

# MEDICIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ESTACIÓN DE VIGILANCIA ATMOSFÉRICA GLOBAL USHUAIA

María Elena Barlasina <sup>a</sup>, Gerardo Carbajal Benítez <sup>a</sup>, Lino Fabián Condori <sup>a</sup>, Helmig Detlev <sup>b</sup> y John Mund <sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Servicio Meteorológico Nacional, ARGENTINA*

<sup>b</sup>*University of Colorado, Institute of Arctic and Alpine Research. USA*

<sup>c</sup>*National Oceanic and Atmospheric Administrativos (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division. USA*

e-mail: [barlasina@smn.gov.ar](mailto:barlasina@smn.gov.ar)

## RESUMEN

*Los compuestos orgánicos volátiles (COV) agrupan a un número de sustancias químicas, entre las cuales se incluyen los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos y los hidrocarburos clorados, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes y se emiten a la atmósfera a partir de una amplia variedad de fuentes, tanto naturales como artificiales. Estas sustancias contaminantes no solo causan efectos nocivos en la salud humana por sí mismas, sino también al ambiente, ya que actúan formando aerosoles y como precursores del ozono superficial, al combinarse con los óxidos de nitrógeno (NOx), en presencia de luz solar para formar el smog fotoquímico.*

*En Argentina, el programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) es llevado a cabo por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN) y coordinado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM), propiciando una red global de observaciones e investigación de gases traza incluyendo los COV. En la estación VAG Ushuaia, como parte de esa red, realizaron mediciones in situ en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) y los resultados se mostrarán en este trabajo.*

Palabras Clave: COV, Muestras, Ushuaia, VAG.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son todos aquellos hidrocarburos que a temperatura ambiente son gaseosos o son muy volátiles. Entre los de mayor abundancia en el aire se encuentran el tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. Tienen su origen tanto natural como antropogénico. Los COV de origen natural son emitidos por árboles de hoja perenne y de hoja caduca y presentan un gran potencial para producir ozono troposférico; mientras que los de origen antropogénicos están relacionadas con la evaporación de disolventes orgánicos, la quema de combustibles, al transporte, etc., y entre las principales industrias generadoras de COV antropogénico se cuentan las siderúrgicas, las de la madera, las cosméticas y farmacéuticas y las que tienen procesos en los cuales utilicen pinturas y barnices.

Los COV son muy perjudiciales para la salud del ser humano y el medio ambiente. En primer lugar, algunos COV son destructores del ozono, como el tetracloruro de carbono, que está involucrado en el fenómeno de destrucción de la capa de ozono. Por otra parte, los COV junto con los óxidos de nitrógeno y la luz solar, son precursores del ozono troposférico, produciendo el llamado smog fotoquímico muy perjudicial a la salud humana provocando daños respiratorios y al medioambiente por la oxidación que causa por ejemplo en los cultivos.

Con respecto a daños directos sobre la salud, a corto plazo la exposición a los COV causan daño a las vías respiratorias, irritación de ojos y garganta, etc., mientras que a largo plazo pueden producir daños renales, al hígado o al sistema nervioso central y algunos COV tienen efecto cancerígeno como por ejemplo el benceno.

En vista de la importancia de conocer la presencia de los COV en la atmósfera, es que la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) junto al Global Monitoring Laboratory (GML) llevo adelante un proyecto de monitoreo de gases a nivel mundial, en el cual contemplo el análisis de los COV. Para desarrollar este proyecto de medición y análisis de gases NOAA se valió de la red de estaciones del programa de Vigilancia Atmosférica Global (VAG). El programa VAG coordina estaciones de monitoreo atmosférico globales y regionales, involucrando 80 países y con el objetivo de producir datos de calidad para el estudio y monitoreo del cambio climático y calidad del aire. En nuestro país contamos con estaciones regionales y una estación global ubicada en cercanías de la ciudad de Ushuaia (Tierra del Fuego).

