inicio de la temporada de altas precipitaciones, fenómeno

que podría ser atribuido al efecto de la eliminación por lavado atmosférico de precursores, lo cual podría alterar el equilibrio químico del ambiente induciendo mayores niveles de  $O_3$ , hipótesis que no pudo ser comprobada debido a la ausencia de datos de precursores en la plataforma TOAR.

Al observar los patrones por día de la semana, se identificó un incremento entre el 12% y 40% durante el fin de semana en comparación con los días laborales, fenómeno con máximos los domingos en estaciones de tráfico. Estos resultados se relacionan con el cambio del régimen fotoquímico de la atmósfera durante los fines de semana en comparación con el que se presenta los días entre semana, ocasionado por la reducción de las fuentes de emisión. Al observar el efecto de la altitud de las estaciones, no se evidenció un cambio significativo en las concentraciones promedio de  $O_3$ , siendo más influyente el aporte de las configuraciones locales como la densidad poblacional, la cobertura del suelo, entre otros factores socioeconómicos que se relacionan con la actividad de las fuentes de emisión de precursores de  $O_3$ .

En cuanto a la dirección y magnitud de las tendencias estimadas en los datos, no se evidenció un patrón estable, presentándose un 58% (11 estaciones) de tendencias decrecientes en las concentraciones promedio de  $O_3$ . La variada distribución entre aumentos y disminución de tendencias puede ser explicada de acuerdo con cinco efectos principales: (1) cambios locales y regionales en la emisión de precursores antropogénicos. (2) cambios en la contribución de  $O_3$  por transporte a meso-escala. (3) cambios ocasionados por las emisiones naturales de precursores y la meteorología impulsada por el clima. (4) cambios en el régimen químico de las regiones debido a los nuevos métodos de control de emisiones y (5) el intercambio con el  $O_3$  estratosférico. Estos factores pueden influir de manera independiente o en conjunto, por lo que la comprensión de estos fenómenos suma incertidumbre a los resultados y se requiere un análisis a profundidad de las condiciones a micro y macro escala de los sitios de estudio en el tiempo.

No obstante, de acuerdo con los resultados de la presente investigación, para las ciudades latinoamericanas se podría sugerir que los cambios locales en la distribución de las concentraciones de  $O_3$  se encuentran dominadas por los cambios en los patrones de emisión de precursores, un efecto el cual fue más evidente en las estaciones tipo tráfico, cuyas emisiones son dominadas por la calidad de los combustibles y las tecnologías relacionadas a las fuentes de emisión vehiculares, las cuales suelen ser menos avanzadas que las tecnologías europeas, además, hay evidencia del constante aumento de estas fuentes durante la última década en estas ciudades en desarrollo. Sin embargo, es importante mencionar que la evidencia recolectada en la presente investigación no es suficientemente concluyente y se recomendaría complementar este trabajo incluyendo más estaciones de monitoreo disponibles, al igual que análisis complementarios como análisis espaciales con datos satelitales, estudio de volúmenes de tráfico y correlaciones con datos en campo de precursores.

Finalmente, los resultados del presente capítulo son un insumo base para recordar y recomendar a los investigadores, la academia y los entes dedicados a la operación de equipos de  $O_3$ , que generen como mínimo análisis anuales que permitan determinar el patrón en los datos identificando tendencias y relacionando los posibles daños o causales de cambio en los datos para corregirlos de inmediato, así como la importancia de la generación de protocolos de aseguramiento de datos que generen confiabilidad y continuidad en la información.

## CAPÍTULO 3

### INDICADORES DE O<sub>3</sub> COMO HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS EN EL ENTENDIMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN

---

#### 3.1. GENERALIDADES SOBRE INDICADORES DE O<sub>3</sub>

Los indicadores de calidad del aire ofrecen un esquema cuantitativo para evaluar los posibles impactos en un receptor de interés, de acuerdo con los niveles de exposición a un contaminante en específico. En este sentido, establecer indicadores, límites y objetivos para contaminantes atmosféricos permite mejorar la calidad del aire y disminuir así los riesgos en los receptores; similarmente estas herramientas permiten difundir información rápida sobre el estado de la calidad del aire a la población a través de interpretaciones indicativas como por ejemplo el índice de calidad del aire (ICA), que permite relacionar el posible nivel de riesgo a la salud mediante un semáforo de colores (WHO, 2005).

Las instituciones responsables de administrar adecuadamente el recurso aire de una región, están en la obligación de aplicar directrices a través de la implementación de herramientas institucionales y respaldando las técnicas de capacidad humana para el entendimiento y mejoramiento de la problemática. Para alcanzar estos objetivos se requiere de la existencia de normatividad que estandarice el seguimiento de contaminantes atmosféricos, el refuerzo de sistemas de monitoreo de la contaminación atmosférica, así como el fomento de uso y actualización de sistemas de acceso público a la información; medidas que permitirán la priorización para la toma de decisiones y acciones que favorecerán la calidad del aire de una región (WHO, 2021).

Tras la revisión bibliográfica generada se identificó que no existe ningún estudio específico sobre el análisis de indicadores de O<sub>3</sub> en ninguna escala espacial o temporal específicamente en ciudades colombianas. No obstante, se halló el proyecto internacional TOAR (*Tropospheric Ozone Assessment Report*) del IGAC, que tiene como parte de su misión recopilar información sobre O<sub>3</sub> y estimar métricas e indicadores relacionados con este contaminante en las estaciones disponibles, para posteriormente publicar esta información a través de su plataforma de acceso libre (<https://join.fz-juelich.de>) (IGAC Project, 2020). Proyecto del cual se hizo partícipe durante la realización de la presente tesis de investigación.

El presente capítulo pretende evaluar los patrones y distribuciones espaciotemporales de los indicadores de O<sub>3</sub> a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas disponibles en la plataforma TOAR, a través de la recopilación de información y análisis de indicadores numéricos que relacionan los niveles de concentración de O<sub>3</sub> con impactos específicos en la salud humana y los ecosistemas, identificando la homogeneidad de la información y su relación con las condiciones locales como la altitud, el clima, la densidad poblacional y los patrones de emisión de precursores.

### 3.2. METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE INDICADORES DE O<sub>3</sub> EN CIUDADES LATINOAMERICANAS

Se pretende realizar el análisis de por lo menos dos (2) indicadores de O<sub>3</sub> por sitio de estudio en función de las condiciones locales, por lo tanto, una vez seleccionada la ventana temporal, fueron seleccionados algunos indicadores para análisis en función de la población de interés pretendiendo como mínimo evaluar un indicador de impacto en la salud humana y un indicador de impacto en la vegetación. Actualmente, para evaluar los posibles efectos a corto y largo plazo de las concentraciones de O<sub>3</sub> en la salud humana, existen algunas alternativas de indicadores como lo son: el máximo promedio horario diario (DMA1) y el máximo promedio octohorario diario (MDA8). Para el caso de la evaluación de posibles efectos en la vegetación existen indicadores de impacto como el W126 o el AOT40.

La Figura 3.1 presenta una descripción general de la metodología utilizada en el presente capítulo. Es importante mencionar que parte de la metodología, principalmente la recolección de datos, el análisis gráfico – numérico, así como la selección espacial y temporal fueron las mismas a las utilizadas en el capítulo 2. Por lo tanto, a la base de datos anteriormente construida, ver sección 2.1.2, se incluyeron agregaciones relacionadas a diferentes indicadores de O<sub>3</sub> para evaluar posibles impactos en la salud humana y la vegetación. La Tabla 3.1 presenta el resumen de cada variable incluida. Vale la pena resaltar que, para cualquier indicador seleccionado, las concentraciones de O<sub>3</sub> corresponden a la única variable de entrada para su cálculo, por lo tanto, los datos de concentración deben ser continuos y fiables, para realizar la transformación estadística correspondiente. Finalmente, a todas las bases de datos de indicadores se les aplicó un análisis gráfico y numérico, ver sección 2.1.4, con el objetivo de identificar patrones en los indicadores de O<sub>3</sub>, así como comprender la influencia de las diferentes categorías seleccionadas en los sitios de estudio.

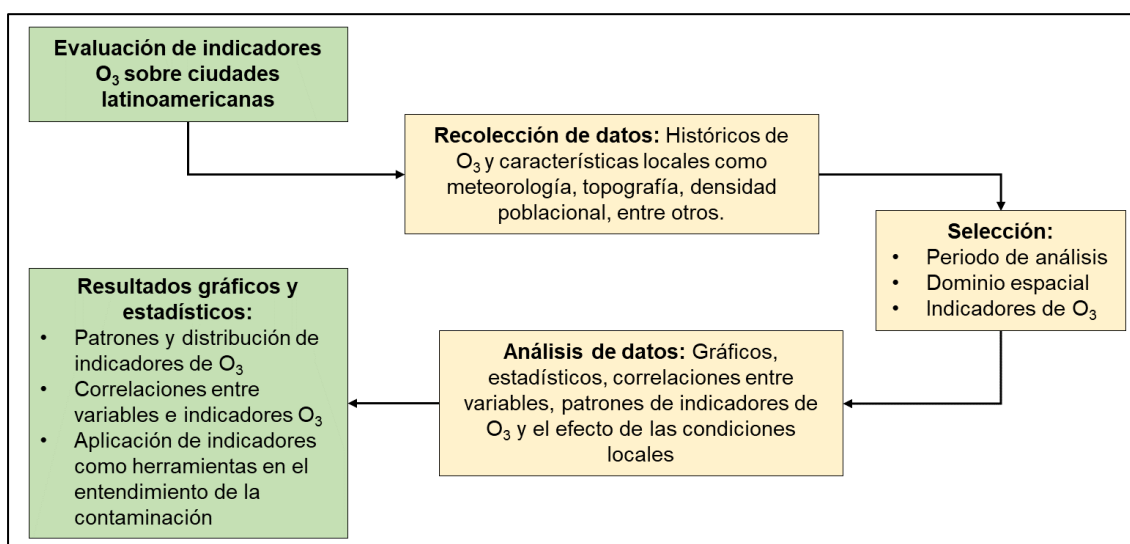


Figura 3.1. Esquema metodológico resumido para la evaluación de O<sub>3</sub> a escala regional en algunas ciudades latinoamericanas



Tabla 3.1. Indicadores evaluados en el presente estudio

Indicador	Descripción	Fórmula	Unidades	Aplicación
AOT40 diario en periodo diurno [8:00-19:59 h]	Definido como el valor total acumulado de los niveles de O <sub>3</sub> que superan los 40 ppb durante un periodo de análisis.	$\int_{8:00}^{19:59} \text{Max}(C_i - 40 \text{ ppb}) dt$	ppb	Vegetación
Máximo promedio octohorario diario (MDA8) definición EPA	Corresponde al máximo valor de la media móvil octohoraria de O <sub>3</sub> en un día, captura de datos definición EPA	$\overbrace{\text{Max}(C_i \text{ octohorario } 7 \text{ horas adelante})}^{75\% \text{ de datos posibles}}$	ppb	Salud humana
Máximo promedio octohorario diario (MDA8) definición EU	Corresponde al máximo valor de la media móvil octohoraria de O <sub>3</sub> en un día, captura de datos definición EU	$\overbrace{\text{Max}(C_i \text{ octohorario } 7 \text{ horas pasadas})}^{75\% \text{ de datos posibles}}$	ppb	Salud humana
SOMO 10 diario	Corresponde a la suma diaria de la diferencia entre los MDA8 que superan los 10 ppb.	$\sum_i \text{Max}(\text{MDA8}_i - 10 \text{ ppb})$	ppb · d	Salud humana
W90 – 5 h máximo diario	Corresponde al máximo valor diario del indicador, que asigna un peso de significancia de acuerdo con las concentraciones de O <sub>3</sub> durante periodos agrupados de 5 horas.	$\sum_i (w_i C_i); \text{ donde: } w_i = \frac{1}{1 + \left(1400 e^{\left(\frac{-90 C_i}{1000}\right)}\right)}$	ppb · d	Salud humana
W126 – 24 h	Corresponde al máximo valor diario del indicador, que asigna un peso de significancia de acuerdo con las concentraciones de O <sub>3</sub> durante periodos agrupados de 24 horas.	$\sum_i (w_i C_i); \text{ donde } w_i = \frac{1}{1 + \left(4403 e^{\left(\frac{-126 C_i}{1000}\right)}\right)}$	ppb · d	Vegetación

$C_i =$  Concentración promedio horaria de O<sub>3</sub> en ppb

### 3.3. RESULTADOS

#### 3.3.1. DISTRIBUCIÓN DE INDICADORES DE O<sub>3</sub> POR PAÍSES Y TIPO DE ESTACIÓN

La Tabla 3.2 presenta el resumen estadístico de cada país para los diferentes indicadores de O<sub>3</sub> evaluados. Para el caso del MDA8 en ambas definiciones (EPA y EU), se identifica que similarmente a los promedios diarios, ver sección 2.2.1, México presentó los valores más altos con promedios de 59.38 ppb y un P99 de 130.62 ppb; seguido por Chile con un promedio de 30.76 ppb, Brasil con 28.96 ppb, Paraguay con 26.96 ppb; por último, Colombia con un promedio 23.08 ppb y un P99 de 53.03, este último obtenido de valores relacionados con las dinámicas de producción de O<sub>3</sub> de las ciudades colombianas, caracterizadas por contar con promedios de radiación solar por encima de los 1200 W/m<sup>2</sup> debido a su localización geográfica en relación con el trópico. En cuanto a la distribución de concentraciones para estos indicadores, se observa que Brasil es el país que cuenta con la menor distribución con el 50% de los datos entre 18.35 y 28.96 ppb; mientras que México fue el país con la mayor dispersión de datos con el 50% de datos entre 41.70 y 74.25 ppb. No obstante, al comparar el P99 de todos los países con respecto a la norma EPA y la recomendación de la OMS, se evidencia una excedencia de este límite en la mayoría de los casos registrándose más de 4 días sobre la norma.

Tabla 3.2. Estadístico descriptivo para indicadores de O<sub>3</sub> por países evaluados

Estadístico	MDA8 - EPA (ppb)	MDA8 - EU (ppb)	SOMO 10 diario (ppb*d)	Máximo diario W90 - 5h (ppb*d)	AOT40 diario en periodo diurno [8:00-19:59 h] (ppb*d)	W126 - 24h (ppb*d)
<b>Brasil</b>						
Min	0.13	0.13	0.13	7.62E <sup>-04</sup>	0	2.57E <sup>-04</sup>
P5	8.92	8.73	8.73	0.11	0	0.08
P25	18.24	<b>18.35</b>	18.35	0.56	0	0.62
X	28.90	<b>28.96</b>	28.96	<b>13.40</b>	23.20	<b>27.23</b>
SD	14.27	14.29	14.29	37.11	48.97	67.99
P50	26.89	27.06	27.06	<b>1.99</b>	0	<b>2.77</b>
P75	37.98	38.10	38.10	8.71	22.71	16.94
P99	68.86	68.77	68.77	199.49	235.39	366.65
Max	105.52	105.52	105.52	577.81	517.80	778.63
N	17536	17536	17536	17161	17344	17348
n	4 Estaciones incluidas en el promedio					
Obs	2 de tráfico. 2 de industria. Alturas entre 616 y 811 m.s.n.m.					
<b>Chile</b>						
Min	1.0	1.0	1.0	3.90E <sup>-03</sup>	0	6.E <sup>-03</sup>
P5	5.63	5.38	5.38	0.05	0	0.03
P25	20.50	20.50	20.50	0.78	0	0.87
X	<b>30.76</b>	30.73	30.73	<b>13.05</b>	23.00	<b>27.42</b>
SD	14.79	14.83	14.83	32.96	47.79	59.66
P50	31.55	31.60	31.60	<b>2.62</b>	0	<b>5.97</b>
P75	40.06	40.00	40.00	8.91	22.00	21.31
P99	66.5	66.5	66.5	173.19	215	303.2
Max	99.87	99.87	99.87	488.46	550.05	874.22
N	21687	21687	21687	21584	21609	21651
n	4 Estaciones incluidas en el promedio					
Obs	2 de tráfico. 2 de fondo. Alturas entre 341 y 2220 m.s.n.m.					
<b>Colombia</b>						
Min	0.38	0.38	0.38	1.65E <sup>-03</sup>	0	2.E <sup>-03</sup>
P5	8.71	8.77	8.77	0.09	0	0.08
P25	15.38	15.44	15.44	0.29	0	0.31
X	23.02	<b>23.08</b>	23.08	<b>3.88</b>	5.84	<b>7.81</b>
SD	10.31	10.30	10.30	15.73	23.25	34.42
P50	21.83	21.88	21.88	<b>0.79</b>	0	<b>1.02</b>
P75	29.26	29.30	29.30	2.31	0	3.58
P99	<b>53.03</b>	<b>53.06</b>	53.06	63.03	116.08	143.51
Max	103.73	103.73	103.73	555.75	555.40	1868.99
N	19110	19110	19110	18517	18884	18849
n	7 Estaciones incluidas en el promedio					
Obs	4 de tráfico. 1 de industria. 2 de fondo. Alturas entre 1333 y 2651 m.s.n.m.					
Espacio en blanco						

Estadístico	MDA8 - EPA (ppb)	MDA8 - EU (ppb)	SOMO 10 diario (ppb*d)	Máximo diario W90 - 5h (ppb*d)	AOT40 diario en periodo diurno [8:00-19:59 h] (ppb*d)	W126 - 24h (ppb*d)
<b>México</b>						
Min	3.88	2.25	2.25	2.10E-02	0	1.E-02
P5	23.25	23.25	23.25	1.30	0	1.62
P25	41.63	<b>41.70</b>	41.70	18.63	52	38.96
X	59.35	<b>59.38</b>	59.38	<b>179.85</b>	191.84	<b>269.97</b>
SD	25.06	25.03	25.03	201.56	176.65	266.15
P50	56.38	56.38	56.38	<b>96.22</b>	148.00	<b>194.10</b>
P75	74.25	<b>74.25</b>	74.25	290.13	284.00	430.08
P99	<b>130.62</b>	<b>130.62</b>	130.62	<b>781.45</b>	744.16	<b>1052.67</b>
Max	188.75	188.75	<b>188.75</b>	1209.99	1202.00	1652.14
N	15252	15252	15252	14729	14829	15060
n	3 Estaciones incluidas en el promedio					
Obs	3 de tráfico. Alturas entre 2160 y 2326 m.s.n.m.					
<b>Paraguay</b>						
Min	2.26	2.26	2.26	1.84E-02	0	2.E-02
P5	9.14	9.24	9.24	0.11	0	0.10
P25	18.93	19.12	19.12	0.50	0	0.61
X	26.86	<b>26.96</b>	26.96	<b>6.26</b>	10.86	<b>13.50</b>
SD	12.03	12.00	12.00	20.16	34.22	42.55
P50	25.63	25.77	25.77	<b>1.26</b>	0	<b>1.75</b>
P75	33.48	33.60	33.60	3.45	0	6.08
P99	62.78	62.44	62.45	94.79	182.19	226.35
Max	80.21	80.21	80.21	355.96	347.17	585.67
N	2164	2164	2164	2083	2149	2122
n	1 Estación incluida en el promedio					
Obs	Estación tipo fondo, Altura 133 m.s.n.m.					

