

Contribución de la espectroscopia de absorción diferencial al estudio de la estratosfera terrestre

Manuel GIL, Margarita YELA, Santiago RODRÍGUEZ y Olga PUENTEDURA

Departamento de Teledetección y Aeronomía

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial

Torrejón de Ardoz, Madrid (España)

RESUMEN

En los últimos años se ha constatado que compuestos químicos en concentraciones del orden de ppb y menores contribuyen significativamente al equilibrio químico de la estratosfera. Por otro lado, se ha descubierto que las superficies líquidas y sólidas de las partículas en suspensión (aerosoles) en la atmósfera actúan como catalizadores de algunas reacciones especialmente críticas para el mantenimiento de este equilibrio. La necesidad de un mejor conocimiento de las características físico-químicas de los elementos que intervienen ha proporcionado un fuerte impulso a las actividades encaminadas a la detección y cuantificación de gases minoritarios y partículas en suspensión, presentes en la estratosfera.

Entre las distintas técnicas utilizadas para conseguir los objetivos anteriormente citados, la espectroscopía de absorción diferencial se ha mostrado como una potente herramienta, aún sin haber alcanzado todas las posibilidades potenciales que se le adivinan. En las dos últimas décadas ha contribuido de forma importante a la comprensión de los fenómenos asociados al proceso de destrucción de ozono en la baja estratosfera.

En este trabajo se realiza una introducción a la espectroscopía de absorción diferencial de la radiación difusa al cenit durante los crepúsculos, explicando el principio en que se basa y los modelos que se requieren para una correcta interpretación de los resultados. Se describen brevemente los instrumentos en uso que nuestro grupo tiene instalados en distintos emplazamientos, y se presentan algunos resultados obtenidos durante los últimos años.

1. INTRODUCCIÓN

Los resultados de las observaciones más recientes relacionadas con el estado de la capa de ozono no han hecho sino confirmar que su destrucción progresiva continúa en la estratosfera (p.e. Bojkov et al. 1995, Bojkov y Fioletov 1995). El resultado más interesante de la re-evaluación de los datos de los instrumentos orbitales TOMS/NIMBUS 7 y SBUVS/NIMBUS7 (en uso entre 1978 y 1992) que ha realizado la NASA (Hollansworth et al. 1995) y que ha sido ratificado posteriormente con la incorporación de un segundo sensor en el satélite ruso METEOR-3 (McPeters y Labow, 1996), es la confirmación de que la destrucción de ozono no está limitada a latitudes polares (Farman et al. 1985) y medias (Stolarski et al. 1991), sino que también en los trópicos es observable una tendencia negativa, estadísticamente significativa, en la evolución de la concentración de ozono estratosférico.

A pesar del considerable avance que se ha producido en este campo durante la última década debido al fuerte apoyo recibido por parte de los gobiernos de los países occidentales ante la posibilidad de importantes consecuencias medioambientales si la destrucción continúa (WMO 1995), existen todavía muchos aspectos oscuros e incluso algunos hechos observados para los cuales no se dispone de una explicación razonablemente convincente.

A las dificultades con las que se encuentran las investigaciones de la baja atmósfera debe añadirse en los estudios de la capa de ozono, y por extensión de toda la estratosfera, una dificultad más: la exigencia de plataformas aéreas para realizar medidas "in situ" que, debido a su complejidad tecnológica, limitan el tiempo disponible de medidas. Asimismo, la necesidad de largos períodos de observaciones continuadas que cubran distintas estaciones astronómicas obliga a emplear técnicas de teledetección, bien desde el espacio o desde la superficie terrestre.

Resulta claro que un entendimiento global del comportamiento del complejo sistema estratosférico exige un conocimiento detallado en áreas tales como transferencia radiativa, transporte, fotoquímica y química, tanto en fase homogénea como heterogénea. En particular, la determinación de la distribución espacial de la capa de ozono y su evolución temporal, pasa por el empleo de modelos tridimensionales acoplados off-line que en fecha reciente han comenzado a producir resultados prometedores en simulaciones precisas sobre variación en escala de días (Chipperfield et al., 1996 a y b). Sin embargo, los modelos deben alimentarse con datos iniciales, tanto termodinámicos como químicos, producidos en escalas de tiempo similares o inferiores al fenómeno que quiere observarse. Los datos meteorológicos para la caracterización termodinámica de la estratosfera se obtienen de la red operacional de