En la estación VAG Ushuaia se llevó a cabo este proyecto de medición desde 2005 hasta 2018 y los resultados obtenidos se expondrán en este trabajo, con el fin de conocer el estado actual de la atmósfera en esta región del planeta, y de esta manera, proporcionar información científica confiable a los encargados de formular políticas ambientales y de salud pública, apoyar las convenciones internacionales y contribuir a mejorar la comprensión de la contaminación atmosférica a largo plazo.

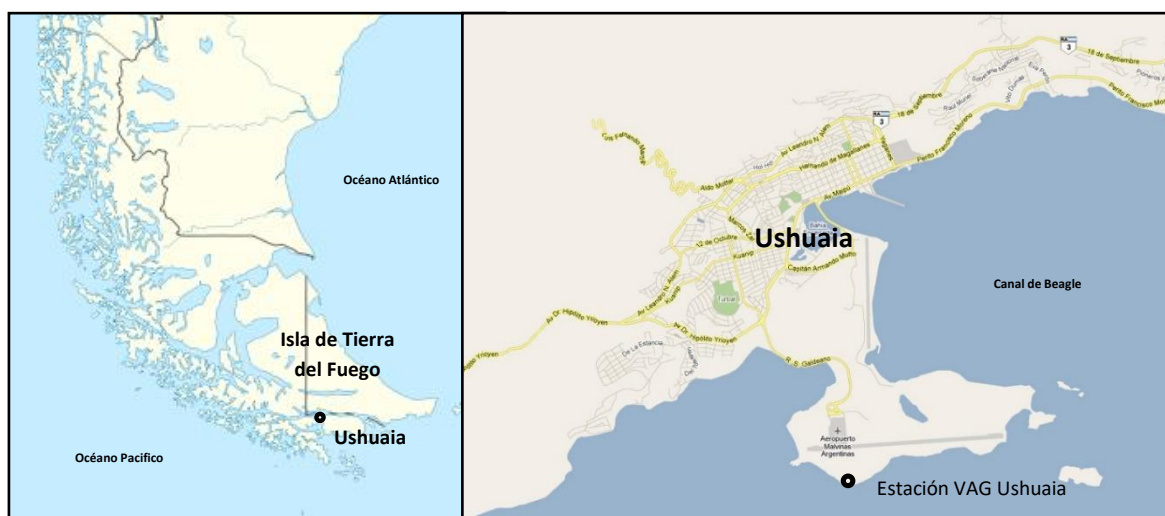
## **MÉTODOS**

La estación VAG Ushuaia (Figura 1), ( $54.84^{\circ}\text{S}$ ,  $68.31^{\circ}\text{W}$ , 18m) ubicada a 5 kilómetros al Sur de la ciudad de Ushuaia, está situada sobre un acantilado costero a una altitud de 18 metros sobre el nivel del mar, frente al Canal de Beagle y las islas de Navarino y Hoste (Figura 2).

Tierra del Fuego y toda su área oceánica adyacente se encuentran principalmente bajo la influencia de trayectorias de circulación atmosférica provenientes del oeste. En particular, la estación VAG, la mayor parte del tiempo está afectada por vientos predominantes del cuadrante S-SW, que corresponden al sector de aire “limpio”, o sea libre de contaminación local, lo cual permite registrar “condiciones de base” de la atmósfera.



**Figura 1.** Estación de Vigilancia Atmosférica Global (VAG) Ushuaia – Ushuaia, Tierra del Fuego.



**Figura 2.** Ubicación de la estación VAG Ushuaia, en cercanías de la ciudad de Ushuaia, donde se llevó a cabo un monitoreo in situ el programa de muestreo de frascos de NOAA - SMN.

En la estación Ushuaia se llevaron a cabo mediciones discretas registrando concentraciones de COV, entre los cuales se encuentran Etano, Propano, I-Butano, I-Pentano, n-Butano, y n-Pentano. Estos COV de origen antropogénico, provienen de las emisiones de extracción del gas y petróleo.