\* Min: Mínimo; P5: Percentil 5; P25: Percentil 25; X: Promedio; SD: Desviación estándar; P50: Mediana; P75: Percentil 75; P99: Percentil 99; Max: Máximo; N: N° de datos; n: N° de subgrupos; Obs: Observaciones

El MDA8 es un indicador de exposición usado por la EPA para evaluar el cumplimiento de los estándares nacionales de calidad del aire (NAAQS, por sus siglas en inglés). La implementación de este indicador está enfocada a evaluar el posible nivel de afectación en la salud humana y la vegetación debido a la exposición prolongada a altos niveles de O<sub>3</sub>. En términos generales la mayor parte de entidades y autoridades ambientales del mundo utilizan el promedio octohorario como estándar de cumplimiento o recomendación, para el 2015 la EPA estandarizó este valor en 70 ppb, por su parte para el 2021 la OMS ratificó su recomendación con un valor de 51 ppb (US EPA, 2022; Lefohn A. , y otros, 2018; WHO, 2021).

Al observar los resultados del MDA8 en el presente estudio se identifica una leve excedencia con respecto a las recomendaciones de la OMS (51 ppv), obteniéndose percentiles 99 por encima de los 53.03 ppb en todos los países, indicando además la necesidad de mantener el control y seguimiento del recurso aire en las ciudades latinoamericanas (WHO, 2021). De acuerdo con el informe “REVTHAAP” de la OMS en 2013, existe evidencia entre la reducción de la capacidad pulmonar y valores de MDA8 superiores a los 35 ppb (WHO, 2013).

Estudios de la Agencia Ambiental Europea indicaron que, entre 2003 y 2012 independientemente del tipo de estación no se presentó una tendencia en los registros anuales de MDA8 en países europeos, presentándose valores para 2012 entre 32.24 ppb en estaciones de tráfico y 38.97 ppb en estaciones rurales o de fondo (Agencia Ambiental Europea , 2021). Estudios más actualizados que relacionan este indicador en diferentes regiones del mundo reportan, por ejemplo, valores entre 38.3 ppb en 2001 y 51.9 ppb en 2017 en Corea del Sur, presentándose los máximos durante verano entre abril y septiembre (Kim, y otros, 2021). De otra parte, en sitios de monitoreo de Estados Unidos se registraron valores para MDA8 entre 46.1 y 42.4 ppb para el periodo 2003 – 2017 (Lei, Talbot, Wang, Wang, & Estes, 2019). Similarmente, se ha identificado que entre 2000 y 2014 más del 70% de los sitios de monitoreo de Estados Unidos presentaron valores de MDA8 por encima de 60 ppb por más de 25 días al año (Fleming, y otros, 2018).

Finalmente, entre otra de las aplicaciones del MDA8 se encuentra su uso como variable de entrada en la estimación y calibración de modelos fotoquímicos regionales para estimar concentraciones de O<sub>3</sub>, proporcionando reproducibilidad de tendencias e información sobre la variabilidad de posibles impactos en la salud (Travis & Jacob, 2019; Lefohn A. , y otros, 2018)

Para el caso del SOMO10 diario, se identifica el mismo patrón de comportamiento observado en el MDA8 en ambas definiciones (EPA y EU), patrón observado por *Lefohn et al. (2018)* en donde se identificó que el SOMO10 guarda una relación directa con indicadores influenciados por altos niveles de concentración como lo es el MDA8. No obstante, su interpretación diaria no cobra sentido ya que sus resultados son similares al MDA8 y su implementación no permite correlacionar cambios en las concentraciones o evaluar impactos en los receptores; así pues la aplicación más común para este indicador es generar la suma anualizada de SOMO diario o en su defecto estimar el indicador a través de la suma de los valores resultantes de la diferencia entre el MDA8 y el valor umbral de 10 ppb. En cuanto a la distribución espacial del SOMO10, se observa el mismo patrón del capítulo anterior donde existe una fuerte relación con la densificación de las ciudades, los patrones de emisión, así como con el transporte de precursores y O<sub>3</sub> remanente, siendo México el país con los mayores niveles observados.

Para el caso de los indicadores experimentales W90 – 5h y W126 – 24h, en los que se aplica un método numérico de ponderación de acuerdo con los niveles de concentración de O<sub>3</sub>, se observan sesgos estadísticos positivo con una distribución de datos hacia la derecha, con valores para la mediana menores al promedio en todos los casos. En la Figura 3.2 se pueden observar dos ejemplos del histograma de los datos de algunos indicadores (W90 – 5h y AOT40), así como la curtosis y asimetría de la distribución, donde se identifica un comportamiento no homogéneo con valores máximos no relacionados al patrón de los datos.

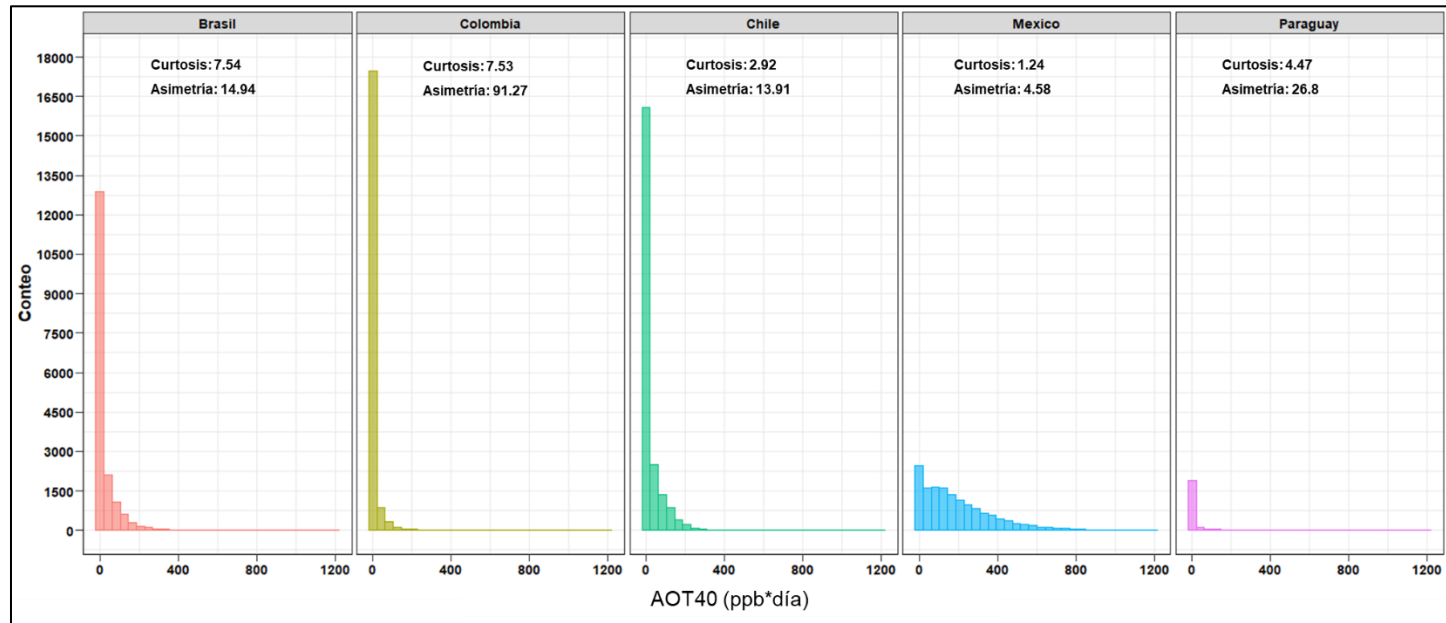
Los indicadores W90 y W126 corresponden a indicadores experimentales sin umbrales, desarrollados bajo condiciones controladas de laboratorio por *Lefohn et al. en 1988 y 2010*. Estos indicadores ponderan cada rango de concentración asignando un valor de peso o significancia de acuerdo con sus niveles horarios, siendo los valores medios y altos (por encima de 50 ppb) los de mayor peso y presentándose diferencia en el cálculo de los indicadores principalmente los niveles bajos.

Específicamente, el W90 promedio de 5 horas cuenta con aplicaciones en la salud humana debido a la correlación hallada entre la respuesta de la función pulmonar frente a altos niveles de O<sub>3</sub>, específicamente para la 4ª concentración más alta de W90 en un año, también conocido como A4W90.

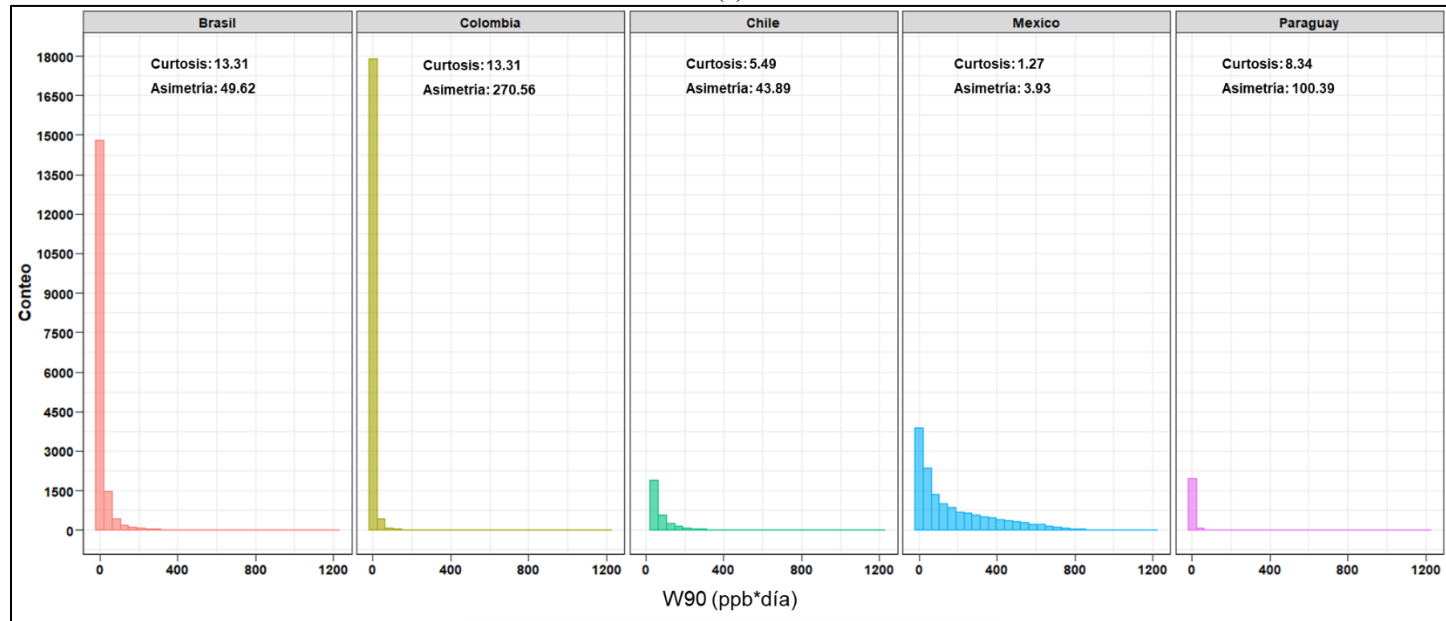
De la distribución de los indicadores (W90, W126) se observa que, para el caso de Brasil, Colombia, Chile y Paraguay la distribución de los datos está concentrada en la media presentando una curtosis leptocúrtica con valores superiores a 2.92 como el caso de Chile, con asimetría estadísticas hacia la derecha con valores por encima de 14.94 como el caso de Brasil. Para estas distribuciones en general no se identifica un efecto relevante con respecto al tipo de localización geográfica del país y, por el contrario, los rangos para los indicadores dependen fuertemente de los niveles de concentración de O<sub>3</sub> en cada país, los cuales en general se encuentran en los mismos rangos intercuartílicos (ver sección 2.2.1).

Para el caso del AOT40 diario en periodo diurno [8:00-19:59 h], se identificó el mismo patrón de comportamiento sesgado positivo al observado en W90 – 5h y W126 – 24h, estos resultados concuerdan con la definición del indicador, estimado como el valor total acumulado de los niveles de O<sub>3</sub> que superan los 40 ppb durante un periodo de análisis, por lo que se es concentraciones esperaríamos que para niveles de O<sub>3</sub> superiores a 40 ppb ambos indicadores tendrán un aporte significativo en su cálculo y consecuentemente tendrán una correlación positiva directa.

Se destaca el caso de México que presenta una distribución asimétrica menor con respecto a los demás países con valores de hasta 3.93 y curtosis más cercanas a cero; en este sentido, los valores para estos indicadores no homogéneos fueron hasta cuatro veces superiores con respecto a los observados en los indicadores MDA8 y SOMO10, registrando percentiles 99 de hasta 781.45 ppb para W90 y 1052.67 ppb para W126, resultados para la serie temporal que no superan los límites establecidos por la EPA. Estos resultados en México se relacionan directamente con los altos niveles de concentración observados en este país, en donde todas las estaciones de tráfico han indicado poseer una fuerte relación en la dinámica de emisión de precursores de O<sub>3</sub> y consecuentemente altos niveles de este contaminante en la ciudad, ver sección 2.3.3.



(a)



(b)

Figura 3.2. Histograma de algunos indicadores de O<sub>3</sub> no homogéneos: (a) W90 – 5h, (b) AOT40

### 3.3.2. CORRELACIÓN ENTRE INDICADORES Y CONCENTRACIONES DE O<sub>3</sub>

La Figura 3.3 presenta el coeficiente de correlación de Spearman general para todas las estaciones y cada par de variables evaluadas en la base de datos generada en el presente estudio. Se identificó que 9 de las 10 variables estudiadas presentaron una correlación positiva fuerte con valores para el coeficiente de Spearman superiores al 0.67, indicando su relación directa entre el método de cálculo de cada indicador con los niveles de concentración de O<sub>3</sub>, siendo estos proporcionales entre sí. Además, se observó un valor de Spearman igual a 1 entre el par de variables MDA8 – EPA, MDA8 – EU y SOMO10. De otra parte, se observó que el promedio para el periodo nocturno (periodo comprendido entre las 8 pm y las 7 am), fue la única variable que guardó la menor de las relaciones con valores para el coeficiente de Spearman entre 0.13 en comparación con el AOT40 y 0.71 en comparación con el promedio diurno (periodo comprendido entre las 8 am y 6 pm), indicando que, aunque el efecto del promedio nocturno es positivo y proporcional no es tan relevante en términos globales para los cálculos de indicadores, los cuales se podrían estimar aún en ausencia de datos durante el periodo nocturno y los valores representarían una aproximación por encima del 60%.

Complementariamente, la Tabla 3.3.3 presente el análisis de componentes principales (ACP), para todas las variables y estaciones evaluadas. Del ACP, se puede observar que nuevamente el 90% de las variables evaluadas presentaron un valor en el primer componente (PC1) por encima de 0.307 y únicamente el promedio nocturno presentó la menor contribución de varianza explicada en el PC1 con tan solo 0.113, ratificando la fuerte correlación entre los diferentes indicadores evaluados y cómo la exclusión del promedio nocturno podría no afectar de manera drástica el cálculo de los indicadores, a excepción del promedio diario, ya que se obtuvo en el segundo componente (PC2) valores entre 0.413 y 0.814 para el promedio diario y el promedio nocturno, indicando la relevancia específica entre este par de variables. Adicionalmente se puede observar que con el PC1 se explica un 82.4% de la varianza de la base de datos, al adicionar el PC2 y su indicativo entre promedio nocturno y promedio diario se representa el 95% de la muestra evaluada.

La variedad de aplicación de indicadores, así como las múltiples formas de interpretación de patrones y asociaciones de este conjunto de indicadores de salud humana y vegetación, permiten identificar que, dependiendo del indicador o conjunto de indicadores elegidos para evaluar las condiciones de contaminación de una región, se puede generar como producto diferentes estrategias de control de emisiones y conclusiones sobre la distribución de los datos de O<sub>3</sub>. Aunque la correlación entre indicadores es alta, por encima del 67%, es indispensable evitar centrarse únicamente en las concentraciones promedio o medianas de O<sub>3</sub> ya que algunos indicadores como el MDA8 podrán reflejar correctamente el efecto de concentraciones “altas” (por encima de los estándares recomendados de 75 ppb), mientras que, otros indicadores se enfocan en un rango más amplio de los datos como el SOMO10, AOT40 o W126 y la magnitud de sus cambios ocurren en diferentes partes del rango de la distribución de los datos (Lefohn, y otros, 2017; Lefohn A. , y otros, 2018).