radiosondeos (WMO 1994) pero no existe algo similar para medir las especies químicas que, en última instancia, controlan el ozono en la atmósfera. La mayor empresa acometida hasta la fecha para el estudio de la estratosfera, el satélite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) puesto en órbita por Estados Unidos en 1991 con instrumentación a bordo para medida de gases atmosféricos, posee un tiempo de revisita de 34 días, de modo que sólo es posible obtener una medida sobre el mismo lugar aproximadamente cada mes. Es más, el período de vida de algunos instrumentos era de sólo unos pocos meses (UARS handbook), insuficiente para cubrir todas las necesidades de inicialización de un modelo. En ausencia de datos reales, los modelos se inicializan con las climatologías existentes en las bases de datos, pero esta solución no es satisfactoria en ocasiones en que se quiere reproducir fenómenos muy concretos de pequeña escala. No solamente por la imprecisión en las condiciones iniciales, sino también porque no se conocen datos muy importantes para la modelización tales como; velocidades de reacción en condiciones estratosféricas, superficie de aerosoles disponible para reacciones heterogéneas, áreas de PSC, etc. Las observaciones continuadas de gases en la atmósfera son determinantes para la comprensión de los mecanismos que regulan su distribución y transporte.

2. LA FOTOMETRÍA UV Y LA NUEVA INSTRUMENTACIÓN

Los primeros instrumentos para medidas remotas de gases atmosféricos se realizaron empleando la fotometría de absorción diferencial, esto es, eligiendo una región fuertemente estructurada del espectro de absorción de la especie que se quería medir, y aplicando la ley de transferencia radiativa en dos longitudes de onda cercanas dentro de ese rango. Esta técnica, en el ultravioleta cercano (310-340 nm), fue empleada por G.M.B. Dobson en Gran Bretaña (Dobson y Harrison 1926) para la medida de ozono, utilizando el espectrómetro en modo fotométrico, es decir, incorporando unas máscaras para registrar únicamente las longitudes de onda de interés (Komhyr W.D. 1980) e introduciendo una tercera longitud de onda, cuya función consistía en eliminar de las medidas la influencia de variaciones de aerosoles en suspensión, reduciendo significativamente los errores.

El espectrofotómetro de Dobson fue reconocido entre la comunidad científica de los años 50 como el instrumento más fiable en la medida de ozono. Aceptado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) como el instrumento estándar para la medida de este gas, fue comercializado, lo que permitió establecer una red de estos instrumentos que hoy continúa siendo ope-

rativa y que ha registrado la serie de datos más valiosa de que se dispone en medidas de referencia sobre el cambio en el contenido de ozono. La estación suiza de Arosa posee la serie ininterrumpida más larga y también la más fiable (Khrigian et al. 1967) con registros que se remontan a 1926. Aunque bastante menos preciso, debe mencionarse que en la Unión Soviética se desarrolló el M-83 (posteriormente actualizado al M-124), un instrumento más sencillo basado en el mismo principio pero empleando un fotómetro de filtros. Su importancia radica en que su uso está extendido en los países del este, constituyendo aproximadamente un tercio (unos 45 instrumentos) de la red GO₃OS (Global Ozone Observing System) (Bojkov et al. 1994).

En la década de los ochenta, Canadá desarrolló un instrumento automático basado también en el mismo principio, que exigía muy poca atención de los operadores. Fue comercializado con el nombre de Brewer con la intención de ir sustituyendo progresivamente la red de instrumentos Dobson. En la actualidad, la red GO₃OS consta de unos 140 instrumentos, de ellos unos 45 Dobson y 50 Brewer, que proporcionan las referencias sobre la que descansa cualquier instrumento más evolucionado.

En los últimos años, sin embargo, se han identificado más de 200 reacciones de interés para el equilibrio de ozono en la estratosfera (p.e. NASA/WMO 1986) creándose la necesidad de observación de moléculas y radicales químicos cuya densidad total en la atmósfera es en algunos casos hasta 6 ordenes de magnitud inferior al propio ozono, pero que juegan un papel determinante en el equilibrio de la capa y en su posterior evolución, como es el caso de los radicales halogenados ClO y BrO.