Las series de datos obtenidas en la estación, corresponden a mediciones discretas, del período 2005 al 2018. Las mismas obtenidas mediante un sistema de muestreo portátil, el cual se ubica en la plataforma de la estación, de esa forma el sistema queda expuesto directamente a las masas de aire provenientes desde canal de Beagle. El sistema de muestreo (Figura 3) consta de una cofre que contiene los dos flask de boro silicato de 2,5 L de capacidad donde se colectara la muestra de aire, una bomba de aire que hará ingresar el aire al sistema de muestreo, un medidor de caudal y uno de presión y las correspondientes conexiones y válvulas de paso de pistón de vidrio selladas con juntas de teflón, para el ingreso y salida del aire. La toma de muestra consiste en bombear aire a través del par de flasks conectados en serie durante 5 minutos, luego se cierra la salida de los mismos y se sigue bombeando aire, hasta una presión determinada (aprox. 1,2 atm) por un minuto. Por último se cierran las válvulas de entrada a los flask para mantener la muestra sellada. Posteriormente se envían para su análisis al Global Monitoring Laboratory (GML) en NOAA.



**Figura 3.** Sistema de muestreo portátil con el cual se llevó a cabo un monitoreo in situ el programas de COV en la estación VAG Ushuaia.

Cada muestra se acompaña con la información meteorológica de dirección e intensidad del viento. Las muestras de aire son realizadas con una frecuencia semanal, siempre que se den las “condiciones de base” o sea cuando el viento proviene del sector S-SW. En este trabajo se consideraran, que cada dato de concentración obtenida corresponde a la concentración obtenida de una muestra, a partir de las cuales se obtuvieron las concentraciones medias mensuales, calculando los promedios con las muestras registradas durante ese mes.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

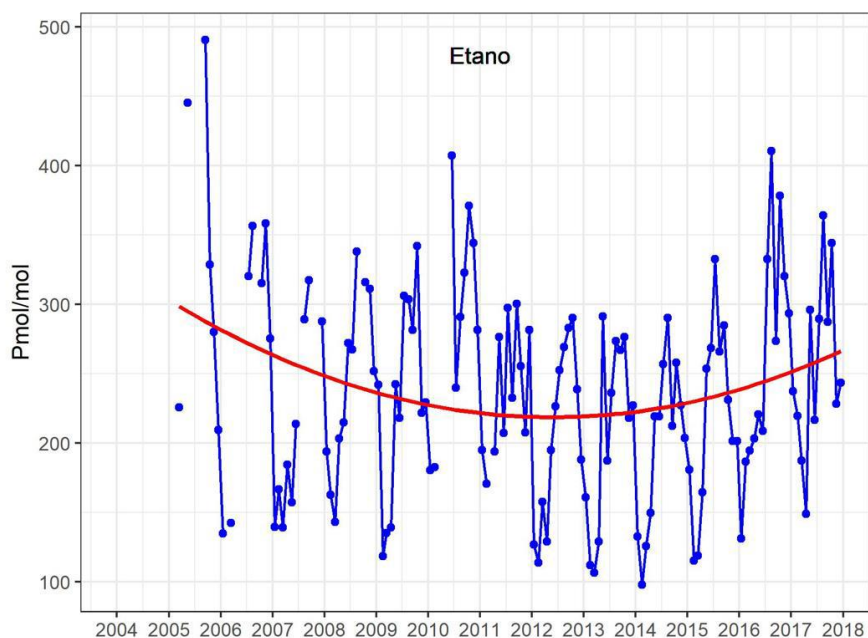
Con el potencial de dispersarse a grandes distancias, los COV se han convertido en uno de los principales contribuyentes a la contaminación del aire mundial. Los COV se liberan a la atmósfera desde una variedad de lugares y las emisiones de estas fuentes se transforman químicamente, mezclándose con otras masas de aire antes de llegar al sitio de muestreo.