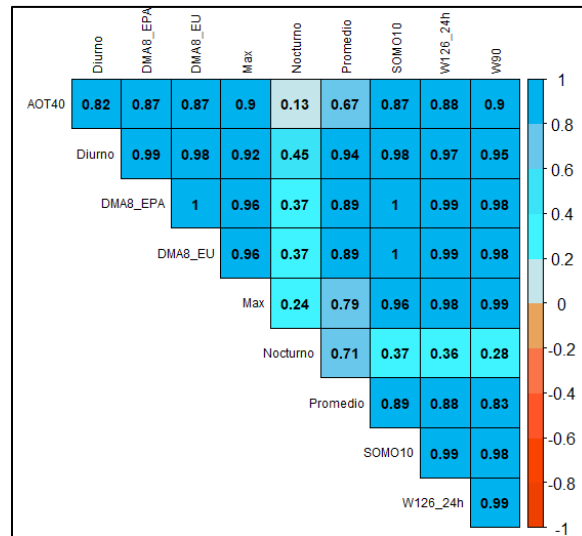


Figura 3.3. Correlación de Spearman entre las variables evaluadas

Tabla 3.3.3. Análisis de componentes principales (PCA)

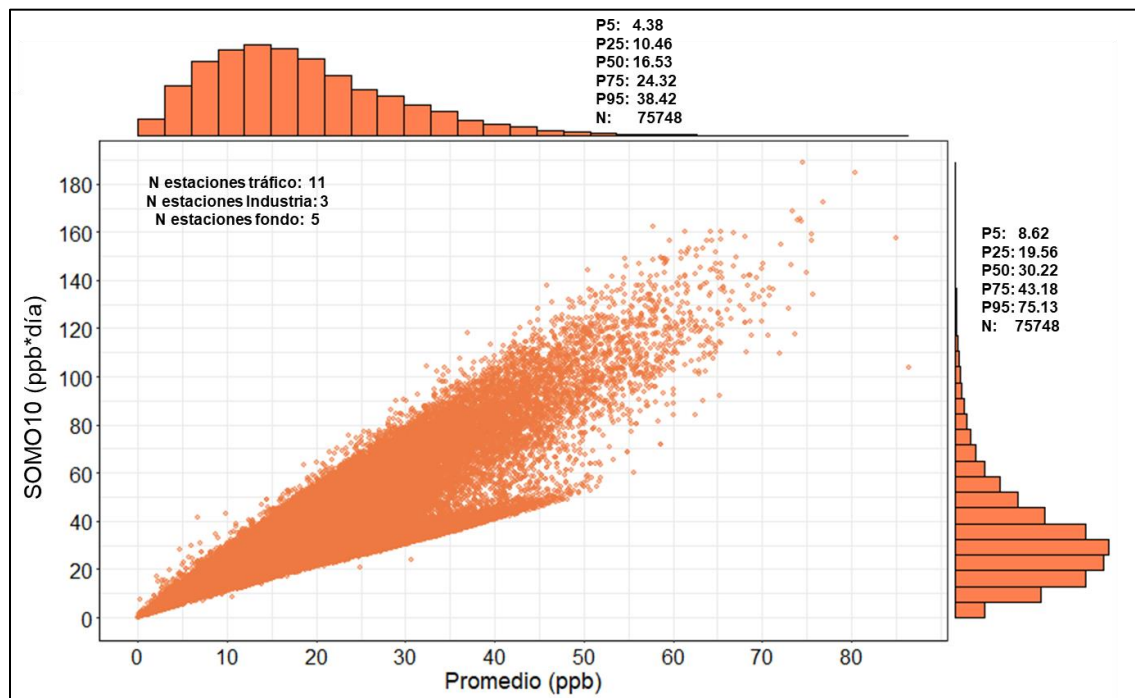
Componente	PC1	PC2	PC3
Promedio	0.307	0.413	-0.057
Diurno	0.339	0.096	-0.263
Nocturno	0.113	0.814	0.362
Max	0.334	-0.128	-0.214
MDA8_EPA	0.343	-0.001	-0.259
MDA8_EU	0.343	3.07E-05	-0.259
SOMO10	0.343	3.07E-05	-0.259
W90	0.313	-0.237	0.512
AOT40	0.328	-0.212	0.322
W126_24h	0.324	-0.199	0.426
Eigenvalores	8.238	1.264	0.398
Desviación estándar	2.870	1.124	0.632
% de varianza	82.4	12.6	3.9
% acumulado	82.4	95	98.9

Entre las diferentes alternativas de análisis y visualización, el presente capítulo propone gráficos entre las variables como se muestra en la Figura 3.4 y en la Figura 3.5, donde se observa la distribución de un indicador para la salud humana (SOMO10) y un indicador de impacto en la vegetación (AOT40) en función de las concentraciones promedio diarias de O<sub>3</sub> para todas las estaciones analizadas; la estadística básica de cada variable se presenta en los ejes marginales. Se puede observar que, para el caso del SOMO10, se presenta una correlación lineal proporcional y los valores de la mediana poseen una relación entre el 54 y 60% con valores de la mediana de 16.53 ppb para el promedio y 30.22 ppb\*día. Esta distribución se mantiene en el rango intercuartílico del 25 (P25) al 75 (P75) encontrándose el 50% de los datos entre 10.46 y 24.32 ppb para el promedio y 19.56 y 43.18 ppb\*día, presentándose datos atípicos mínimos debido al leve sesgo estadístico positivo de los datos que presentan una distribución de campana asimétrica hacia la derecha principalmente para concentraciones por debajo de los 25 ppb.

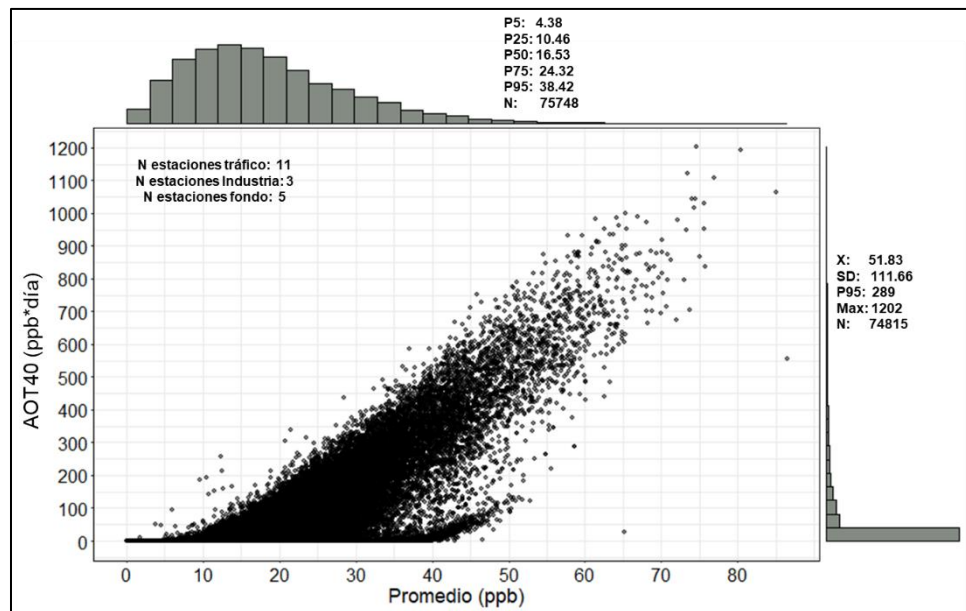


En contraposición, para el caso del AOT04, cuyo coeficiente de Spearman fue de 0.67, no se observa una correlación lineal entre ambas variables y por el contrario se identifica un leve comportamiento exponencial, en donde para datos de promedio inferiores a los 20 ppb no parece existir un efecto significativo en el ATO40, pero a medida que aumentan los valores del promedio, el AOT40 tiende a aumentar exponencialmente hasta llegar a máximos para este indicador de hasta 1202 ppb\*día. Además, se destacan los datos atípicos entre los 40 y 50 ppb para el promedio en donde los datos de AOT40 presentan una amplia distribución de valores y pareciera existir un subgrupo en los datos que comienzan desde cero; no obstante, este comportamiento es atribuido a la naturaleza del indicador mismo y como es de esperarse para promedios por encima de 40 ppb se obtendrá un incremento proporcional en el indicador.

Estos resultados demuestran la necesidad de definir con claridad la población de estudio y conocer los niveles de distribución de los datos promedio de  $O_3$  ya que, por ejemplo, bajo altos niveles de concentración de  $O_3$ , se reflejan altos valores para AOT40, para lo que se espera una reducción en la eficiencia y capacidad productiva de la vegetación y los cultivos de acuerdo con las características biológicas de las especies. Estas características convierten al AOT40 en un indicador idóneo en aplicabilidad en estaciones de fondo o localizaciones rurales, lo cual permitirá gestionar de manera adecuada la siembra de cultivos o la protección de bosques y especies vegetales. No obstante, su aplicación en estaciones de tráfico o localizaciones urbanas podría no representar adecuadamente la población predominante (salud humana), por lo que se recomendaría el uso de indicadores como el SOMO10 para regiones con concentraciones de  $O_3$  en rangos intercuartílicos entre los 10 a 35 ppb o el uso del MDA8 para regiones con concentraciones en rangos intercuartílicos entre 35 y 75 ppb (Mills, y otros, 2018; Lefohn, y otros, 2017).



**Figura 3.4. Correlación entre un indicador de salud humana (SOMO10) y el promedio diario de  $O_3$  en todas las estaciones**

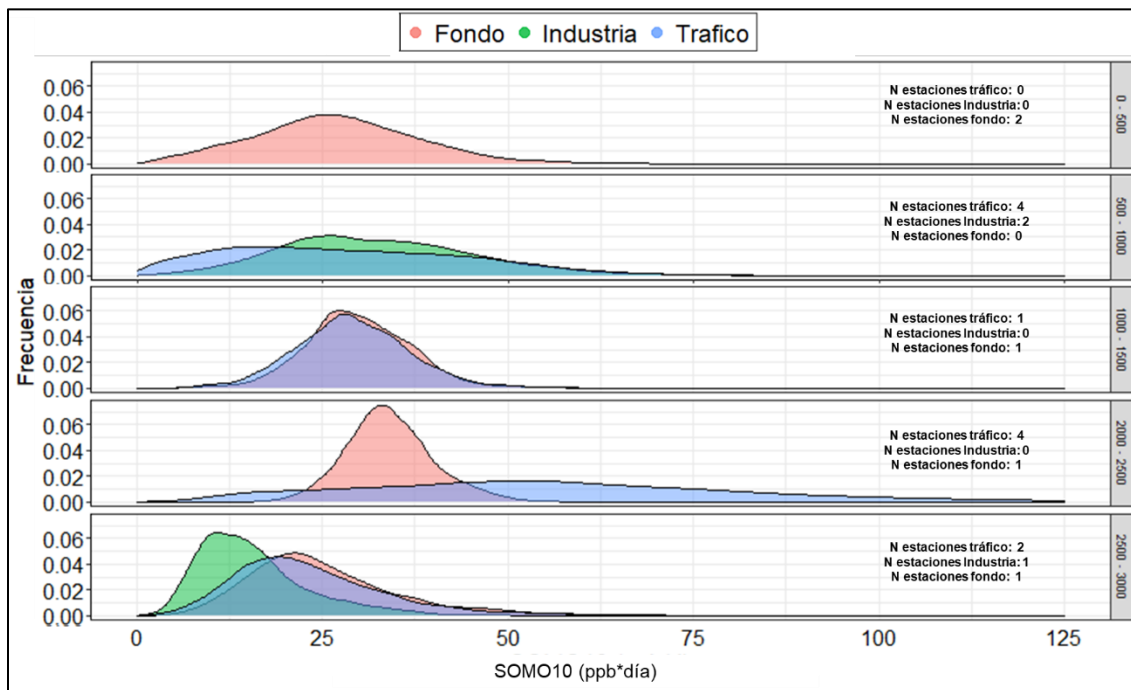


**Figura 3.5. Correlación entre un indicador de vegetación (AOT40) y el promedio diario de  $O_3$  en todas las estaciones**

Ahora bien, una vez relacionado cada par de variables, se pueden incluir subgrupos al análisis identificando el efecto de variables como por ejemplo el tipo de estación o la altitud en los datos. En este sentido, la Figura 3.6 y la Figura 3.7 presentan dos ejemplos de alternativas de visualización que permiten mejorar estos análisis. La primera (Figura 3.6) presenta el gráfico de densidad del indicador de impacto a la salud SOMO10 y se relacionan por código de colores el tipo de estación y por subgráficas las alturas de las estaciones involucradas en los promedios, de allí se puede observar que el rango de alturas comprendido entre los 2500 a 3000 m.s.n.m. (estaciones de Colombia) presentó los menores valores de SOMO10, independientemente del tipo de estación. Mientras que el rango comprendido entre los 2000 y 2500 m.s.n.m., presentó los valores más altos de SOMO10, e incluyó la distribución más amplia de todas las estaciones para el caso específico de las estaciones tipo tráfico, estaciones relacionadas a México D.F. Para los demás rangos de altitud existe una leve similitud con valores para SOMO10 predominantes entre los 25 y 40 ppb\*día.

La segunda (Figura 3.7) presenta el diagrama de dispersión entre el promedio diario de  $O_3$  y el AOT40 en función del tipo de estación por código de colores y por subgráficas las alturas de las estaciones involucradas. En general, se puede observar allí que los mayores valores para este indicador se relacionan principalmente con estaciones de tráfico, siendo nuevamente en el rango entre los 2000 y 2500 m.s.n.m. el de los mayores registros. Para el caso de las estaciones de fondo no se evidencia un efecto relevante en los registros del AOT40 independiente de la altitud debido a los pocos registros para el promedio por encima de los 40 ppb; similarmente para las estaciones de tipo industria se presenta baja influencia en los altos niveles de AOT40 aun cuando los niveles para el promedio superan los 40 ppb, comportamiento que sí se presenta en las estaciones de tráfico, resultados relacionados a los patrones de emisión de precursores relacionados al tráfico vehicular que suelen inducir los máximos registros de concentración durante las horas de alto tráfico vehicular, ver sección 2.3.3.

Como parte de las responsabilidades de las entidades gubernamentales y privadas, así como de los investigadores y el público en general, se debe gestionar adecuadamente el uso de los recursos dedicados a la reducción de la contaminación del aire, anticipando que esta acción reducirá los riesgos potenciales en la salud humana y la vegetación. Para que esto ocurra de manera correcta es indispensable tener un conocimiento acerca de nuestro entorno y las configuraciones locales del área a impactar, además seleccionar adecuadamente un indicador representativo de la población predominante permitirá identificar los cambios potenciales en el riesgo debido al cambio en las emisiones. La implementación de diferentes indicadores de exposición, como los presentados en este capítulo, podrían llevar a conclusiones diferentes con respecto al tipo de evaluación de potenciales riesgos y su relación con las estrategias de control. Por ejemplo, en China las recientes reducciones en las emisiones de precursores no generaron una reducción en las concentraciones de O<sub>3</sub> y por contrario aumentaron, resaltando la importancia de comprender cómo los cambios en los patrones de distribución de O<sub>3</sub> influyen en los cambios de magnitud de los indicadores de O<sub>3</sub>. Esto permitirá predecir o evaluar los posibles cambios en los receptores y la efectividad de las estrategias de control de la contaminación (Lefohn, y otros, 2017; Lefohn A. , y otros, 2018).



**Figura 3.6. Gráfico de densidad para tipos de estación para el indicador SOMO10 en función de la altitud (m.s.n.m.)**

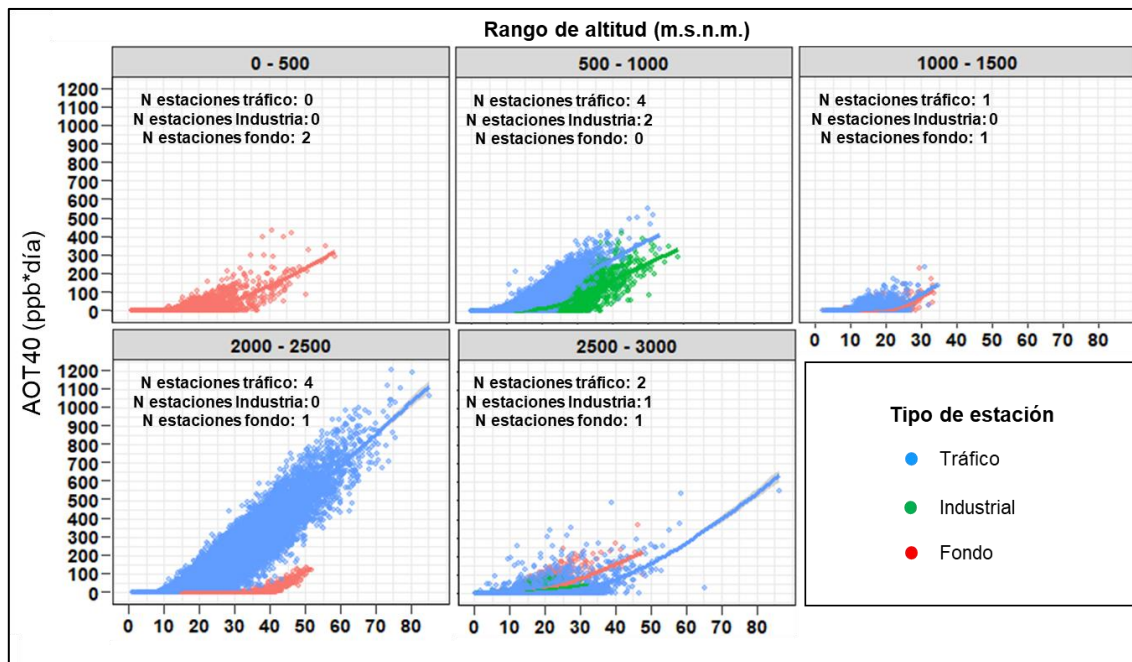


Figura 3.7. Correlación entre el AOT40 y el promedio de O<sub>3</sub> en función del tipo de estación y la altitud (cada 500 m.s.n.m.)

### 3.3.3. IMPLEMENTACIÓN DE INDICADORES DE O<sub>3</sub>

Actualmente, las autoridades locales tienen la obligación de realizar esfuerzos para evaluar los niveles de contaminación del aire en ambientes rurales y urbanos. Se deben entonces realizar estudios enfocados a identificar, reducir y tomar acciones para mitigar esta problemática. Las decisiones tomadas por las autoridades deberán ser soportadas por políticas regionales que permitan la inversión en investigación e implementación de sistemas más limpios y eficientes que reduzcan las emisiones de contaminantes atmosféricos (Corpocaldas y UN, 2019a). En este sentido, la Tabla 3.4 presenta un resumen de los valores límites permisibles y recomendados para O<sub>3</sub> de algunas organizaciones alrededor del mundo y en particular en las leyes aplicables de cada país evaluado en la presente tesis de investigación.

Se puede observar allí que todas estas organizaciones cuentan con un estándar para tiempos de exposición de 8 horas, siendo el límite más restrictivo el de Colombia, acogiendo las recomendaciones de la OMS con un valor establecido en 50 ppb; en contraste México cuenta con normativa para tiempos de exposición horaria para este contaminante, ajustándose a las recomendaciones de la Unión Europea con un valor establecido en 90 ppb. Asimismo, en su reciente publicación la OMS incluyó un indicador para la temporada alta (temporada estacional cálida con los mayores valores de O<sub>3</sub>), en donde se relaciona el máximo promedio octohorario diario (MDA8) en lugar del promedio de 24 horas, debido a la fuerte variación diurna de las concentraciones de O<sub>3</sub>, soportando con ello el uso de estándares en tiempos de exposición de 8 horas aplicados en la actualidad en los países latinoamericanos estudiados (WHO, 2021).