La observación precisa de estas especies en la atmósfera, ha supuesto un reto para los instrumentalistas de sensores remotos, que han desarrollado una considerable actividad en las últimas décadas, llegando a utilizar regiones del espectro electromagnético inimaginables hasta hace poco; se han desarrollado y continúan desarrollándose y mejorándose espectrómetros e interferómetros IR para la determinación de ClONO₂, HCl, HNO₃, etc (p.e. Blumenstock et al. 1997, Bell et al. 1997) y radiómetros de ondas milimétricas y submilimétricas (UARS 1996, Pardo et al. 1996). Aunque su contribución al estudio de la estratosfera es de suma importancia, la instrumentación de este tipo es pesada, costosa, y su uso es en general complejo y limitado por las condiciones meteorológicas y/o por la altitud de la estación de observación.

Una alternativa muy eficaz para la determinación de algunas especies, es la espectroscopía de absorción diferencial en el visible y ultravioleta cercano de la radiación difusa al cénit durante los crepúsculos. Esta técnica permite la medida, bajo cualquier condición meteorológica, de gases con una absorción

estructurada en el rango espectral de observación cuyo espesor óptico diferencial, entre dos longitudes de onda cercanas, sea de al menos, 1×10^{-3} . En los apartados que siguen, se exponen los principios sobre los que reposa esta técnica, su aplicación tal y como la ha desarrollado nuestro grupo de investigación, y algunos de los resultados obtenidos en campañas recientes.

3. LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

La observación rutinaria de especies químicas de interés atmosférico por espectroscopia de absorción diferencial surge como consecuencia de dos hechos paralelos, por un lado los avances del conocimiento de la química de la estratosfera que indican que radicales en concentraciones muy pequeñas (del orden de ppbv o menores) pueden desplazar el equilibrio del ozono mediante reacciones catalíticas, y por tanto, aparece la necesidad de medirlos, y, por otro, la incorporación al mercado de detectores multispectrales de matriz de diodos muy estables que permiten medidas espectrales con una buena relación señal/ruido.

También denominada DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), por algunos grupos, esta técnica presenta las ventajas de permitir las medidas simultáneas de distintas especies de interés, bajo cualquier condición meteorológica, y de ser susceptible de automatización. Su principal dificultad es que las absorciones no representan más de unas décimas por ciento de la señal observada, implicando una fuerte exigencia desde el punto de vista tecnológico.

Las primeras medidas con instrumentos basados en este principio fueron realizadas con espectrómetros de barrido por el Max Planck de Mainz para medida de contaminación atmosférica, y se remonta a finales de los setenta (Platt y Perner 1979). Casi simultáneamente, Noxon (1979) en la NOAA realiza las primeras medidas estratosféricas de NO_2 con cobertura estacional, proporcionando también alguna información latitudinal. En 1982 el NIWA de Nueva Zelanda (McKenzie y Johnston 1982) establece un instrumento permanente que continúa activo en la actualidad. En 1988 el CNRS (Pommereau y Goutail 1988) publica resultados obtenidos con un nuevo detector de matriz de diodos en la Antártida en Dumont D'Urville, generalmente fuera del vórtice polar y en 1992 (Gil y Cacho 1992) se realizan medidas en la región frontera del vórtice. Desde esa fecha, se han incorporado otros equipos (IASB de Bélgica, U. Heidelberg) extendiéndose el empleo de esta técnica a la observación de otras especies como el OCIO (Solomon et al. 1990, Perner et al 1991, Gil et al 1996), el BrO (Arpag et al 1994, Fish et al. 1995). Actual-

mente todos los esfuerzos parecen dirigidos a la observación de IO (Pundt et al 1996).

En la medida del ozono, los errores cometidos al utilizar la técnica de espectroscopía de absorción diferencial son ligeramente más elevados que en los instrumentos de radiación ultravioleta directa (Dobson, Brewer, TOMS), pero sin embargo tienen la gran ventaja de medir incluso con el sol bajo el horizonte (ángulos cenitales $>90^\circ$). Esta característica es especialmente importante en regiones polares y subpolares, concretamente en el cinturón formado por latitudes comprendidas entre 60° y 70° . En estas regiones pueden realizarse observaciones en invierno cuando los instrumentos ultravioleta no reciben radiación suficiente para medir.