Las series de datos de Etano, Propano, I-Butano, I-Pentano, n-Butano y n-Pentano obtenidas en la estación Ushuaia se mostrarán en las siguientes figuras.

El Etano es un COV proveniente de la extracción del gas natural y del procesamiento del petróleo. Las concentraciones de etano son por lo general mucho más altas en el hemisferio norte, y el ciclo estacional también es mucho más pronunciado en ese hemisferio. La concentración máxima de etano tiene lugar en invierno en ambos

hemisferios, de manera que los ciclos estacionales en los dos hemisferios tienen seis meses de desfase. En la Figura 4 se muestra las concentraciones de Etano obtenidas del muestreo en la estación Ushuaia, observándose en las mismas la variación anual del gas, con máximos en invierno y mínimos en verano.

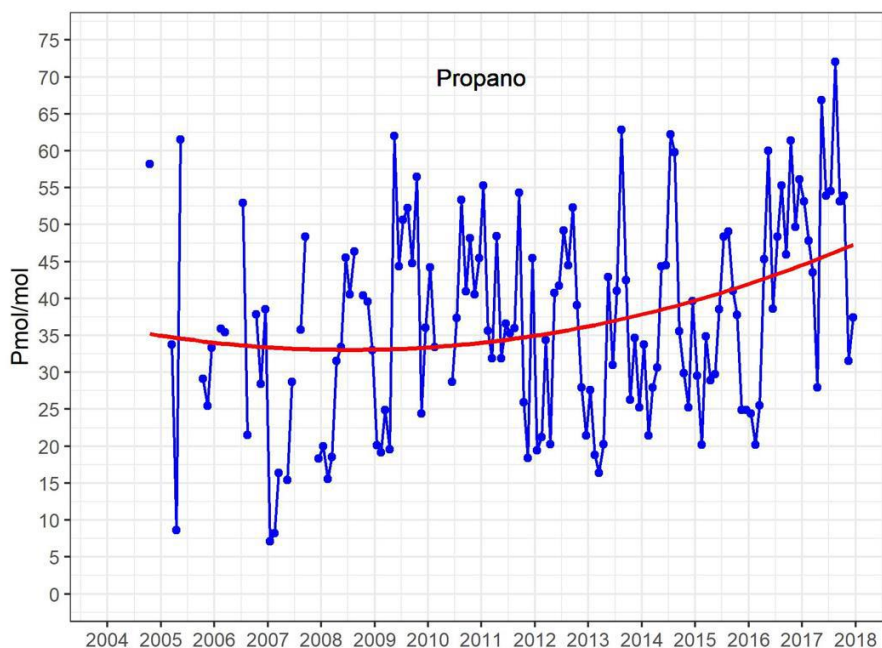
El Etano es un trazador de las tendencias hemisféricas de las emisiones de combustibles fósiles, dado que tiene una vida en la atmosfera de un mes y medio aproximadamente.



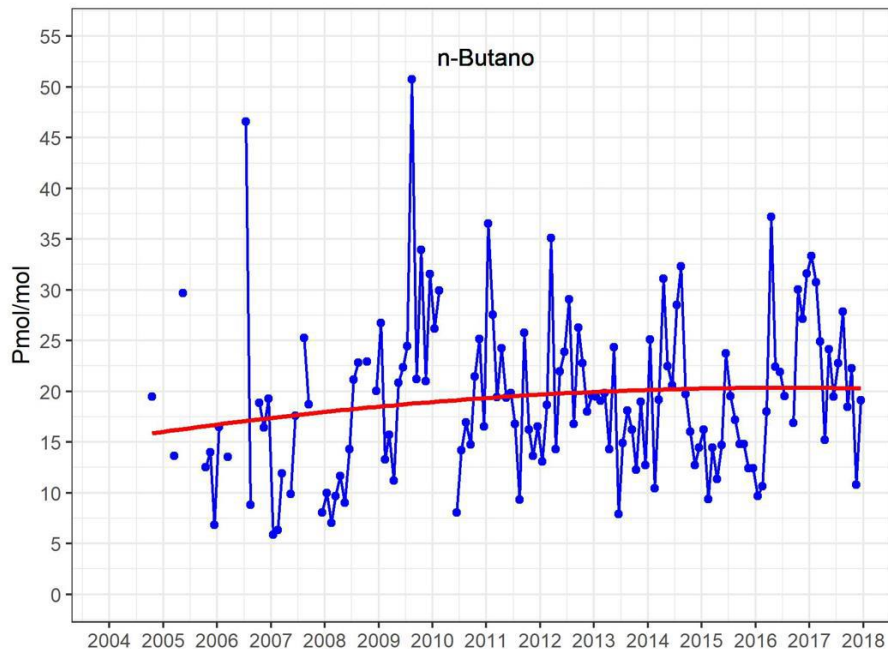
**Figura 4.** Serie de mediciones discretas in situ de Etano registradas en la estación VAG Ushuaia, en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) del 2005 al 2018. Los puntos azules representan los datos promedios mensuales de las concentraciones registradas a través de flask y las líneas rojas representan el ajuste polinomial.