**Tabla 3.4. Resumen de límites máximos permisibles y recomendados en aire ambiente para O<sub>3</sub>**

Organización	Referencia	Estándar de acuerdo con el tiempo de exposición	
		1 hora (ppb)	8 horas (ppb)
OMS	2021 World Health Organization Air Quality Guidelines (WHO-AQG) <sup>a</sup>	-	50
EPA (USA)	United States Environmental Protection Agency (EPA) standards. NAAQS: 40 CFR part 50	120	80
EU	European Union (UE). Directive 2008/50/CE	90	60
MADS (Colombia)	Resolución 2254 de 2017 del actual Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible	-	50
MSGP (Chile)	Decreto 112 del actual Ministerio Secretaría General de la Presidencia	-	60
CETESBE (Brasil)	Decreto estatal 59.113 de 2013 de la Compañía Ambiental del Estado de São Paulo	-	70
SEMARNAT (México)	Norma Oficial Mexicana 020 de 2014 de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales	90	70
SEAM (Paraguay)	Resolución 259 de 2015 de la actual Secretaria del ambiente	-	60

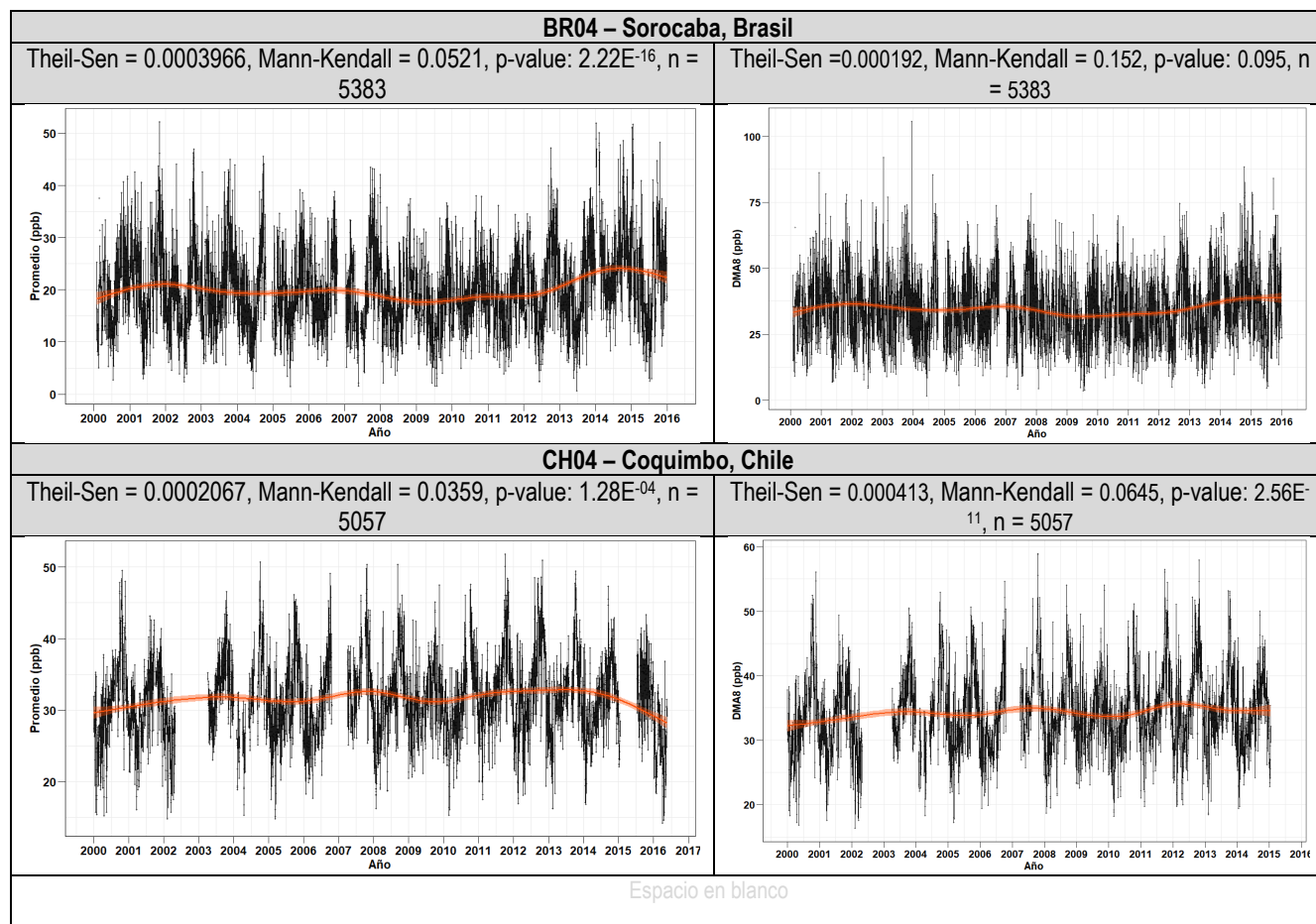
Establecer límites de indicadores permite dar seguimiento a las estrategias de control de la contaminación del aire propuestas, ya que el no cumplimiento de ellas promueve y exige a las autoridades competentes y a la comunidad en general el desarrollo e implementación de acciones directas en las regiones contaminadas para ajustarse a los estándares permitidos. Entre las estrategias actualmente definidas por la EPA para la reducción del O<sub>3</sub> se encuentran la implementación de vehículos con alta tecnología de control de emisiones, programas de inspección de vehículos, exigencia de combustibles más limpios que reduzcan las emisiones de NO<sub>x</sub> y COV's, establecimiento de límites restrictivos en el uso de solventes industriales, así como en emisión de centrales eléctricas y fuentes de combustión industriales, lo cual implica la mejora de sistemas de ingeniería como la recuperación de valores (EPA, 2022).

En concordancia con fomentar el uso de indicadores como el MDA8, la Tabla 3.5 presenta el estimador de Theil-Sen y la prueba de Mann-Kendall comparativa entre el MDA8 (definición EPA) y el promedio diario de O<sub>3</sub> para las estaciones con los niveles más altos de cada país de forma ejemplificada. Se puede observar allí que, en términos generales, la dirección y magnitud de las tendencias se mantienen en el mismo orden de magnitud numérico conservando el mismo número de decimales para el estimador de Theil-Sen y la prueba de Mann-Kendall, sin embargo, en términos de significancia "*p-value*", sí se presentan cambios considerables como lo es el caso de la estación Sorocaba BR04, cuyo valor fue de  $2.22E^{-16}$  para el promedio diario y de 0.095 para el MDA8 indicando cómo la variabilidad diurna del O<sub>3</sub> puede representar un aspecto clave en el entendimiento de la contaminación por O<sub>3</sub>.

Al observar las gráficas de temporalidad (ver Figura 3.8) no se identifican cambios considerables en los patrones de los datos, esto puede ser debido a la fuerte relación que guardan el MDA8 y el promedio diario, en donde para este estudio se identificó una relación lineal de hasta un 89%. Esto a su vez puede deberse a la existencia de una correlación entre los máximos horarios y los máximos octohorarios, en donde se han observado diferencias entre el 10% y el 40%, siendo superiores los registros para el promedio octohorario. Además, generalmente ambas agregaciones temporales se encuentran en el mismo rango de datos (WHO, 2021).

**Tabla 3.5. Estimador de Theil-Sen y prueba de Mann-Kendall para las concentraciones promedio diario de O<sub>3</sub> y el MDA8 en las estaciones con los niveles más altos para cada país**

País	Ciudad	Estación (ID)	Promedio diario			MDA8 – EPA			N° datos
			Estimador de Theil-Sen	T Mann-Kendall	p-value	Estimador de Theil-Sen	T Mann-Kendall	p-value	
Brasil	Sorocaba	BR04	0.0003966	0.0521	2.22E-16	0.000192	0.152	0.095	5383
Chile	Coquimbo	CH04	0.0002067	0.0359	1.28E-04	0.000413	0.0645	2.56E-11	5057
Colombia	Bogotá.	CO05	-0.000318	-0.0327	2.29E-03	-0.000898	-0.0704	5.47E-11	3859
México	México D.F.	ME01	-0.001416	-0.0952	2.22E-16	-0.000949	-0.0465	4.87E-07	4597
Paraguay	San Lorenzo	PA01	0.0016999	0.084	2.22E-16	0.0018	0.0679	2.2E-06	2164





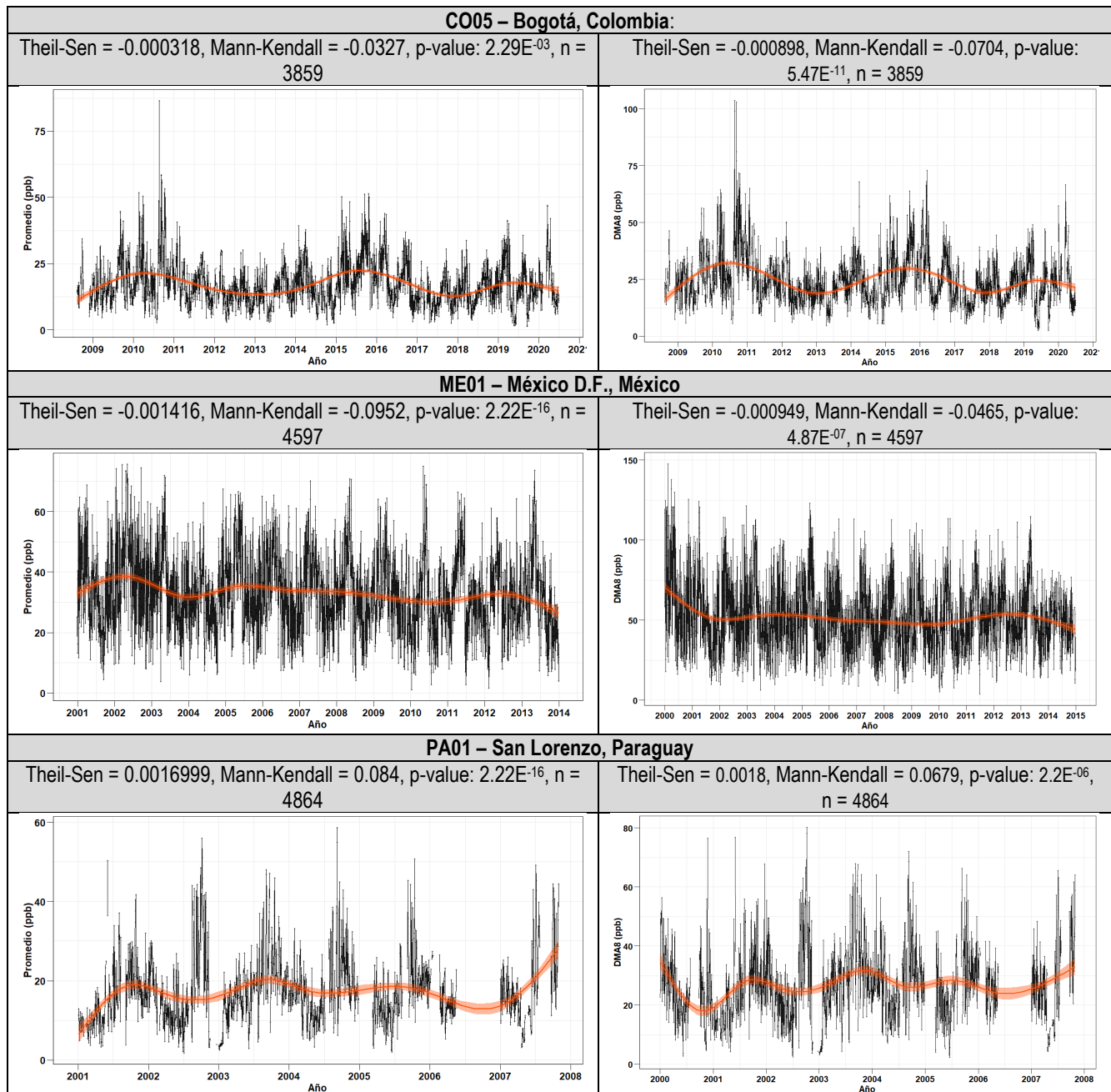
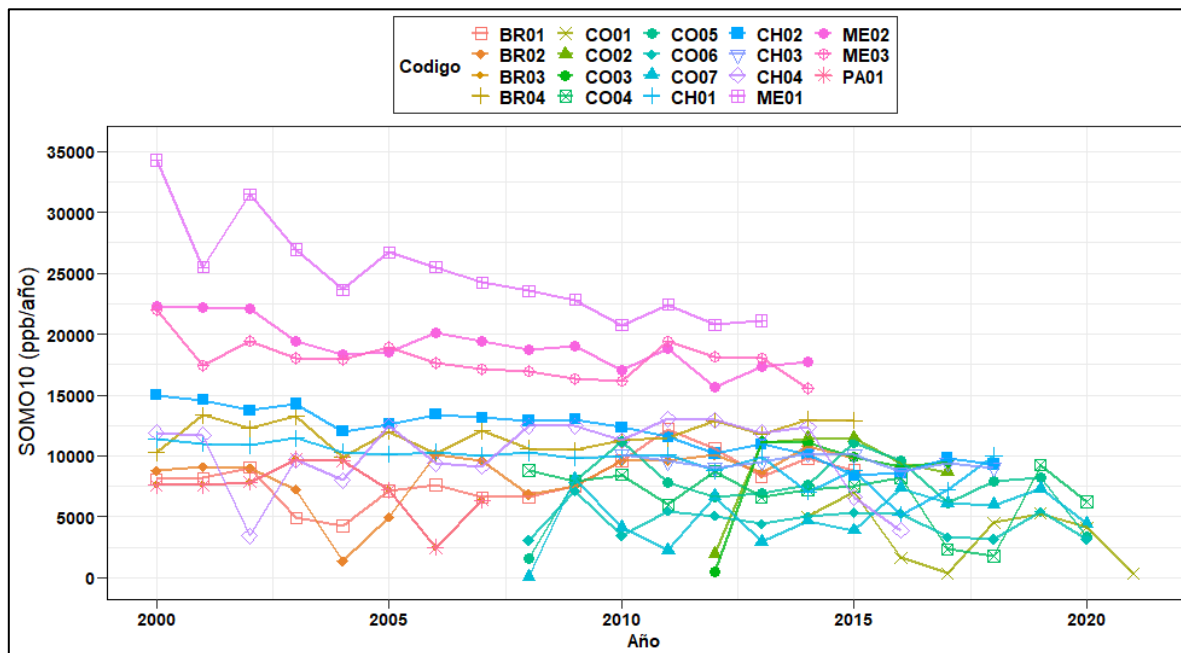


Figura 3.8. Análisis de tendencia comparativo entre el promedio diario y el MDA8 - EPA en las estaciones con los registros más altos de cada país

Entre otro de los indicadores de interés para evaluar impactos en la salud humana, resaltan el SOMO10 y SOMO35 los cuales corresponden a indicadores con umbrales de concentración determinados para aplicación en la modelación integrada de la tasa de mortalidad para periodos de exposición a corto plazo (Lefohn A. , y otros, 2018). La Tabla 3.6 presenta los resultados anualizados del SOMO10 para cada estación evaluada, se puede observar allí que los datos se encontraron entre 1328 ppb registrado en BR02 para 2004 y 34303 ppb registrado en ME01 durante el 2000.

De manera complementaria la Figura 3.9 presenta la serie temporal anual de este indicador, allí se puede evidenciar de manera más clara la tendencia de la disminución relacionada con este indicador y consecuentemente, la potencial reducción en el impacto nocivo ocasionado por bajos niveles de O<sub>3</sub> en los receptores de las ciudades latinoamericanas. Debido a la fuerte relación epidemiológica entre los niveles bajos de concentración (por debajo de los 10 ppb) y la mortalidad prematura, el SOMO10 ofrece una alternativa viable para estimar impactos en la salud humana en un rango más amplio de distribución de O<sub>3</sub> en comparación con el SOMO35 (Belle, Peng, & Dominici, 2006; Lefohn A. , y otros, 2018).

Al comparar con otros estudios, se evidenció una tendencia similar en Norteamérica, la cual presentó una tendencia a la disminución debido a la baja dispersión de datos, que variaron entre los 10 y 30 ppb influenciando de manera significativa la reducción del SOMO10. En contraste, Europa ha presentado una tendencia de aumento en los niveles de este indicador durante la última década aun cuando las emisiones de algunos precursores han disminuido; fenómeno relacionado con los altos registros de concentración, por encima de los 50 ppb, generando poco o nulo desplazamiento a niveles bajos de O<sub>3</sub>. Finalmente, Asia no presentó cambios en las series temporales debido a registros de concentraciones entre los 30 y 60 ppb (Lefohn, y otros, 2017; Fleming, y otros, 2018).



**Figura 3.9. Serie temporal anual del indicador SOMO10 para cada estación evaluada**





El AOT40 es un indicador diseñado para evaluar el potencial de afectación por lesiones, crecimiento y/o rendimiento en especies vegetales y cultivos debido a la presencia de O<sub>3</sub>. Para el 2018, este indicador fue adoptado por los 51 países signatarios del convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia (CLRTAP, por sus siglas en inglés) de la ONU. Actualmente, el AOT40 es utilizado por la Directiva de la Unión Europea sobre la calidad del aire y aire limpio, siendo su cálculo integrado durante el periodo aproximado de luz solar [8:00-19:59 h]. Este indicador tiene un valor objetivo para proteger la vegetación de 9000 ppb\*hora para periodos de exposición de 3 meses (Mills, y otros, 2018; Lefohn A. , y otros, 2018).

En este sentido y para dar una aplicabilidad a los datos de las ciudades latinoamericanas, la Tabla 3.7 presenta el promedio total de cada trimestre para cada ciudad evaluada, se puede observar que México D.F. fue la única ciudad que excedió el límite de la UE con valores máximos entre abril – junio alrededor de 58033.7 ppb\*hora y mínimos entre julio – septiembre con valores alrededor de 29931.5 ppb \* hora. Para los demás países no se presentaron registros por encima de 6043.5 ppb \* hora como fue el caso de Santiago de Chile entre enero y marzo; por su parte, Manizales registró el menor de los valores con 50.7 ppb \* hora entre abril y junio.

Adicionalmente, la CLRTAP propone valores críticos (valores que han demostrado la aparición de efectos adversos directos) para AOT40 en función de la especie o cultivo los cuales podría ser usados como referencia y aplicados directamente de acuerdo con el tipo de cultivo y el periodo de siembra de las ciudades estudiadas si aplica, por lo que se recomienda recalcular y adaptar la interpretación de estos indicadores de acuerdo con los periodos de siembra de una región, latitud o especie específica. Entre los valores críticos destacan algunas especies como: granos (basado en trigo) con 3000 ppb\*hora en 3 meses, frutas (basado en tomates) con 8000 ppb\*hora en 3 meses; biomasa total (árboles perineales) de 5000 ppb\*hora en 6 meses; biomasa cercana al suelo natural y seminatural 5000 ppb\*hora (Mills, y otros, 2018; Lefohn A. , y otros, 2018).