El principio se basa en el análisis de espectros atmosféricos tomados en los rangos espectrales en donde existen moléculas o radicales con transiciones electrónicas que se traduzcan en absorciones muy variables con la longitud de onda. De igual modo que en fotometría, el análisis se ejecuta resolviendo la ecuación de transferencia radiativa para todos los atenuantes (absorbentes y difusores) de la atmósfera, pero en este caso se emplea un rango continuo de longitudes de onda que permita un ajuste por mínimos cuadrados de toda la curva.

En la figura 1 se presentan las secciones eficaces de absorción de algunos gases atmosféricos que pueden ser medidos con esta técnica, en el rango ultravioleta/visible. La diferencia en la magnitud de las secciones eficaces es enorme, pero la contribución de cada molécula —en cuanto a absorción se refiere— al espectro resultante en el UV cercano ($>340\text{ nm}$) no es de más de un orden de magnitud, toda vez que aquellos gases cuyas secciones eficaces son más altas como el BrO o el OCIO se encuentran en una menor concentración. En todo caso, las moléculas que se detectan por este método se encuentran en la atmósfera en concentraciones extraordinariamente pequeñas (p.e. $\text{O}_3=0.001\%$, $\text{NO}_2=110^{-6}\%$, $\text{OCIO}=110^{-9}\%$ en volumen).

Para aumentar la absorción observada se suele emplear el procedimiento de medir a los crepúsculos recogiendo radiación difusa del cenit. De esta manera se consigue un aumento en el recorrido óptico del rayo de unas 15 a 25 veces el camino vertical, mejorando sensiblemente la relación señal/ruido a costa de introducir un factor de incertidumbre asociado a la dificultad de conocer con precisión el recorrido óptico real de los fotones que contribuyen a la formación del flujo de radiación observado por el espectrómetro.

Generalmente, los espectros de absorción de varias moléculas se encuentran superpuestos en la región espectral en la que se realiza la medida, de manera que el algoritmo de análisis debe contemplar todos las posibles con-

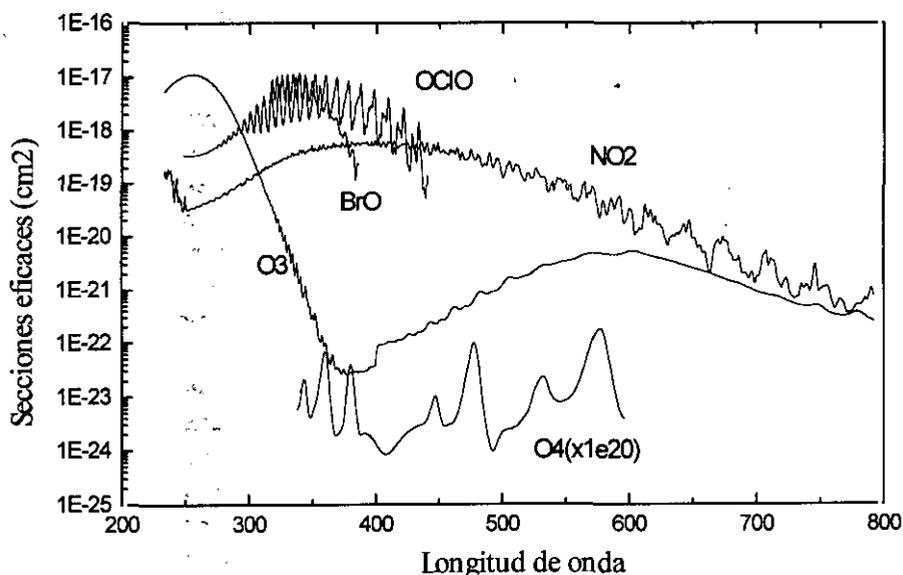


Figura 1. Secciones eficaces absolutas de BrO, OClO, NO₂, y O₃. El vapor de agua (no representado en la figura) y el dímero del oxígeno molecular (O₂-O₂) absorben en el visible y deben tenerse en cuenta en el proceso de análisis.