El propano es un compuesto orgánico volátil de vida corta, en la atmósfera persiste aproximadamente por unos 11 días, lo que no se encuentra lejos de su fuente. Existe una estrecha correlación entre las emisiones de etano y de propano.

El propano, al igual que el etano, permite reconocer e identificar la exploración y extracción de gas natural, de la quema de biomasa, de las fuentes de metano, y de las tendencias de las emisiones regionales de combustibles fósiles debido a su corta vida en la atmósfera. En la Figura 5 se muestra la serie obtenida a través del muestreo con flask en Ushuaia, donde se observa los ciclos anuales, con un comportamiento en los distintos ciclos estacionales similar al etano.



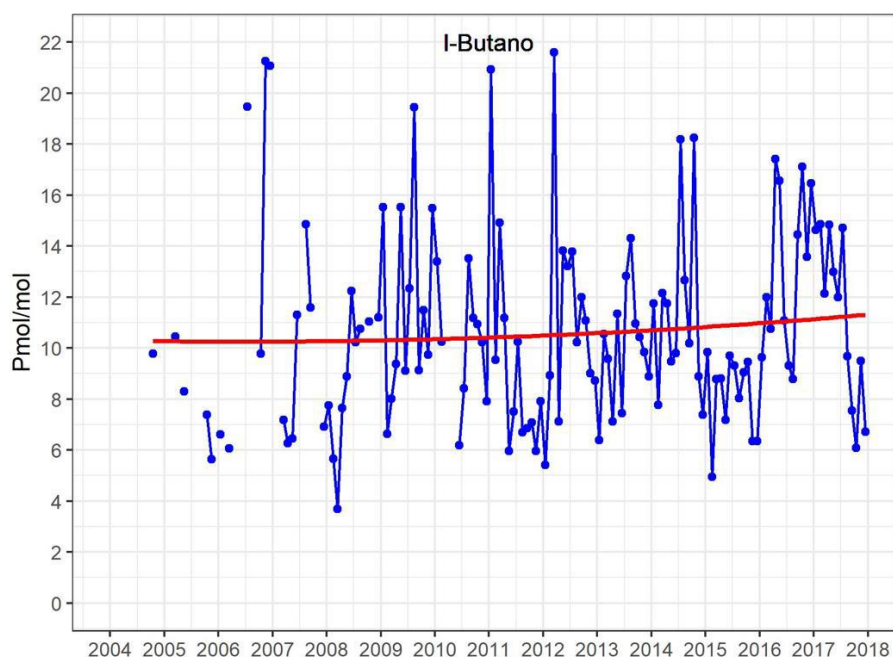
**Figura 5.** Serie de mediciones discretas in situ de Propano registradas en la estación VAG Ushuaia, en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) del 2005 al 2018. Los puntos azules representan los datos promedios mensuales de las concentraciones registradas a través de flask y las líneas rojas representan el ajuste polinomial.