Al comparar los resultados de AOT40 con otros estudios, se identificó una distribución similar en las regiones de Asia del Sur durante 2015, en donde las mayores concentraciones se obtuvieron en las áreas dominadas por especies tropicales y subtropicales con valores por encima de 80 ppb\*hora para el AOT40 (Marco, Anav, Sicard, Feng, & Paoletti, 2020). Por otro lado, entre el 2010 y 2014 se estimó un promedio global de 13718 ppb\*hora para el AOT40 para árboles perineales en una ventana temporal de 6 meses, valor dos veces superior al recomendado para este tipo de especies (5000 ppb\*hora), un indicativo de alto riesgo por posibles daños en estas especies, las cuales cubren cerca del 87.3% de la superficie global. Adicionalmente, se reportaron valores más altos para AOT40 en regiones de mayor altitud en comparación con regiones costeras o a nivel del mar (Mills, y otros, 2018).

El W126 promedio diario o 24 horas cuenta con aplicaciones en la protección de la vegetación debido a la afectación acumulativa en las plantas por exposición al O<sub>3</sub>. Actualmente la EPA usa este indicador para evaluar las condiciones regionales rurales estableciendo un valor límite de 17000 ppb\*hora en periodos acumulados de 3 meses para el aseguramiento de la protección de plantas, árboles y ecosistemas. En este sentido la Tabla 3.8 presenta el promedio total para las ciudades evaluadas durante los trimestres del año.

Se identificó un patrón similar al encontrado en el AOT40, en donde nuevamente se observó que la única ciudad que excede los límites recomendados, en esta ocasión por la EPA, fue México D.F. registrando un valor máximo de 64570.2 ppb \* hora durante abril – junio, seguido por Santiago de Chile con 11447.7 ppb \* hora en enero – marzo y Manizales en último lugar con un valor de 15 ppb \* hora entre abril – junio. Finalmente, resalta la adaptabilidad del W126 debido a la distribución no normal de este indicador, permitiéndole identificar efectos a diferentes agregaciones temporales para la evaluación del impacto de O<sub>3</sub> en los cultivos, por lo que se recomienda recalcular y adaptar la interpretación de estos indicadores de acuerdo con los periodos de siembra de una región, latitud o especie específica (Lefohn A. , y otros, 2018; Mills, y otros, 2018).

Al comparar los resultados de W126 con otros estudios, se identifica una similitud con lo observado en algunos países de Asia del Sur durante 2015, en donde las mayores concentraciones de este indicador se obtuvieron en las áreas con los mayores niveles de O<sub>3</sub>, con valores por encima de 100 ppb\*hora, áreas que suelen a su vez tener altos porcentajes de cobertura vegetal, dominadas principalmente por especies tropicales y subtropicales como las observadas en las ciudades colombianas (Marco, Anav, Sicard, Feng, & Paoletti, 2020). Por otro lado, entre el 2010 y 2014 se estimó un promedio global de 5719 ppb\*día para el W126 en una ventana temporal de 3 meses, con una excedencia de aproximadamente del 2.1% del total de sitios de estudio disponibles en TOAR para la fecha (Mills, y otros, 2018).

**Tabla 3.7 Valores promedio trimestrales para AOT40 en cada ciudad evaluada**

AOT 40 (ppb * h 3 meses)					
Trimestre		Enero - Marzo	Abril - Junio	Julio - Septiembre	Octubre - Diciembre
País	Ciudad				
Brasil	Sao paulo	2795.3	864.2	2040.1	3588.7
	Sorocaba	1011.9	657.7	1737.0	1682.5
Chile	Santiago de chile	<b>6143.5</b>	1874.2	905.9	4210.3
	Talagante	821.4	245.8	133.7	383.7
	Coquimbo	163.1	175.8	356.9	477.8
Colombia	Manizales	84.6	<b>50.7</b>	84.1	51.7
	Medellín	1006.5	933.6	885.3	688.4
	Bogotá	2234.1	508.6	526.7	841.9
México	México D.F.	50436.1	<b>58033.7</b>	<b>29931.5</b>	38198.9
Paraguay	San Lorenzo	267.4	148.8	753.9	632.0

Tabla 3.8. Valores promedio trimestrales para W126 en cada ciudad evaluada

W126 (ppb * h 3 meses)					
Trimestre		Enero - Marzo	Abril - Junio	Julio - Septiembre	Octubre - Diciembre
país	Ciudad				
Brasil	Sao paulo	4289.3	1291.4	3339.7	5661.7
	Sorocaba	2139.0	1332.3	3563.2	3526.8
Chile	Santiago de chile	<b>11447.7</b>	2816.8	1500.8	8233.4
	Talagante	1534.7	433.4	140.0	668.1
	Coquimbo	38.5	<b>15.0</b>	333.7	682.9
Colombia	Manizales	77.8	6.4	58.6	10.1
	Medellín	1509.4	1236.5	1294.3	948.5
	Bogotá	3765.3	707.6	695.9	1426.2
México	México D.F.	52586.8	<b>64570.2</b>	32789.7	39702.7
Paraguay	San Lorenzo	469.8	126.3	1462.2	1191.8

### 3.4. CONCLUSIONES PARCIALES

La variedad en la aplicación de los indicadores evaluados en el presente capítulo, sumado a las múltiples formas de interpretación de patrones y asociaciones entre el conjunto de indicadores y las configuraciones locales, como el tipo de estación o la micro localización de las estaciones, permite identificar que, dependiendo del indicador o conjunto de indicadores elegidos para evaluar las condiciones de contaminación de una región, se podría generar como producto la selección de diferentes combinaciones de estrategias de control de emisiones y/o generar conclusiones diferentes sobre la distribución de los datos de O<sub>3</sub> y su nivel de riesgo en los receptores.

A pesar de que la correlación entre indicadores se encontró por encima del 67%, es indispensable evitar centrarse en interpretar las concentraciones promedio o medianas de O<sub>3</sub>, ya que algunos indicadores como el MDA8 podrán reflejar correctamente el efecto de concentraciones “altas”, por encima de 75 ppb; mientras que, otros indicadores como el SOMO10 reflejarán de mejor manera el cambio en las magnitudes debido a las concentraciones “bajas”, por debajo de 35 ppb. Reducir las emisiones de precursores como el NO<sub>x</sub> al máximo, no necesariamente implica una reducción en las concentraciones de O<sub>3</sub>, por el contrario, concentraciones que anteriormente eran “bajas” aumentarán debido al cambio en las dinámicas químicas de la región, consecuentemente elevarán el nivel de riesgo o la ocurrencia de aumento de indicadores como el SOMO10.

De otra parte, se demuestra la necesidad de definir con claridad la población de estudio y conocer los niveles de distribución de los datos promedio de O<sub>3</sub>. Por ejemplo, el ATO40 es sensible a las concentraciones moderadas – altas de O<sub>3</sub>, por encima de 40 ppb, y tiene como objetivo evaluar la eficiencia y capacidad productiva de la vegetación o los cultivos, lo cual lo convierte en un indicador idóneo de aplicabilidad en estaciones de fondo o localizaciones rurales.

Así mismo, se recomienda adaptar estos indicadores de acuerdo con los periodos de siembra de una región o especie específica. De otra parte, la aplicación de indicadores de vegetación en estaciones de tráfico o localizaciones urbanas podría no representar adecuadamente la población predominante (salud humana), por lo que se recomendaría el uso de indicadores como el SOMO10 para regiones con concentraciones de O<sub>3</sub> en rangos intercuartílicos entre los 10 a 35 ppb o el uso del MDA8 para regiones con concentraciones en rangos intercuartílicos entre 35 y 75 ppb o superiores.

Finalmente, se destaca que implementar indicadores y generar sus respectivos estándares permite dar seguimiento a las estrategias de control de la contaminación del aire nacionales, regionales o globales, ya que el no cumplimiento de estos promueve y exige a las autoridades competentes y a la comunidad en general el desarrollo e implementación de acciones directas en las regiones contaminadas para dar una correcta gestión de la calidad del aire.

# CAPÍTULO 4

## EVALUACIÓN DE MODELOS DE PRONÓSTICO ESTADÍSTICO, CASO APLICADO DE DOS CIUDADES COLOMBIANAS

---

### 4.1. MODELOS DE PRONÓSTICO

El entendimiento de los patrones de comportamiento de los contaminantes atmosféricos y su relación con las características locales se han convertido en aspectos de gran interés en la predicción de la calidad del aire. Entender la variabilidad de las concentraciones de O<sub>3</sub> en cualquier escala temporal (horaria, diaria, mensual o anual) permite determinar las mejores estrategias de control para este contaminante. Entre las diferentes variables que influyen de manera directa en las concentraciones de O<sub>3</sub>, ver capítulos 2 y 3, se destacan las variables meteorológicas debido a su efecto directo en los procesos de transporte, formación, acumulación, y dispersión de los contaminantes. Además, éstas pueden ser utilizadas como insumos para la aplicabilidad en la predicción de la contaminación, gracias a la mejor cobertura de medición meteorológica mundial (Franceschi, Cobo, & Figueredo, 2018; Sharma, Mandal, Sharma, Shukla, & Singh, 2017; Cifuentes, Gálvez, González, Orozco-Alzate, & Aristizábal, 2021).

Entre las técnicas más comunes usadas para el pronóstico de la calidad del aire se destacan los enfoques determinísticos y los enfoques estadísticos. En algunos modelos determinísticos se incluyen aproximaciones de transporte químico que permiten simular las dinámicas de los mecanismos fisicoquímicos de la atmósfera, por lo que son herramientas robustas usadas en pronóstico, principalmente en áreas extensas; sin embargo, no explican la heterogeneidad en los datos observados en superficie. De otra parte, los modelos estadísticos utilizan directamente los datos de las variables para construir un modelo matemático mediante el reconocimiento de patrones, sin la necesidad de conocer los fenómenos fisicoquímicos de la atmósfera, lo cual convierte a estos modelos en herramientas prácticas de fácil uso y económicas; no obstante, solo pueden ser aplicadas para sitios de estudio específicos y la calidad del modelo dependerá de la confiabilidad de la información ingresada (Binaku & Schmeling, 2017; Cifuentes, Gálvez, González, Orozco-Alzate, & Aristizábal, 2021). Algunos de los modelos estadísticos comúnmente utilizados en el pronóstico de la calidad del aire son:

**Regresión de Vectores de Soporte (SVR, por sus siglas en inglés):** Es un algoritmo de aprendizaje automático desarrollado para el reconocimiento y clasificación de patrones. Este modelo consiste en una serie de vectores de soporte y coeficientes de modelos no lineales cuya construcción requiere los parámetros de entrada por parte del usuario, relacionados a la zona de inestabilidad ( $\epsilon$ ) y penalidad ( $c$ ), los cuales determinan el equilibrio entre el error de formación y complejidad del modelo (Luna, Paredes, Oliveria, & Correa, 2014; Kecman, 2001).

**Redes Neuronales artificiales (ANN, por sus siglas en inglés):** Es un algoritmo de aprendizaje automático que se asemeja a la función de un sistema nervioso biológico. Este método es útil en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo el control de sistemas complejos no lineales, optimización e identificación de sistemas y reconocimiento de patrones. La estructura básica de una red neuronal consiste en una capa de entrada, capas ocultas y capas de salidas en la que cada capa está compuesta de un cierto número de neuronas (Jian, y otros, 2017).

El presente capítulo pretende evaluar una herramienta de pronóstico estadístico para estimar concentraciones horarias de  $O_3$  como una base de apoyo en la gestión de la calidad del aire y su futura aplicabilidad en la imputación de datos faltantes en las bases de datos, caso aplicado en dos sitios de monitoreo colombianos. El modelo fue desarrollado en código R, a través de uso de la librería “*neuralnet*” que permite estimar concentraciones de  $O_3$  durante las etapas de entrenamiento y prueba de los datos; además se usaron de apoyo otras librerías como “*quantreg, caret, matrixStats, Metrics*” que permiten determinar correlaciones no lineales entre los datos, aplicar el método de validación cruzada, adaptar la matriz de datos para análisis numéricos complejos y estimar estadísticos de desempeño de los modelos. Es importante indicar que el modelo estadístico implementado en el presente capítulo fue un insumo básico en la generación un artículo científico del cual se es coautor principal: “*Hourly Ozone and PM<sub>2.5</sub> Prediction Using Meteorological Data – Alternatives for Cities with Limited Pollutant Information*” de 2021 publicada en la revista “*Aerosol and Air Quality Research*” (Cifuentes, Gálvez, González, Orozco-Alzate, & Aristizábal, 2021). Consecuentemente, la configuración óptima del modelo se seleccionó de acuerdo con las recomendaciones halladas en el estudio en mención, siendo éste una ANN optimizada con 4 neuronas y con variables meteorológicas como predictores.

En esta investigación se estimaron concentraciones horarias de  $O_3$  y  $PM_{2.5}$ , evaluando diferentes propuestas de selección para variables predictoras (variables meteorológicas y otros contaminantes atmosféricos,  $PM_{2.5}$ ,  $SO_2$  y  $CO$ ). Además, se desarrollaron tres modelos de pronóstico estadísticos (regresiones múltiples lineales, SVR y ANN). Por último, se comparó el rendimiento de las diferentes configuraciones posibles entre variables predictoras y modelos tras eliminar datos atípicos, aplicar una normalización de datos y generar 10 paquetes de validación cruzada para el periodo comprendido entre el 01 de octubre de 2019 y el 30 de enero de 2020.

El rendimiento de cada modelo de pronóstico fue calificado mediante la estimación de las siguientes medidas de desempeño: Coeficiente de correlación de Pearson (R) Ec. (11), error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés) Ec. (12), error cuadrático medio normalizado (NRMSE) Ec. (13), sesgo medio (MB, por sus siglas en inglés) Ec. (14), y por último, el error absoluto medio (MAE, por sus siglas en inglés) Ec. (15).

$$R = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i - \bar{P}}{\sigma_P} \right) \left( \frac{O_i - \bar{O}}{\sigma_O} \right) \quad (11)$$

$$RSME = \left( \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{N} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$$\text{NRSME} = \frac{\text{RSME}}{\sigma_o} \quad (13)$$

$$\text{MB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i - O_i \quad (14)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |P_i - O_i| \quad (15)$$

Donde  $P_i$  representa los valores predichos,  $O_i$  representa los valores observados,  $\sigma$  representa la desviación estándar y  $N$  es el número total de observaciones.

Para predicciones horarias de  $O_3$  se identificó un buen ajuste entre los datos estimados y los datos reales, con valores de ajuste lineal ( $R$ ) por encima del 84% y valores de NRSME entre 0.4 y 0.54, para todas las configuraciones posibles. Estos resultados evidenciaron la habilidad de todos los modelos en la predicción de este contaminante. Al comparar entre los tres modelos estadísticos se identificó que el mejor de ellos correspondió a una ANN optimizada con 4 neuronas, aplicando todas las variables posibles como potenciales predictores, registrando valores para  $R$  de 0.94 y el menor valor de RMSE con  $4.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2.31 ppb). De otra parte, se obtuvo que al utilizar la ANN con variables meteorológicas como predictores (temperatura, humedad relativa, precipitación, radiación solar, velocidad del viento y dirección del viento en sus componentes zonales y meridionales) la correlación lineal ( $R$ ) permanecía por encima de 0.9, con un RMSE de  $5.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2.69 ppb), un valor normalizado de 0.46, un MAE de  $4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2.1 ppb) y una subestimación de datos en aproximadamente  $1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.58 ppb), una alternativa viable para aplicabilidad en otros estudios, gracias a la amplia cobertura de medición meteorológica mundial.

## 4.2. METODOLOGÍA PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE MODELOS DE PRONÓSTICO DE $O_3$

La intención de aplicar estos modelos en las bases de datos es obtener un conjunto continuo en el tiempo para mejorar el análisis matemático, específicamente en la determinación de las tendencias y potenciar el uso de indicadores de  $O_3$  como herramientas de gestión de la calidad del aire. Por ejemplo, si una estación se apaga durante 1 día, el dato para MDA8 de este día faltará y el indicador tendrá menos datos para analizar. Ahora bien, esta falla podría ser soportada mediante la implementación de los modelos de pronóstico de datos horarios de  $O_3$  para posteriormente calcular el posible valor del indicador. Para ello, por motivos prácticos y comparativos se recolectó información primaria horaria sobre dos estaciones meteorológicas geográficamente próximas a estaciones de  $O_3$  seleccionadas en los capítulos anteriores (CO01 – Manizales y CO04 – Bogotá). Ambas estaciones cuentan con configuraciones locales diferentes, siendo CO01 una estación de tráfico y CO04 una estación de fondo. Posteriormente se seleccionó un año de la serie temporal que contara con por lo menos un 75% de datos anuales (274 días) y se corrió el modelo de ANN con 4 neuronas y variables meteorológicas como predictores en ambas estaciones.



## 4.3. RESULTADOS

### 4.3.1. SELECCIÓN DE DATOS A INGRESAR AL MODELO

Con el objetivo de reducir el periodo de análisis a ingresar al modelo, la Figura 4.1 presenta el resumen gráfico de las concentraciones de O<sub>3</sub> y las variables meteorológicas promedio horarias históricas recolectadas de la estación CA01 – Manizales. Se identificó que los años con el mayor porcentaje de datos capturados en todas las variables fueron 2015 y 2019. Sin embargo, debido a que el artículo mencionado en la metodología ya evaluó la ANN para el año 2019 en Manizales, se opta por evaluar el modelo durante un periodo de análisis diferente. Esta selección permitió determinar la aplicabilidad del modelo diseñado con otro conjunto de datos históricos y determinar su futura aplicabilidad en la imputación de datos faltantes.

En este sentido, la Figura 4.2 presenta el resumen grafico acotado para 2015, allí se identifica que la serie temporal es continua en todas las variables para los meses comprendidos entre enero y septiembre. De acuerdo con *Cifuentes et. al (2021)*, se decide que el modelo será aplicado utilizando la regla del 75/25 para el conjunto de entrenamiento/validación (enero a junio) y el conjunto de prueba (julio – septiembre).

Replicando la metodología para la estación CO04 – Bogotá, la Figura 4.3 presenta el resumen gráfico para la base de datos histórica horaria. Se identifica ausencia de datos para la presión atmosférica y alto porcentaje de datos capturados durante 2013, 2019 y 2020. La Figura 4.4 presenta el resumen para el año seleccionado de aplicación de la ANN (2020). En esta oportunidad se decide evaluar el modelo para un periodo actualizado de datos, tomando como conjunto de entrenamiento/validación (enero a junio), cuyos valores son aparentemente mayores con respecto al conjunto de prueba (octubre – diciembre) con el objetivo de evaluar la capacidad de predicción del modelo basado en el cambio en los patrones de las variables predictoras.