tribuciones a la absorción observada además de los efectos de scattering molecular, scattering debido a aerosoles, y scattering de Raman y fluorescencia, que tienen lugar en las capas más bajas de la atmósfera (Fish y Jones 1995). Asimismo, el sistema de análisis debe incluir un término no-lineal generado por el propio instrumento debido a la inestabilidad térmica en el espectrógrafo y que da lugar desplazamientos y dilataciones/compresiones no deseadas en el espectro. El análisis se basa en minimizar los residuos de un ajuste por mínimos cuadrados a la ecuación de transferencia radiativa escrita de manera que considere los efectos generados por la instrumentación:

$$\ln \left[\frac{I_2(a\lambda + b)}{I_1(\lambda)} \right] + \sum \{ \sigma_i(\lambda) \cdot N_i \} \pm f(\lambda) = \epsilon(\lambda) \quad [1]$$

en donde:

$I_1(\lambda)$ Espectro extraterrestre o en su defecto un espectro tomado al mediodía con el sol alto que llamaremos de referencia.

- $I_2(a\lambda + b)$ Espectro crepuscular conteniendo información de las moléculas absorbentes. Los coeficientes a y b tienen en cuenta los efectos no-lineales de compresión/expansión y de deriva, respectivamente.
- $\sigma_i(\lambda)$ Secciones eficaces del componente i .
- N_i Densidad diferencial de la columna del componente i que queremos obtener (estrictamente diferencias entre el contenido de ambos espectros).
- $f(\lambda)$ Función que incluye los efectos instrumentales dependientes del tiempo.
- $\varepsilon(\lambda)$ Residuos del ajuste generados por factores no incluidos en el análisis o por defectos instrumentales no contemplados en $f(\lambda)$

El sistema de ecuaciones se resuelve en un rango espectral seleccionado de forma que el gas que deseamos medir contenga máximos y mínimos de absorción cercanos en longitud de onda. Si, como es habitual, I_1 se mide desde el mismo emplazamiento que el espectro crepuscular, entonces, lo que obtenemos es la diferencia de absorbentes entre los dos espectros, o lo que es lo mismo, entre los dos recorridos ópticos. En la figura 2 se muestra un esquema muy simplificado del recorrido óptico de un rayo "tipo" a mediodía (rayo I_1) y en el crepúsculo (rayo I_2). S representa el observador, P_1 y P_2 los puntos de scattering de los rayos 1 y 2, respectivamente. Con el sol por encima del horizonte más de 10° , el máximo de scattering tiene lugar en el primer kilómetro de la atmósfera. Con el sol a un ángulo cenital de 90° el máximo de

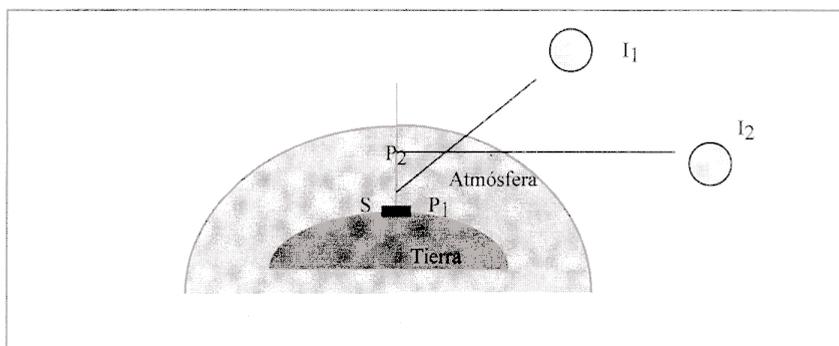


Figura 2. Esquema que representa el recorrido de los rayos que alcanzan un instrumento de observación apuntando al cenit durante el mediodía (rayo 1) y durante los crepúsculos (rayo 2).

scattering se produce a unos 20 km, después de que los rayos hayan realizado un gran recorrido por el interior de las capas de gases estratosféricos: O_3 , NO_2 , BrO, etc.