**Figura 6.** Serie de mediciones discretas in situ de n - Butano registradas en la estación VAG Ushuaia, en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) del 2005 al 2018. Los puntos azules representan los datos promedios mensuales de las concentraciones registradas a través de flask y las líneas rojas representan el ajuste polinomial.

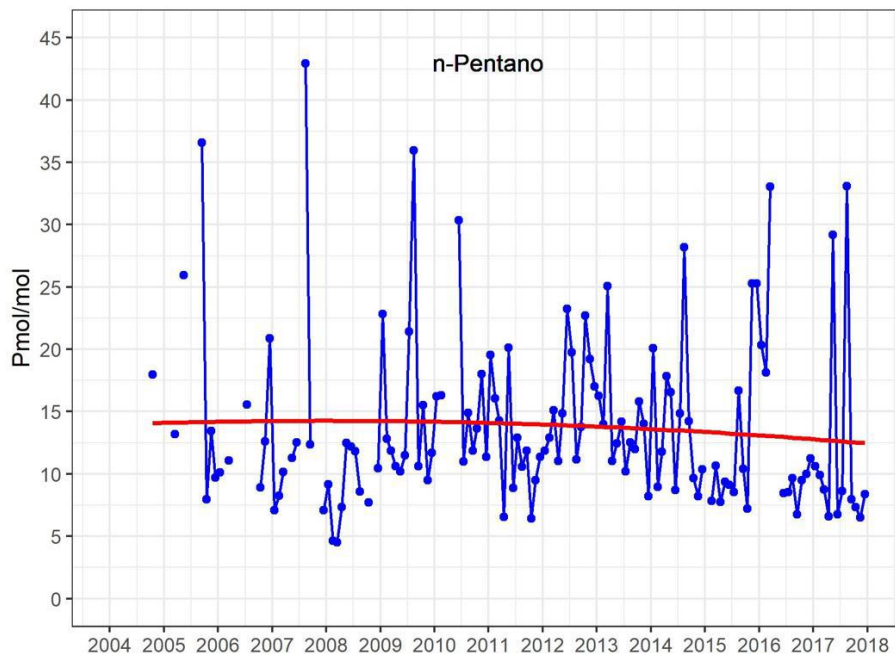
El n - butano y su isómero I-butano son alcanos de vida muy corta, una vez emitidos solo persisten aproximadamente 5 días en la atmosfera. Ambos son trazador de la exploración y procesamiento petroquímicos, de la extracción y uso de gas natural. Son COV precursores del ozono, formando el smog.

En las Figura 6 y 7 podemos ver las series de concentración de n- butano e I- butano respectivamente.