### 4.3.2. EVALUACIÓN DE LA ANN

La Tabla 4.1 presenta los estadísticos de desempeño obtenidos para los periodos de entrenamiento y prueba para cada estación evaluada, complementariamente la Figura 4.5 presenta el diagrama de dispersión entre los datos observados (reales) y los obtenidos por la ANN. Se observa que para ambas estaciones se presenta un desempeño satisfactorio, obteniéndose valores para R entre 0.872 en CO04 y 0.879 en CO01 durante la fase de prueba, indicando el buen ajuste lineal para el rango de datos evaluados, y observándose una leve limitación para ajustarse a concentraciones por encima de los 50 ppb. Estos resultados concuerdan con los presentados en el artículo de investigación producido “*Hourly Ozone and PM<sub>2.5</sub> Prediction Using Meteorological Data – Alternatives for Cities with Limited Pollutant Information*” (Cifuentes, Gálvez, González, Orozco-Alzate, & Aristizábal, 2021), donde esta correlación lineal en Manizales – Colombia se encontró por encima de 0.8. Resultados similares a los obtenidos por *Abdul-Wahab y Al-Alawi (2002)*, que encontraron esta correlación en Kuwait por encima del 0.907.

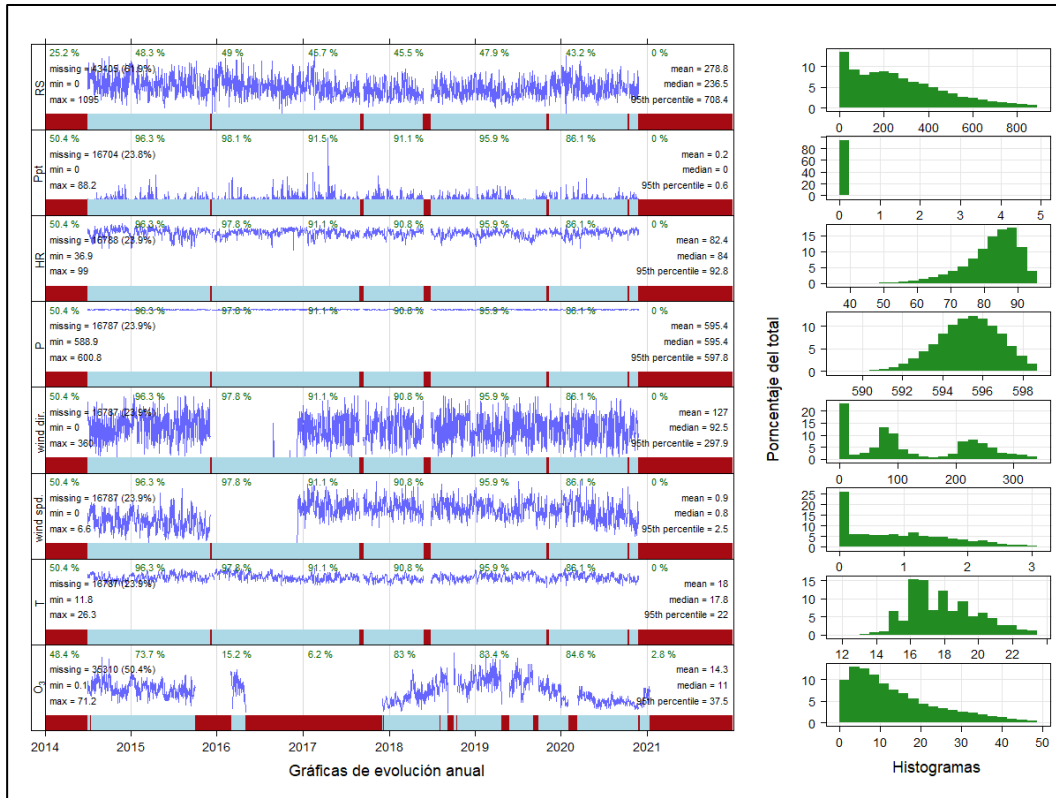


Figura 4.1. Resumen histórico de las variables incluidas en la base de datos CO01 - Manizales

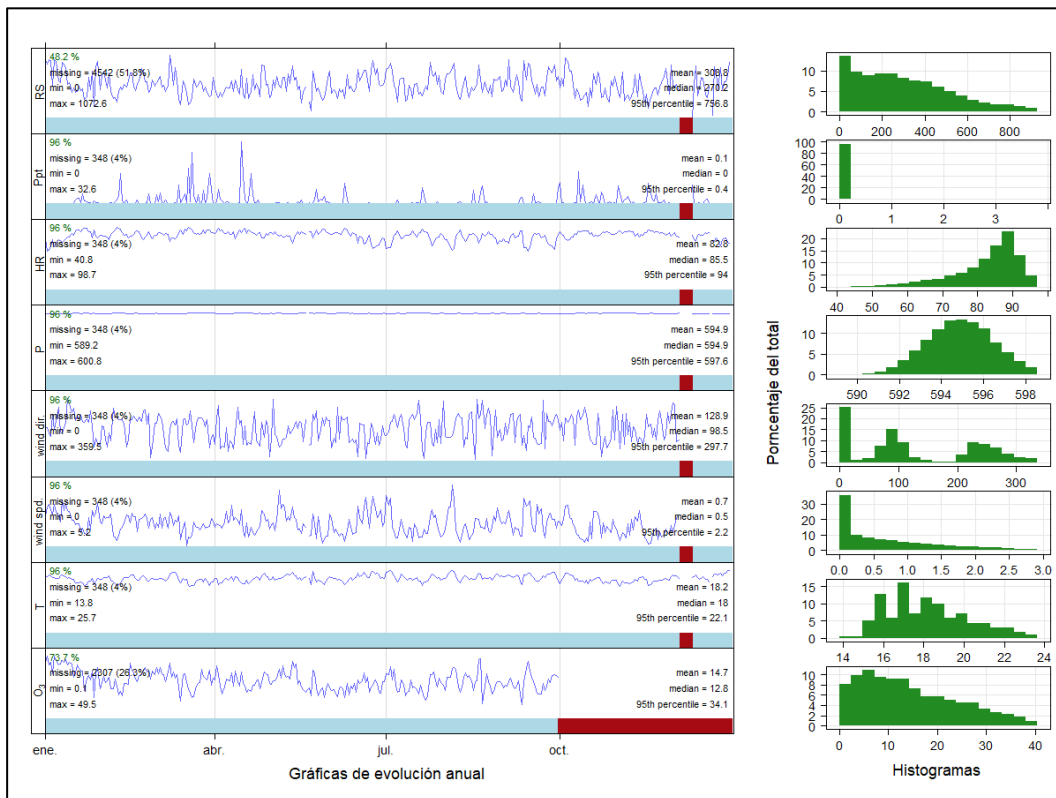


Figura 4.2. Resumen histórico de las variables para el 2015, año seleccionado para aplicación de la ANN en CO01 - Manizales

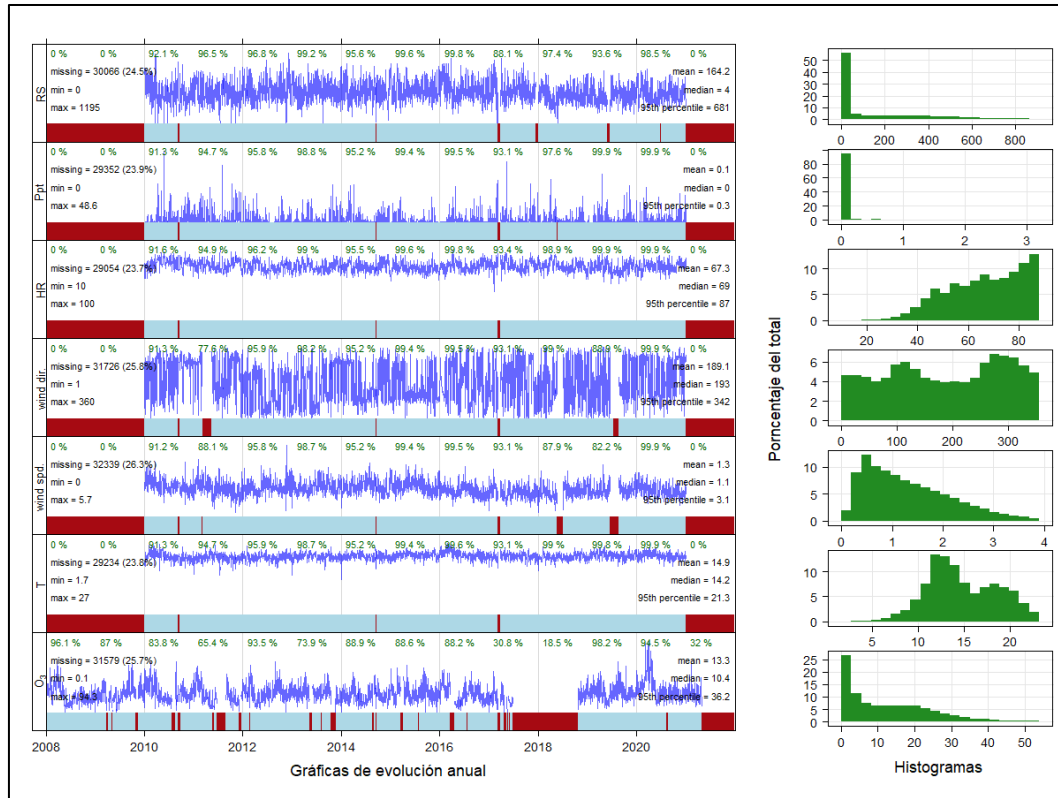


Figura 4.3. Resumen histórico de las variables incluida en la base de datos CO04 - Bogotá

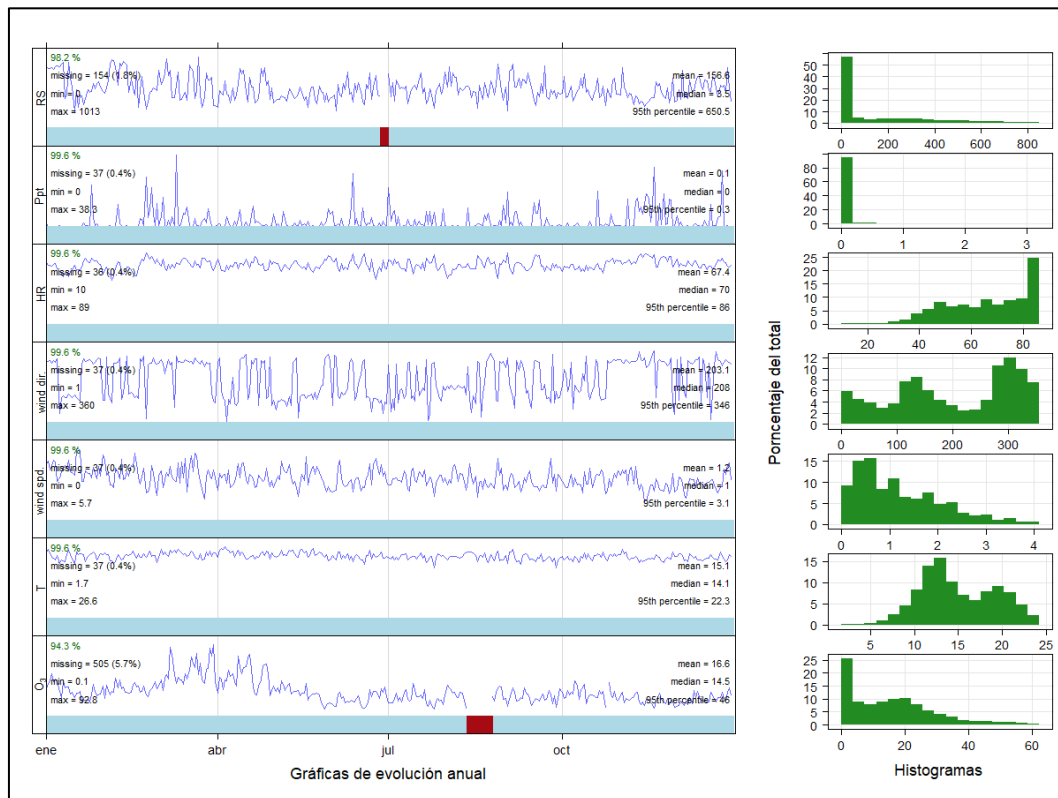


Figura 4.4. Resumen histórico de las variables para el 2020, año seleccionado para aplicación de la ANN en CO04 - Bogotá

En ambas estaciones se identificó que el sesgo medio para la fase de entrenamiento fue menor respecto a la fase de prueba. En general ambos modelos tendieron a sobreestimar los datos horarios de O<sub>3</sub>, presentándose la máxima diferencia entre valores modelados y observados en CO04 con valor para MB de -5.924 ppb. Esta diferencia puede ser ocasionada por el principio de minimización del riesgo aplicado en la ANN, algunos autores como *Mogollón-Sotelo et al. (2021)* indican que aun cuando el ajuste es mejor durante el entrenamiento, los datos usados suelen tener ruido, reduciendo consecuentemente la habilidad de generalización en las predicciones.

Este fenómeno de ruido en los datos fue evidente en la estación CO04, la cual fue entrenada para un periodo de altas precipitaciones, periodo en el que se esperan las concentraciones promedio más altas del año, debido a los fenómenos químicos descritos en los capítulos 1 y 2. Estos resultados indican la necesidad de identificar la distribución y homogeneidad en los datos que serán usados para entrenar los modelos. Entre algunas de las alternativas que darían paso a futuras investigaciones se propone utilizar periodos estacionales o patrones mensuales en los datos con el fin de mejorar la capacidad de las predicciones; por ejemplo, entrenar la ANN con datos de enero de un año para predecir enero del año siguiente, similarmente para periodos de altas o bajas precipitaciones; estas configuraciones dependerían en mayor medida de la disponibilidad de la información.

El menor de los valores para RMSE se obtuvo en CO01 durante la etapa de prueba con un valor de 5.041 ppb (NRMSE de 0.531) y un MAE de 4.047 indicando el buen rendimiento de este modelo. Al comparar entre ambas estaciones puede destacarse que CO01, al ser una estación de tráfico, cuenta con patrones de emisión de contaminantes más estables en comparación con CO04 al ser de fondo, siendo esto probablemente una razón del mejor rendimiento del modelo. De manera complementaria, la Figura 4.6 y la Figura 4.7 presentan el perfil promedio horario y una serie temporal ejemplo del ajuste de la ANN para ambas estaciones. En general, se evidencia la buena representación de los perfiles horarios concordando con los patrones característicos del O<sub>3</sub> en centros urbanos, fenómeno estudiado en el capítulo 2; así como la buena representación para series temporales en los datos.

**Tabla 4.1. Estadísticos de desempeño de la ANN de O<sub>3</sub> sobre los periodos de entrenamiento y prueba para cada estación evaluada**

CO01 - Manizales			CO04 - Bogotá		
Variable / Etapa	Entrenamiento	Prueba	Variable / Etapa	Entrenamiento	Prueba
R	0.881	<b>0.872</b>	R	0.798	<b>0.879</b>
MB	-5.02E <sup>-05</sup>	-1.723	MB	1.67E <sup>-04</sup>	<b>-5.924</b>
RMSE	5.072	<b>5.041</b>	RMSE	9.798	8.661
NRMSE	0.534	<b>0.531</b>	NRMSE	0.744	0.658
MAE	4.030	<b>4.047</b>	MAE	7.405	6.998
N	3860	2141	N	3793	2112

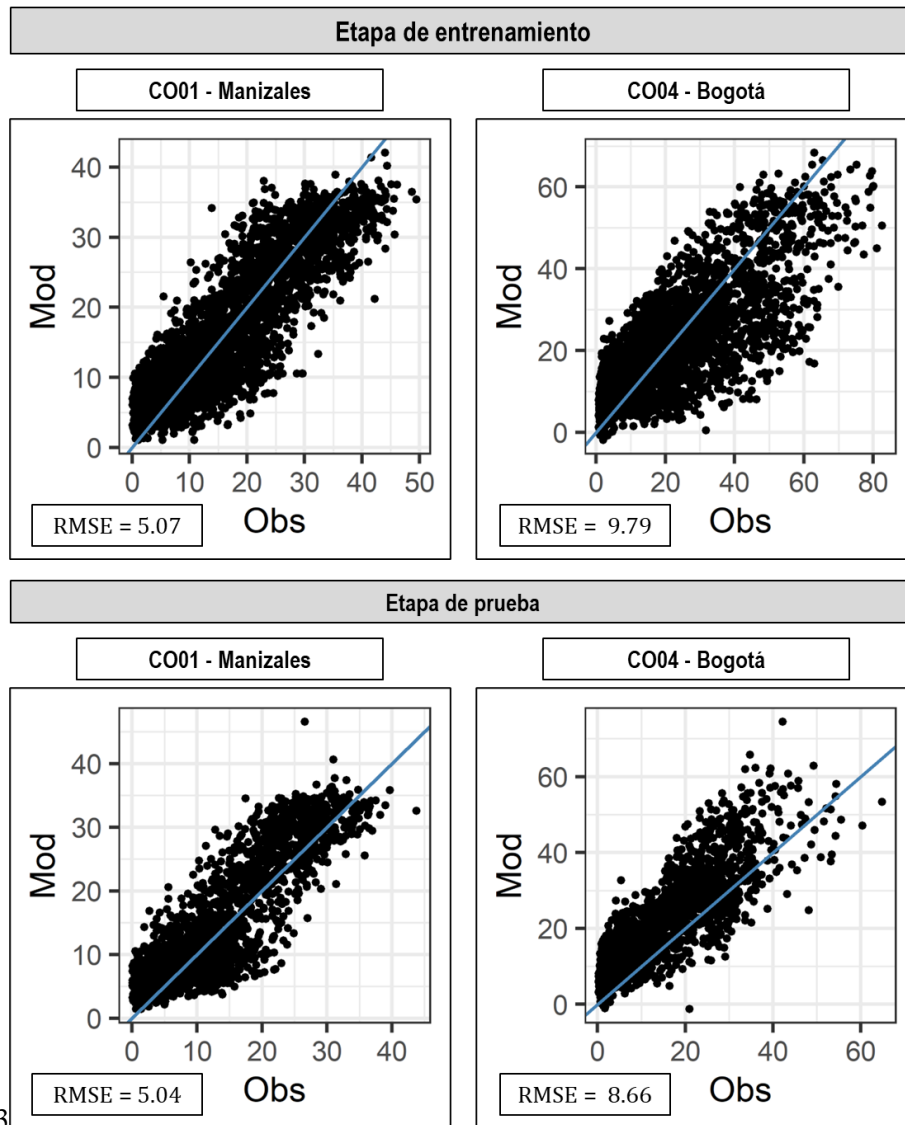


Figura 4.5. Diagrama de dispersión entre los valores modelados y observados durante las etapas de entrenamiento y prueba en las estaciones CO01 - Manizales y CO04 - Bogotá