En presencia de grandes cargas de aerosoles estratosféricos de origen volcánico, el cálculo de las funciones de scattering con el ángulo cenital, exige un conocimiento diario del contenido y distribución de las partículas en la estratosfera (Gil y Yela 1994), pero fuera de estos períodos (años 82-84, El Chichón y 91-93, Pinatubo) puede realizarse con bastante aproximación empleando un modelo de atmósfera esférica de Rayleigh por capas. El hecho de que se produzca un desplazamiento ascendente de la altura de máximo scattering cuando el sol desciende, ha sido utilizado desde hace mucho tiempo para inferir perfiles de ozono a partir de observaciones cenitales desde tierra, como por ejemplo, con el espectrofotómetro Dobson en el rango ultravioleta (método Umkehr, Walton 1958). En fechas recientes se está experimentando con una técnica similar tanto para ozono (McKenzie et al. 1991, Mehra y Jadhav 1991) como para NO_2 (Preston et al. 1997) en el rango visible. Los resultados, aunque prometedores, requieren aún posteriores refinamientos.

Hoy por hoy, y hasta que la producción de perfiles alcance su madurez, el producto final de un instrumento de este tipo es la columna vertical integrada en toda la atmósfera en función del tiempo, es decir en número de moléculas por unidad de superficie entre el instrumento y el exterior de la atmósfera. El resultado del análisis es una columna "oblicua". Su conversión a columna vertical exige el empleo de modelos de transferencia radiativa que tengan en cuenta la distribución vertical de las especies que se midan, y de nuevo los fenómenos de scattering de Rayleigh y de Mie, pero en este caso incluyendo la función de fase. El empleo de distintos modelos por los distintos grupos de investigación que trabajan en este campo, convierte en esta última fase del análisis en delicada siendo necesario la intercomparación de procedimientos en ejercicios internacionales (Sarkissian et al. 1995a, Roscoe 1997) que cuantifiquen las diferencias entre resultados. El factor de conversión entre los valores oblicuos y los verticales en función del ángulo cenital solar se denomina Air Mass Factor (AMF) y de ello trataremos en la próxima sección.

4. OBTENCIÓN DE LOS AMF CENITALES

Supongamos un instrumento con orientación cenital que sólo recoja fotones que han sufrido un proceso de scattering único en la vertical. El flujo de radiación medido por el instrumento para una longitud de onda y un

ángulo cenital (φ) dado, estará constituido por la suma de los fotones dispersados en todas las alturas entre el observador y el exterior de la atmósfera (ver figura 3):

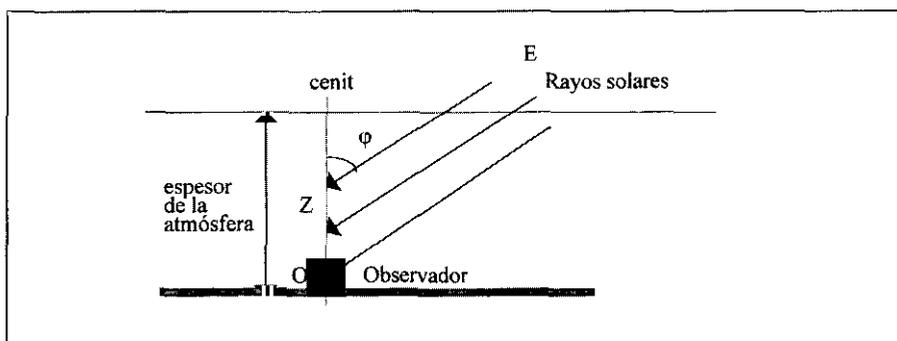


Figura 3. Esquema que representa la trayectoria de los rayos que alcanzan un observador mirando al cenit.

$$I(\lambda, \varphi) = \int_0^{\infty} I(\lambda, \varphi, z) dz \quad [2]$$

Cada rayo procede de un camino distinto, y por tanto sufrirá una atenuación distinta de aquéllos que se encuentren en alturas superiores o inferiores.

Si definimos como *rayo equivalente* a un rayo ideal, cuyo comportamiento en cuanto absorción sea equivalente al flujo de radiación observado en la superficie terrestre, podemos definir como *columna equivalente* ($\langle N(\varphi) \rangle$) a una columna cuya densidad molecular es igual a la observada por el instrumento. Según hemos definido anteriormente, el AMF vendrá dado por:

$$AMF(\varphi) = \frac{\langle N(\varphi) \rangle}{N_v} \quad [3]$$

siendo N_v el número total de moléculas del absorbente en la columna vertical. La columna vertical es la que mediría un instrumento que recogiese radiación directa con el sol en la vertical.