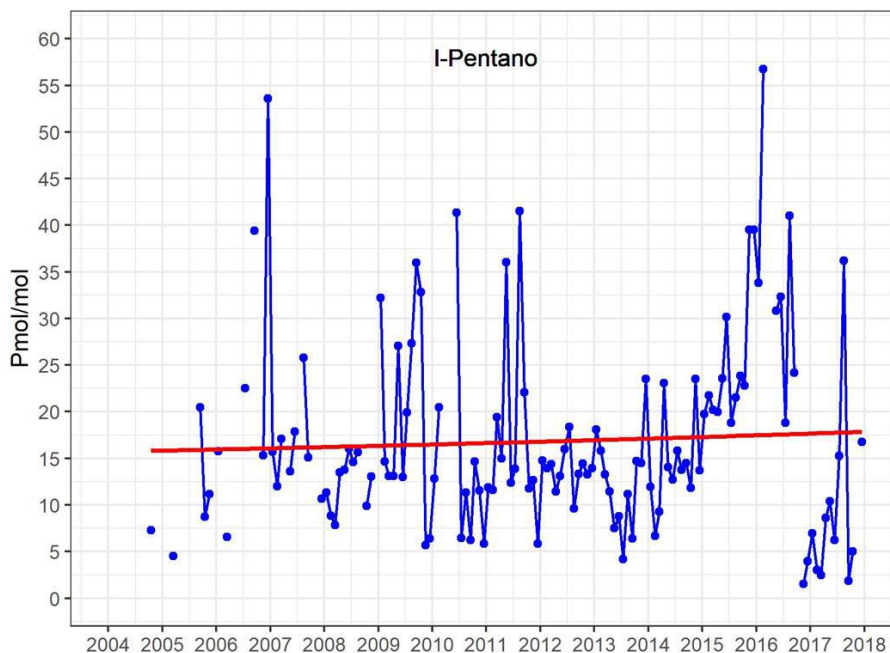


**Figura 7.** Serie de mediciones discretas in situ de I - Butano registradas en la estación VAG Ushuaia, en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) del 2005 al 2018. Los puntos azules representan los datos promedios mensuales de las concentraciones registradas a través de flask y las líneas rojas representan el ajuste polinomial.

Los alcanos n-pentano e I-pentano se analizaron también en el muestreo con Flask en Ushuaia, debido que intervienen en la exploración y procesamiento de las industrias petroquímicas y químicas. La serie obtenida durante el proyecto de muestreo se muestran en las Figuras 8 y 9.



**Figura 8.** Serie de mediciones discretas in situ de n- Pentano registradas en la estación VAG Ushuaia, en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) del 2005 al 2018. Los puntos azules representan los datos promedios mensuales de las concentraciones registradas a través de flask y las líneas rojas representan el ajuste polinomial.



**Figura 9.** Serie de mediciones discretas in situ de I-Pentano registradas en la estación VAG Ushuaia, en acuerdo con la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division (NOAA) del 2005 al 2018. Los puntos azules representan los datos promedios mensuales de las concentraciones registradas a través de flask y las líneas rojas representan el ajuste polinomial



## CONCLUSIONES

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) se emiten a la atmósfera desde una amplia variedad de fuentes, tanto naturales como artificiales y sus vidas que varían de minutos a meses. Los sumideros incluyen reacciones químicas con OH, ozono y radicales de nitrato, y la deposición en la superficie de la Tierra. Los COV reaccionan para la formación de ozono superficial y además pueden condensarse en aerosoles. En ambos casos produciendo daño en la salud humana y al ambiente.

Desde la creación del Proyecto VAG, en 1989, este ha coordinado una extensa red global de mediciones de gases de alta calidad, poniendo énfasis en la calidad de los datos para poder brindar información a la comunidad científica y así desarrollar una perspectiva global sobre la distribución y las tendencias de los gases en la atmósfera.

El programa actual de gases reactivos dentro del Proyecto VAG se centra en el ozono, el CO, el NO<sub>x</sub>, el SO<sub>2</sub> y los COV. El programa de medición de COV, ofrece información sobre procesos valiosos, como las fuentes de metano, procesamiento petroquímico, extracción de gas natural y quema de biomasa, tal como muestran los compuestos analizados en este trabajo. En ese marco es que la estación VAG Ushuaia llevo a cabo el programa de medición de COV que se presentó en este trabajo.

Desde 1950 las concentraciones a nivel global de los COV atmosféricos (etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano) aumentaron considerablemente, hasta que durante la década de los 70' se implementaron regulaciones de diversas fuentes de emisión, por ejemplo para automóviles e industrias y se redujeron las emisiones de la producción de petróleo y gas natural. Estas medidas lograron reducciones significativas, hasta llegar en 2010 a concentraciones de 1950. Esta disminución puede observarse en las tendencias que mostraron los datos en los primeros años de muestreo de COV en Ushuaia. Esta tendencia siguió hasta mediados de 2009 donde se observa la abundancia del etano en el Hemisferio Norte aumentó a una tasa de 2,9 %–4,7 % por año (Franco et al., 2015, 2016; Hausmann et al., 2016). Este aumento también se ve reflejado en la mayoría de los COV analizados en Ushuaia, donde se ve cómo se incrementa la curva de la tendencia a partir de 2010 y creciendo sostenidamente hasta el final del programa de muestreo en 2018.