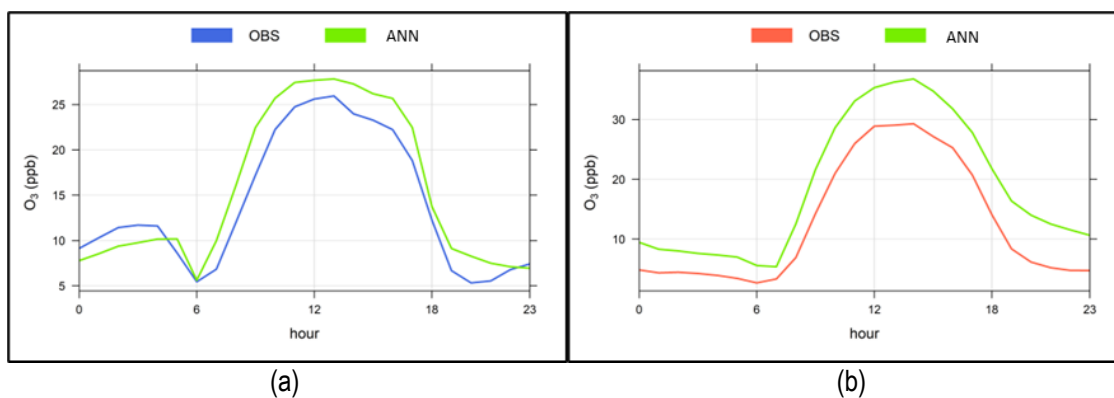
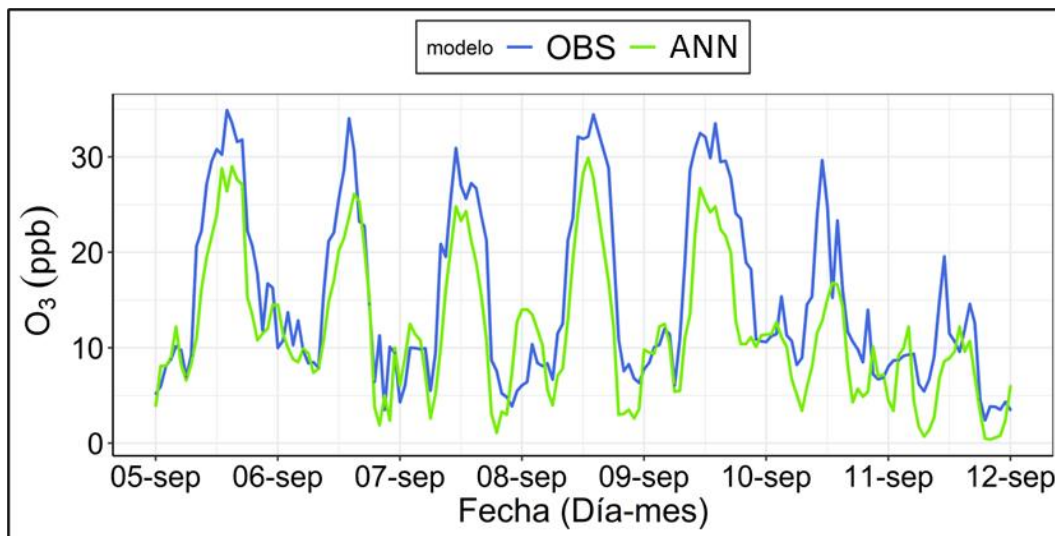
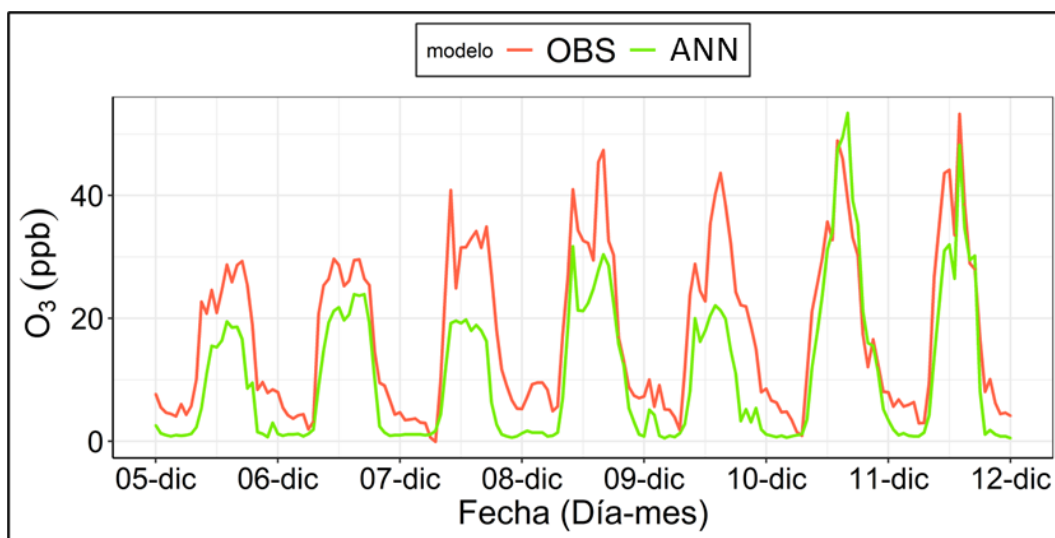


Figura 4.6. Perfil promedio horario de O<sub>3</sub> modelado y observado: (a) CO01 - Manizales. (b) CO04 - Bogotá



(a)



(b)

**Figura 4.7. Serie temporal para una semana de análisis entre los valores modelados y observados de  $O_3$  en: (a) CO01 – Manizales. (b) CO04 – Bogotá**

Finalmente, dando paso a posibles investigaciones futuras en este tema se recomienda realizar un análisis de sensibilidad al modelo desarrollado respondiendo algunas interrogantes como: ¿Cuál es el máximo número de datos que el modelo podría predecir sin la necesidad de recalibrarse o reentrenarse? ¿el entrenamiento con datos estacionales o patrones mensuales mejoraría el rendimiento de los modelos? De otra parte, al comparar los resultados entre CO01 y CO4 se evidenció una diferencia entre rendimientos de los modelos, surgiendo entonces la siguiente cuestión: ¿sería posible integrar más variables predictoras relacionadas a configuraciones locales o patrones de indicadores, con el fin de mejorar las predicciones y la comparabilidad entre estaciones?

#### 4.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos en el presente capítulo demostraron la aplicabilidad de los modelos de pronóstico estadístico, específicamente de una ANN, en la estimación de concentraciones horarias de  $O_3$  a partir de variables meteorológicas como predictores (temperatura, humedad relativa, precipitación, radiación solar, velocidad del viento y dirección del viento en sus componentes zonales y meridionales). Se identificó la relevancia en la correcta selección de los periodos de análisis, en donde se requiere de continuidad y confiabilidad en los datos que serán utilizados en cualquier fase del modelo. Así pues, por ejemplo, seleccionar periodos históricos de datos permite evaluar la reproducibilidad y por ende futura aplicabilidad en la imputación de datos faltantes, mientras que seleccionar periodos de análisis actuales permite determinar la capacidad de predicción de futuros eventos de contaminación del modelo bajo las condiciones actuales.

En general, se observó un buen desempeño de predicción del modelo en ambas estaciones evaluadas con buenas representaciones de los perfiles horarios y de series temporales, presentándose alta correlación lineal, con valores para R por encima de 0.872; y una sobreestimación de datos cercana a 5 ppb. Se identificó una leve limitación del modelo para ajustarse a concentraciones por encima de los 50 ppb y en general un fenómeno de ruido en los datos de entrenamiento, indicando la necesidad de identificar la distribución y homogeneidad en los datos que serán usados para entrenar los modelos.

Finalmente, se destaca que debido a los alcances establecidos al inicio de esta investigación, no se evaluaron configuraciones adicionales del modelo utilizado, por lo que producto de este capítulo se da paso a la posibilidad de explorar en futuros trabajos un tema de investigación de gran interés actualmente relacionado con el análisis de series temporales y la aplicación de técnicas de machine learning y minería de datos; por ejemplo, se podría realizar un análisis de sensibilidad al modelo aplicado, encontrando posibles optimizaciones para la predicción y evaluando periodos máximos de predicción e integración de otras variables predictoras como las configuraciones locales o incluso indicadores de  $O_3$  que permitan comparar entre sitios de monitoreo. Similarmente se sugiere indagar más en la imputación de datos faltantes aplicando el modelo ya validado en series temporales con vacíos de datos de  $O_3$

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

### 5.1. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la presente tesis de investigación demuestran que el uso de aproximaciones de análisis mediante la agrupación de datos en periodos horarios, diarios y mensuales, así como la evaluación estadística en función de las condiciones locales (topografía, densidad poblacional, variables meteorológicas, tipo de estación, cobertura del suelo, entre otros factores), corresponden a herramientas adecuadas para identificar patrones de comportamiento en los datos de concentración de contaminantes como el  $O_3$ . Asimismo, se destaca la importancia de definir con claridad la población de estudio y conocer los niveles de distribución de los datos promedio de  $O_3$  a la hora de seleccionar e implementar un indicador de análisis, principalmente en relación con indicadores de impacto a la salud o la vegetación.

Por ejemplo, el ATO40 es sensible a las concentraciones moderadas – altas de  $O_3$ , por encima de 40 ppb, siendo un indicador idóneo de aplicabilidad en estaciones de fondo o localizaciones rurales. No obstante, su uso o la aplicación de indicadores de vegetación en estaciones de tráfico o localizaciones urbanas podría no representar adecuadamente la población predominante (en relación con impactos en salud humana), por lo que se recomendaría el uso de indicadores como el SOMO10 para regiones con concentraciones de  $O_3$  en rangos intercuartílicos entre los 10 a 35 ppb o el uso del MDA8 para regiones con concentraciones en rangos intercuartílicos entre 35 y 75 ppb o superiores

Los resultados de indicadores de  $O_3$  demostraron la amplia adaptabilidad en la evaluación de impactos de acuerdo con la distribución de los niveles de  $O_3$  y los potenciales receptores de un sitio de estudio. Implementar indicadores y generar sus respectivos estándares permite dar seguimiento a las estrategias de control de la contaminación del aire, promoviendo el desarrollo e implementación de acciones directas en las regiones contaminadas. Se recalca que, reducir las emisiones de precursores al máximo, no necesariamente implica una reducción en las concentraciones o indicadores de  $O_3$ , por el contrario, concentraciones que anteriormente eran “bajas” aumentarán debido al cambio en las dinámicas químicas de la región, consecuentemente elevarán el nivel de riesgo o la ocurrencia de aumento de indicadores como el SOMO10.

Para evaluar en estaciones de tráfico e industria, regiones urbanas o en general efectos adversos en la salud humana indicadores como el MDA8 podrán reflejar el efecto de concentraciones “altas”, por encima de 75 ppb; mientras que, el SOMO10 reflejará el cambio en las magnitudes debido a las concentraciones “bajas”, por debajo de 35 ppb. De otra parte, para evaluar estaciones de fondo, regiones rurales o efectos adversos en el rendimiento de especies vegetales y cultivos, indicadores como el ATO40 pueden reflejar el efecto acumulativo a concentraciones moderadas – altas de  $O_3$ , por encima de 40 ppb, sin embargo, se recomienda recalcular y adaptar la interpretación de estos indicadores de acuerdo con los periodos de siembra de una región, latitud o especie específica



Al analizar las series temporales en los datos, se identificó una ausencia generalizada en la homogeneidad de periodos que coincidieran entre los países estudiados, estos resultados indicaron la necesidad de dar continuidad al monitoreo de calidad del aire, específicamente de O<sub>3</sub>, así como la importancia de la publicación de información en plataformas globales de las ciudades latinoamericanas. Ya sea por desconocimiento o desinterés de la comunidad científica, se demuestra que hace falta potenciar la cooperación internacional en proyectos como “*Tropospheric Ozone Assessment Report, Phase II (TOAR-II, 2020-2024)*”, que tiene dentro de sus objetivos la recolección, análisis y publicación de acceso libre a las bases de datos de sitios de monitoreo de O<sub>3</sub> a nivel mundial.

Los resultados horarios indicaron que la formación de O<sub>3</sub> posee una fuerte dependencia de los patrones de emisión de precursores y la relación entre COV/NO<sub>x</sub> en la atmósfera, los cuales suelen alcanzar su máximo potencial de generación de O<sub>3</sub> en las horas con alta radiación solar del mediodía. Condiciones como el tipo de estación, la cobertura del suelo y la densidad poblacional suelen ser indicativos fuertes de la relación entre precursores y del comportamiento tipo campana en los datos.

Para los promedios nocturnos en áreas urbanas se observaron datos más bajos en comparación con los promedios diurnos, debido a la conversión del O<sub>3</sub> remanente; no obstante, las condiciones locales como la topografía y la cobertura del terreno afectan en mayor medida la aparición de picos de concentración en horas de la madrugada (entre las 2 y 5 am), debido a los patrones de vientos o el efecto en el consumo del O<sub>3</sub> remanente. De otra parte, el fenómeno de acumulación de precursores y O<sub>3</sub> remanente fue observado en zonas rurales o estaciones de fondo y en estaciones de tráfico mayoritariamente durante los domingos, los cuales mostraron incrementos de hasta un 40% en las concentraciones observadas, debido a la acumulación de precursores generados durante los días laborales y que no lograron ser titulados.

Para el caso de los patrones mensuales, se evidenció una correlación entre los patrones estacionales meteorológicos y los máximos de concentración registrados. Para países alejados del trópico (México y Chile) los mayores registros de O<sub>3</sub> se obtuvieron durante la temporada seca o de verano, comportamiento relacionado al cambio en el potencial de formación de O<sub>3</sub> de los precursores. Mientras que para regiones más tropicales o con climas caracterizados por precipitaciones mensuales por encima de los 50 mm (Brasil, Colombia y Paraguay), se registraron los máximos de O<sub>3</sub> durante el inicio de temporadas de altas precipitaciones, fenómeno de aumento relacionado con el efecto de la eliminación por lavado atmosférico de precursores, principalmente NO<sub>x</sub>, lo cual altera el equilibrio químico del ambiente e induce a una mayor generación de O<sub>3</sub> en ambientes limitados por este contaminante.

En cuanto a la dirección y magnitud de las tendencias estimadas, no se evidenció un patrón estable, presentándose un 58% (11 estaciones) de tendencias decrecientes en las concentraciones promedio de O<sub>3</sub>. La variada distribución entre aumentos y disminución de tendencias puede ser explicada de acuerdo con cinco efectos principales: (1) cambios locales y regionales en la emisión de precursores antropogénicos. (2) cambios en la contribución de O<sub>3</sub> por transporte a meso-escala. (3) cambios ocasionados por las emisiones naturales de precursores y la meteorología impulsada por el clima. (4) cambios en el régimen químico de las regiones debido a los nuevos métodos de control de emisiones y (5) la intrusión de O<sub>3</sub> estratosférico y su intercambio con el troposférico.

De acuerdo con los resultados de la presente investigación, para las ciudades latinoamericanas se podría sugerir que los cambios locales en la distribución de las concentraciones de  $O_3$  se encuentran dominadas por los cambios en los patrones de emisión de precursores, un efecto que fue más evidente en las estaciones con influencia de tráfico, cuyas emisiones son dominadas por la calidad de los combustibles y las tecnologías relacionadas a las fuentes de emisión vehiculares. Este comportamiento es de importancia en ciudades latinoamericanas, donde suelen ser menos avanzadas las tecnologías vehiculares en relación con ciudades europeas, además, hay evidencia del constante aumento de estas fuentes durante la última década en ciudades de países emergentes. No obstante, se destaca la importancia de dar continuidad a este trabajo incluyendo más estaciones de monitoreo disponibles, al igual que análisis complementarios como análisis espaciales con datos satelitales, estudio de volúmenes de tráfico y correlaciones con datos en campo de precursores como  $NO_x$  y  $COV$ , para generar mayores insumos de análisis en relación con los patrones y comportamiento de contaminantes secundarios como el  $O_3$  en centros urbanos.

En general, se observó un buen desempeño de predicción de concentraciones horarias de  $O_3$  tras aplicar una ANN con variables meteorológicas como predictores. Los resultados indicaron buenas representaciones de los perfiles horarios y de series temporales, con valores para R por encima de 0.872 y MB máximos de -5.924 ppb durante la fase de prueba. Se identificó la relevancia en la continuidad y confiabilidad en los datos que serán utilizados en cualquier fase del modelo, así como la correcta selección del periodo de análisis. Seleccionar periodos históricos de datos permite evaluar la reproducibilidad y por ende futura aplicabilidad en la imputación de datos faltantes, mientras que seleccionar periodos de análisis actuales permite determinar la capacidad de predicción de futuros eventos de contaminación del modelo bajo las condiciones actuales.

## 5.2. TRABAJO FUTURO

Los resultados de la presente tesis de investigación evidencian la ausencia de datos de O<sub>3</sub> homogéneos en el tiempo a escala regional en ciudades latinoamericanas. Se recomienda continuar con el proceso de actualización de plataformas globales como TOAR, así como mantener actualizados resultados de análisis de tendencias, distribuciones y patrones de este contaminante con el objetivo de hacer seguimiento a la contaminación en las ciudades. Es importante destacar que la evidencia recolectada en la presente investigación no es suficientemente concluyente y se recomendaría complementar este trabajo incluyendo más estaciones de monitoreo disponibles, al igual que análisis complementarios como análisis espaciales con datos satelitales, estudio de volúmenes de tráfico y correlaciones con datos en campo de precursores.”

Se demostró la adaptabilidad en la aplicación de los indicadores de O<sub>3</sub>; además, se recomienda ampliar la cobertura del conocimiento y difusión de los indicadores en las zonas rurales para la protección de cultivos y especies vegetales, así como reforzar el uso de indicadores a la salud humana en centros urbanos. Asimismo, se destaca la importancia de estimar las métricas para periodos específicos de tiempo en las estaciones evaluadas y poder hacer una comparación con los límites, estándares y recomendaciones de algunas organizaciones y científicos alrededor del mundo, fortaleciendo la selección de combinaciones de estrategias de control de emisiones basadas en distribución de los datos de O<sub>3</sub> y su nivel de riesgo en los receptores.