Planteando la Ley de Bouguer-Beer para obtener la densidad de flujo I , que alcanza al observador, en función del flujo I^* , que llegaría en ausencia del absorbente cuyo AMF queremos determinar,

$$I(\lambda, \varphi) = I^*(\lambda, \varphi) \cdot \exp \{-\sigma_a(\lambda) \cdot \langle N(\varphi) \rangle\} \quad [4]$$

En lo sucesivo supondremos que el cálculo se realiza para una longitud de onda única y prescindiremos del símbolo λ .

Si tomamos neperianos y dividimos por $\sigma_a N_v$ obtenemos:

$$AMF(\varphi) = \pm \frac{I}{\sigma_a N_v} \cdot \ln \left\{ \frac{I(\varphi)}{I^*(\varphi)} \right\} \quad [5]$$

donde $I(\varphi)$, si suponemos un campo de visión infinitamente pequeño alrededor del cenit, puede escribirse como:

$$I(\varphi) = \int_0^\infty [\sigma_R M_R(z) \cdot f_R(\varphi) + \sigma_M M_M(z) f_M(\varphi)] \exp \{ \pm \tau(z, \varphi) \} \cdot dz \quad [6]$$

donde:

- z Nivel donde se produce el scattering:
- σ_R, σ_M Secciones eficaces de atenuación de Rayleigh y Mie respectivamente.
- $M_R(z), M_M(z)$ Densidad molecular de moléculas de aire en el nivel z , y densidad de aerosoles en el mismo nivel.
- $f_R(\varphi), f_M(\varphi)$ Funciones de fase de dispersión de Rayleigh y Mie, respectivamente.
- $\tau(z, \varphi)$ Espesor óptico para toda la atmósfera del rayo dispersado en el nivel z , que a su vez viene dado por:

$$\tau(z, \varphi) = \int_z^{\text{limiteatm.}} \left[\sum_{N=1}^m K_N(h) + k_R(h) + k_M(h) \right] \cdot \Delta L(h, \varphi) \cdot dh + \int_0^z \left[\sum_{N=1}^m K_N(h) + k_R(h) + k_M(h) \right] \cdot \Delta L \odot dh \quad [7]$$

siendo:

- $\sum_{N=1}^m K_N(h)$ Suma de los espesores ópticos (por unidad de longitud) debidos a los absorbentes N en la altura h .
- k_R y k_M Espesores ópticos (por unidad de longitud) debidos a Rayleigh y Mie.
- $\Delta L(h, \varphi)$ y $\Delta L \odot$ Caminos ópticos en los estratos "slant" y vertical, respectivamente.

Las funciones de peso de scattering [P(z,φ)], definidas para cada ángulo cenital, como la distribución de la radiación que llega al observador en función de la altura de dispersión, son importantes para conocer las trayectorias de los fotones medidos.

$$P(z, \varphi) = \frac{I(z, \varphi) * 100}{\int_0^{j_{\text{m\u00edn}}^{\text{atm}}} I(\varphi, z) . dz}$$

En la figura 4 se muestran las funciones de peso, P(z,φ), obtenidas para ángulos cenitales cercanos al crep\u00fasculo con un modelo de capas de 1 km de espesor y una altura total de 60 km.