Así mismo observando los datos muestran estacionalidad en cada uno de los COV y con valores de concentración correspondientes a las del Hemisferio Sur (HS), e inferiores a las del Hemisferio Norte. En los ciclos estacionales, como se observan en el etano y el propano, las concentraciones se elevan al máximo durante el invierno, cuando las tasas de oxidación bajan como consecuencia del descenso en las concentraciones del radical OH, y los mínimos se logran en verano.

Debido a estas variaciones de los COV a lo largo de décadas, es fundamental continuar con el monitoreo de los COV a través de mediciones continuas a largo plazo, para establecer un registro de referencia de las condiciones de base, o sea en sitios sin la influencia del hombre, y observar sus cambios a lo largo del tiempo. En ese sentido la estación VAG Ushuaia es un sitio propicio para medir concentraciones de fondo, debido a su localización y al predominio de masas de aire de sectores sin influencia de las

actividades humanas. Si bien este programa finalizó, sería muy beneficioso reactivarlo y tener un monitoreo de COV en el Hemisferio Sur.

## REFERENCIAS

- Angot H., Davel C., Wiedinmyer C., Pétron G., Chopra J., Hueber J., Blanchard B., Bourgeois I., Vimont I., Montzka S.A., Miller B. R., Elkins J. W. and Helmig D. Temporary pause in the growth of atmospheric ethane and 2 propane in 2015-2018. *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 15153–15170, 10.5194/acp-21-15153-2021 (2021).
- Pollack I.B, Helmig D., O'Dell K., and Fischer E.V. Weekend-Weekday Implications and the Impact of Wildfire Smoke on Ozone and Its Precursors at Boulder Reservoir, Colorado Between 2017 and 2019. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 10.1029/2021JD036385, 127 (11) (2021).
- Pollack I.B, Helmig D., O'Dell K., and Fischer E.V. Seasonality and Source Apportionment of Nonmethane Volatile Organic Compounds at Boulder Reservoir, Colorado, Between 2017 and 2019. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 126(9), 10.1029/2020JD034234 (2021).
- Rossabi S., Hueber J., Wang W., Milmoie P. and Helmig D. Spatial distribution of atmospheric oil and natural gas volatile organic compounds in the Northern Colorado Front Range. *Elem. Sci. Anth.*, 9 (1): 00036. 10.1525/elementa.2019.00036 (2021).
- OMM Boletín Los Gases Reactivos. [https://library.wmo.int/doc\\_num.php?explnum\\_id=3698](https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=3698) (2017).
- Franco, B., Marais, E. A., Bovy, B., Bader, W., Lejeune, B., Roland, G., Servais, C., and Mahieu, E.: Diurnal cycle and multi-decadal trend of formaldehyde in the remote atmosphere near 46° N, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4171–4189, 10.5194/acp-16-4171-2016 (2016).
- Hausmann, P., Sussmann, R., and Smale, D. Contribution of oil and natural gas production to renewed increase in atmospheric methane (2007–2014): top–down estimate from ethane and methane column observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3227–3244, 10.5194/acp-16-3227-2016, (2016).
- Schultz M. G., Akimoto H., Bottenheim J., Buchmann B., Galbally I. E., Gilge S., Helmig D., Koide H., Lewis A.C., Novelli P.C., Plass-Dülmer C., Ryerson T.B., Steinbacher M., Steinbrecher R., Tarasova O., Tørseth K., Thouret V. and Zellweger C. The Global Atmosphere Watch reactive gases measurement network. *Elem. Sci. Anth.*, 3, 000067, 10.12952/journal.elementa.000067 (2015).
- Franco, B., Bader, W., Bovy, B. et al. Recent increase of ethane detected in the remote atmosphere of the Northern Hemisphere 2015 • *EGU General Assembly* (2015).