Por fines prácticos las configuraciones del modelo de pronóstico estadístico de ANN utilizado no fueron modificadas, por lo que se da paso a la posibilidad de exploración para trabajos futuros, por ejemplo, se podría realizar un análisis de sensibilidad al modelo aplicado, encontrando posibles optimizaciones para la predicción evaluando periodos máximos de predicción e integración de otras variables predictoras relacionadas a configuraciones locales o indicadores de O<sub>3</sub> que permitan comparar entre sitios de monitoreo. En este sentido se recopilan algunas cuestiones que podrían ser respondidas: ¿Cuál es el máximo número de datos que la ANN podría predecir sin la necesidad de recalibrarse o reentrenarse? ¿el entrenamiento con datos estacionales o patrones mensuales mejoraría el rendimiento de los modelos? ¿sería posible integrar más variables predictoras relacionadas a configuraciones locales o patrones de indicadores, para mejorar las predicciones y la comparabilidad entre estaciones?

## ANEXOS

---

### 6.1. PUBLICACIONES ACCESIBLES POR ENLACE

[1] Hourly Ozone and PM<sub>2.5</sub> Prediction Using Meteorological Data – Alternatives for Cities with Limited Pollutant Information (Felipe Cifuentes, Angel Gálvez, Carlos M. González, Mauricio Orozco-Alzate, Beatriz H. Aristizábal), En *Aerosol and Air Quality Research*, volumen 21, número 9, pp. 200471, 2021. DOI: <https://doi.org/10.4209/aaqr.200471>

[2] Assessment of TOAR ozone metrics distributions over Latin American cities (Angel D. Gálvez, Angelo D. Escudero, Mauricio Orozco-Alzate, Carlos M. González, Beatriz H. Aristizábal), En *16th IGAC Scientific Conference - Atmospheric Chemistry from a Distance: Real Progress through Virtual Interaction. Americas Working Group session*, pp. 154 (poster code: AMERICAS-10A), 2021. PDF: <http://igacproject.org/sites/default/files/2021-09/16th%20IGAC%20Conference%20Guide.pdf#page=225>

[3] Predicción de ozono y monóxido de carbono en la ciudad Manizales. Comparación de desempeño entre modelos determinísticos y estadísticos (Angel Gálvez, Felipe Cifuentes, Carlos M. González, Mauricio Orozco-Alzate, Beatriz Aristizábal), En *Congreso Colombiano y Conferencia Internacional en Calidad de Aire y Salud Pública - CASAP VIII*, pp. -, 2021. DIAPOSITIVAS: <https://easychair.org/smart-slide/slide/xpDw>

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Agencia Ambiental Europea . (06 de 11 de 2021). *Air pollution due to ozone: health impacts and effects of climate change*. Obtenido de Air pollution due to ozone: health impacts and effects of climate change: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/air-pollution-by-ozone-2/assessment>
- Akyuz, M., & Cabuk, H. (2009). Meteorological variation of PM2.5/PM10 concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere environment of Zonguldak. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 13-21.
- Belle, M., Peng, R., & Dominici, F. (2006). The Exposure–Response Curve for Ozone and Risk of Mortality and the Adequacy of Current Ozone Regulations. *Environmental Health Perspectives*, 532-536.
- Binaku, K., & Schmeling, M. (2017). Multivariable statistical analysis of air pollution and meteorology in Chicago during summers. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2010-2012. doi:<https://doi.org/10.1007/s11869-017-0507-7>
- Boelti, E., Huelgin, C., & Takahama, S. (2019). Trends of surface maximum ozone concentrations in Switzerland based on meteorological adjustment for the period 1990-2014. *Atmospheric Science*, 326-336.
- Boletti, E., Hueglin, C., & Takahama, S. (2019). Trends of surface maximum ozone concentrations in Switzerland based on meteorological adjustment for the period 1990-2014. *Atmospheric Science*(213), 326-336. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.018>
- Carlaw, D. (2015). *The openair manual open-source tools for analysing air pollution data* (1.1-4 ed.). King's College London.
- Carter, P. (1994). Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. *Air & Waste*(44:7), 881-889. doi:<https://doi.org/10.1080/1073161X.1994.10467290>
- Cedar Lake Ventures Inc. (2021). *Weather Spark*. (Cedar Lake Ventures Inc.) Recuperado el 22 de 09 de 2021, de Weather Spark: <https://es.weatherspark.com/>
- Chandrupa, R., & Kulshrestha, U. (2016). *Sustainable air pollution management*. (E. S. Engineering, Ed.) Springer International. doi:10.1007/978-3-319-21596-9
- Chang, K., Petropavloskikh, I., Cooper, O., Schultz, M., & Wang, T. (2017). Regional trend analysis of surface ozone observation from monitoring networks in eastern North America, Europe and East Asia. *Elementa Science of the Anthropocene*, 5:50. doi:<https://doi.org/10.1525/elementa.243>

- Cifuentes, F., Gálvez, A., González, C., Orozco-Alzate, M., & Aristizábal, B. (2021). Hourly Ozone and PM2.5 Prediction Using Meteorological Data – Alternatives for Cities with Limited Pollutant Information. *21*. doi:<https://doi.org/10.4209/aaqr.200471>
- Corpocaldas y UN. (2019a). Actualización del inventario de emisiones atmosféricas en la ciudad de Manizales año base 2017. Manizales.
- Corpocaldas; UN. (2020b). *Boletín calidad del aire en Manizales Enero - Marzo 2020*. Recuperado el 28 de 04 de 2020, de [http://cdiac.manizales.unal.edu.co/inicio/publicaciones/Boletin\\_trimestral\\_Red\\_Calidad\\_d\\_el\\_Aire\\_Enero-Marzo\\_2020.pdf](http://cdiac.manizales.unal.edu.co/inicio/publicaciones/Boletin_trimestral_Red_Calidad_d_el_Aire_Enero-Marzo_2020.pdf)
- Cortés, J., González, C., Arias, A., Orozco, M., & Aristizabal, B. (2015). Análisis de datos de calidad del aire en la ciudad de Manizales utilizando Matlab y Openair. En J. Vélez, M. Orozco, N. Duque, & B. Aristizábal, *Entendimiento de fenómenos ambientales mediante análisis de datos* (págs. 73 - 110). Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales.
- Crutzen, P., & Brauch, H. (2016). *Paul J. Crutzen: A pioneer on atmospheric chemistry and climate change in the antropocene* (Vol. 50). SpringerBrief on Pioneers in Science ad Practice. doi:10.1007/978-3-319-27460-7
- Cuevas, E., J.M, S., & Redondas, A. (1996). Investigación y programa de medidas del ozono troposférico en el observatorio de vigilancia atmosférica de Izaña (INM). (9, 67-106).
- Díaz, V. (2019). Evaluación de los compuestos orgánicos volátiles (COV) biogénicos y antropogénicos del minucipio de Manizales. Manizales: Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.
- EPA. (28 de 03 de 2022). *Ozone Control Strategies*. Obtenido de EPA Region 1: <https://www3.epa.gov/region1/airquality/strategy.html>
- ESMAP. (2011). *Tools for improving Air Quality Managment*. Washignton, D.C.: The international Bank for Reconstruction.
- EU. (2008). *Directiva 2008/50/CE del parlamento europeo y del consejo*. Diario oficial de la Unión Europea.
- Fabian, P., & Dameris, M. (2014). *Ozone in the atmosphere Basic principles, natural and human impacts*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-54099-8
- Fajardo, S. M. (2020). Prónostico del estado de la calidad del aire respecto al material particulado en Bogotá, por medio de mîneria de datos. *Tesis de maestria en ingenieria ambiental*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Fleming, Z., Doherty, R., Schneidmesser, E., Malley, C., Cooper, O., Pinto, J., . . . Feng, Z. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elementa Science of the Anthropocene*, 6-12. doi:<https://doi.org/10.1525/elementa.273>

- Franceschi, F., Cobo, M., & Figueredo, M. (2018). Discovering relationships and forecasting PM10 and PM2.5 concentrations in Bogotá, Colombia, using Artificial Neural Networks, Principal Component Analysis, and k-means clustering. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.02.006>
- Franco, J. F. (2012). Contaminación atmosférica en centros urbanos. Desafío para lograr su sostenibilidad: Caso de estudio Bogotá. 193-205. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/ean/n72/n72a13.pdf>
- Goldstein AH, G. I. (2007). Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental science & technology*, 1514-1521. doi:10.1021/es072476p
- Henao, J. J., Rendón, A. M., Hernández, K. S., Giraldo-Ramirez, P. A., Robledo, V., Posada-Marín, J. A., . . . Mejía, J. F. (2021). Differential Effects of the COVID-19 Lockdown and Regional Fire on the Air Quality of Medellín, Colombia. *Atmosphere*, 9: 1137. doi:<https://doi.org/10.3390/atmos12091137>
- IGAC. (2014). *IGAC PROJECT*. Recuperado el 17 de 10 de 2021, de <http://www.igacproject.org/activities/TOAR>
- IGAC Project. (2020). *Tropospheric Ozone Assessment Report (TOAR): Global metrics for climate change, human health and crop/ecosystem research*. Recuperado el 27 de 12 de 2021, de Tropospheric Ozone Assessment Report, Phase II (TOAR-II, 2020-2024): <https://igacproject.org/activities/TOAR/TOAR-II>
- Jian, Y., Yang, C., Na, J., Li, G., Li, Y., & Zhong, J. (2017). A brief review of neural networks based learning and control and their applications for robots. *Complexity*. doi:<https://doi.org/10.1155/2017/1895897>
- Jolliffe, L., & Cadima, J. (2016). Principal component analysis: A review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Science A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0202>
- Kapadia, D., & Jariwala, N. (2022). Prediction of tropospheric ozone using artificial neural network (ANN) and feature selection techniques. *Model. Earth Syst. Environ.*, 8, 2183–2192. doi:<https://doi.org/10.1007/s40808-021-01220-6>
- Kecman, V. (2001). *Learning and soft computing: Support Vector Machines, Neuronal Networks, and Fuzzy Logic Models. Neurocomputing*.
- Kim, H., Lee, D., Ngan, F., Kim, B., Kim, S., Bea, C., & Yoon, J. (2021). Synoptic weather and surface ozone concentration in South Korea . *Atmospheric Environment* , 117985. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117985>
- Kulkarni, P., Bortoli, D., & Silva, A. (2013). Nocturnal surface ozone enhancement and trend over urban and suburban sites in Portugal. *Atmospheric Environment*(71), 251-259. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.051>

- Lefohn, A., Malley, C., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., . . . Gerro. (2018). Tropospheric ozone assessment report; Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elementa Science of the Anthropocene*, 6, 28. doi:<https://doi.org/10.1525/elementa.279>
- Lefohn, Malley, C., Simon, H., Wells, B., Xu, X., Zhang, L., & Wang, T. (2017). Responses of human health and vegetation exposure metrics to changes in ozone concentration distributions in the European Union, United States, and China. *Atmospheric Environment*, 123-145. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.025>
- Lei, R., Talbot, R., Wang, Y., Wang, S.-C., & Estes, M. (2019). Surface MDA8 ozone variability during cold front events over the contiguous United States during 2003–2017. *Atmospheric Environment*, 359-366.
- Loosmore, G., & Cederwall, R. (2004). Precipitation scavenging of atmospheric aerosol for emergency response applications: Testing an update model with new real time data. *Atmospheric Environment* 38(10), 993-1003. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.055>.
- Luna, A., Paredes, M., Oliveria, G., & Correa, S. (2014). Predictions of ozone concentration in tropospheric levels using artificial neural networks and support vector machine at Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.060>
- MADS. (09 de 11 de 2017). Resolución 2254. Bogotá: República de Colombia.
- Marco, A., Anav, A., Sicard, P., Feng, Z., & Paoletti, E. (2020). High spatial resolution ozone risk-assessment for Asian forests. *Environmental Research Letters*, 104095. doi:<https://doi.org/10.1088/1748-9326/abb501>
- Matamoros, P., & M., C. (2017). Common conceptual statistical mistakes in scientific literature. *CES Medicina Veterinaria y Zootecnia* 16(2), 211-229.
- MAVDT. (2010). *Manual de diseño de sistemas de vigilancia de la calidad del aire*. Bogotá: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.
- Mills, G., Pleijel, H., Maller, C., Shina, B., Cooper, O., Schultz, M., . . . Xu, X. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric distribution and trends relevant to vegetation. *Elementa Science of the Anthropocene*, 6, 6-47. doi:<https://doi.org/10.1525/elementa.302>
- National Research Council. (1991). *Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*. Washington, DC: The National Academies Press. doi:<https://doi.org/10.17226/1889>
- Our World in Data. (2019). *Indoor Air Pollution*. Recuperado el 14 de 09 de 2020, de <https://ourworldindata.org/indoor-air-pollution>



- Peshin, S., Sharma, A., Naja, M., & Mandal, T. (2017). Spatio-temporal variation of air pollutants and the impact of anthropogenic effects on the photochemical buildup of ozone across Delhi-NGR. *Sustainable Cities and Society*(35), 740-751.
- Rodríguez, S., Huerta, G., & Reyes, H. (2016). A study of trends for Mexico City ozone extremes: 2001-2014. *Atmósfera*(29), 107-120. doi:10.20937/ATM.2016.29.02.01
- Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. (2018). Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation. *Anesthesia & analgesia*, 126(5). doi: 10.1213/ANE.0000000000002864
- Schultz, M., Schoder, S., Lyapina, O., Cooper, O. G., & al, e. (2017). Tropospheric ozone assessment report: Database and metric data og global surface ozone observations. *Elementa Sciencie of the antropocene*, 5 - 58. doi:https://doi.org/10.1525/elementa.244
- Seguel, R., Gallardo, L., Fleming, Z., & Landeros, S. (2020). Two decades of ozone standard exceedances in Santiago de Chile. *Air Quality, Atmosphere & Health*. doi:https://doi.org/10.1007/s11869-020-00822-w
- Seinfeld, J., & Pandis, S. (2006). *Atmohpheric chemistry and physics*. John Wiler & sons, INC.
- Sekar, C., Ojha, C., Gurjar, B., & Goyal, M. (2015). Modeling and prediction of hourly ambient ozone (O<sub>3</sub>) and oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>) concentrations using artificial neural network and decision tree algorithms for an urban intersection in India. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, 20, A4015001. doi:https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000270
- Sharma, A., Mandal, T., Sharma, S., Shukla, D., & Singh, S. (2017). Relationships of ozone with its precursors, particulate matter and meteorology over Dheli. *Journal of Atmospheric Chemistry*. doi:https://doi.org/10.1007/s10874-016-9351-7
- Siciliano, B., Dantas, G., M. da Silva, C., & Arbilla, G. (2020). Increased ozone levels during the COVID-19 lockdown: Analysis for the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of The Total Environment*, 737: 139765. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139765
- Szulecka, A., Olenaicz, R., & Rzeszutek. (2017). Funtionalty of openaire package in air pollution assessment and modeling - a case study of Krakov. *Environmental Protection and Natural Resources*, 28(2(72)), 22-27. doi:10.1515 /OSZN-2017-0009
- Tarasick, D., Galbally, I., Cooper, O., Schultz, M., Ancellet, G., Leblanc, T., . . . al, e. (2019). Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties. *Elementa Science of Antropocene*, 7 - 39. doi:https://doi.org/10.1525/elementa.376
- TOAR. (2020). *Tropospheric Ozone Assessment Research (TOAR)*. Recuperado el 27 de 12 de 2021, de https://igacproject.org/activities/TOAR
- Toro, R., Catalpan, F., Urdanivia, F., Rojas, J., Manzano, C., Seguel, R., . . . Lieva-Guzman, M. (2021). Air pollution and COVID-19 lockdown in a large South American city: Santiago

- Metropolitan Area, Chile. *Urban Climate*, 36, 100803.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100803>
- Travis, K., & Jacob, D. (2019). Systematic bias in evaluating chemical transport models with maximum daily 8 h average (MDA8) surface ozone for air quality applications: a case study with GEOS-Chem v9.02. *Geoscientific Model Development*, 3641-3648.  
doi:<https://doi.org/10.5194/gmd-12-3641-2019>
- U.S. EPA. (2009). *AQI - Air quality Index. A guide to air quality and your health*. U.S. Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA. (2017). List of designated reference and equivalent methods.  
doi:[www.epa.gov/ttn/amtic/criteria.html](http://www.epa.gov/ttn/amtic/criteria.html)
- UN. (2020). *United Nations*. Recuperado el 01 de 05 de 2020, de Population:  
<https://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/index.html>
- UN, & Corpocaldas. (2015). *Centro de Indicadores Ambientales de Caldas*. Recuperado el 05 de 12 de 2021, de CDIAC: <https://cdiac.manizales.unal.edu.co/publicaciones.php>
- UPME. (2018). *Plan indicativo de abastecimiento de combustibles líquidos*. Bogotá, Colombia.
- US EPA. (28 de 03 de 2022). *Eight-Hour Average Ozone Concentrations*. Recuperado el 19 de 04 de 2022, de Eight-Hour Average Ozone Concentrations:  
<https://www3.epa.gov/region1/airquality/avg8hr.html>
- WHO. (2005). *WHO Air quality guidelines for particule matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. World Health Organization 2006.
- WHO. (2008). *Health risk of ozone from long-range transboundary air pollution*. World Health Organization.
- WHO. (2013). *Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project*. Copenhagen : World Health Organization.
- WHO. (2 de 05 de 2018). *World Health Organization*. Obtenido de Ambient (outdoor) air pollution:  
[https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- WHO. (2021). *WHO global air quality guideliness*. World Health Organization. Recuperado el 12 de 12 de 2021, de <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>
- Wilks, D. (2019). *Statical methods in the atmospheric science: An introduction*.
- WMO. (2012). *Impacts of megacities on air pollution and climate*. World Meteorological Organization.

- WMO. (2013). *Guidelines for continuous measurements of ozone in the troposphere*. World Meteorological Organization. Obtenido de [http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw\\_home\\_en.html](http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html)
- Yan, Y., Lin, J., Pozzer, A., Kong, S., & Lelieveld, J. (2019). Trend reversal from high-to-low and from rural-to-urban ozone concentration over Europe. *Atmospheric Environment*(213), 25-36. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.067>
- Zhao, S., Yu, Y., Yin, D., Qin, D., He, J., & Dong, L. (2018). Spatial patterns and temporal variations of six criteria air pollutants during 2015 to 2017 in the city cluster of Sichuan Basin, China. *Science of the Total Environment*(624), 540-557. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.172>