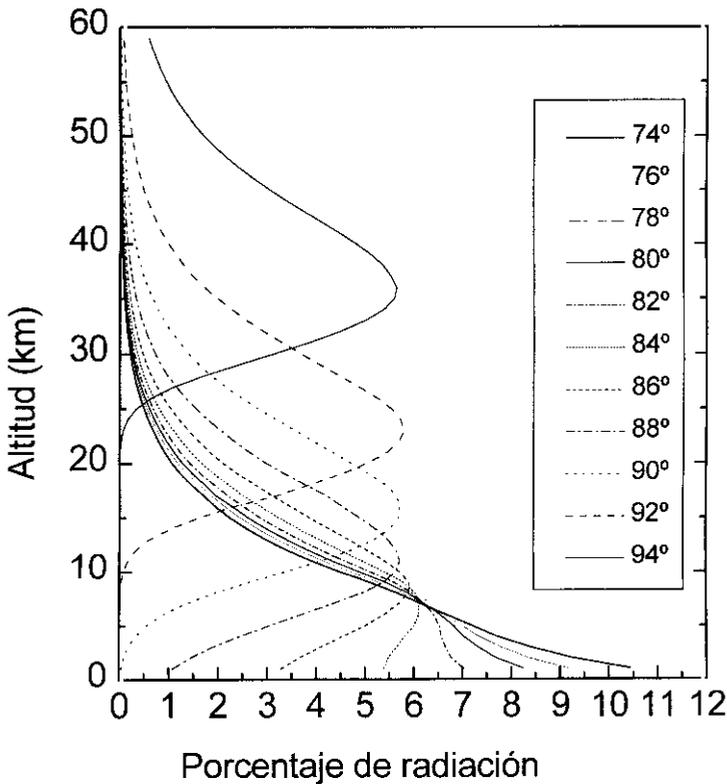


Figura 4. Funciones de peso de radiación en una atmósfera de Rayleigh para ángulos cenitales cercanos al crep\u00fasculo. Con ángulos menores de 84° la máxima dispersión tiene lugar en el primer kilómetro de la atmósfera.

Los AMF son sensibles a variaciones de densidad de la atmósfera y del contenido de ozono. Estrictamente, el cálculo debería hacerse diariamente. Sin embargo, las variaciones, incluso estacionales, son pequeñas (Sarkissian et al 1995b) y resulta más conveniente emplear siempre los mismos AMF, incluyendo en los resultados de las medidas los errores generados por este cálculo. Una excepción son los períodos post-volcánicos en que el espesor óptico de la baja estratosfera puede aumentar hasta dos órdenes de magnitud, como sucedió en el caso de la erupción del Pinatubo en 1991 (GRL 1992). En este caso, y para absorbentes cuyos centros de masas se encuentren a una altura cercana de la altura de scattering, deben obtenerse AMF "ad hoc" (Gil y Yela, 1994).

En la figura 5 se muestra un ejemplo de AMF para O_3 en latitudes medias. La amplificación que tiene lugar en los crepúsculos es de unas 15 veces el valor con el sol en la vertical.

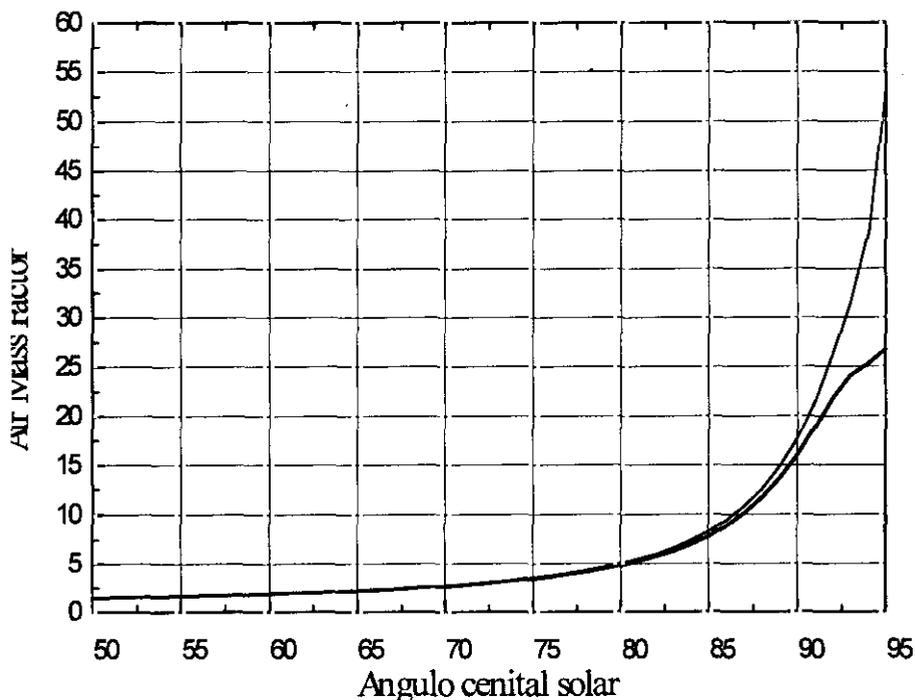


Figura 5. Valores de AMF calculados para ozono (curva de trazo más fino) y para NO_2 (trazo grueso). El mayor valor de NO_2 alrededor de un sza de 90° y su mayor amplificación es el resultado de un centro de masas unos 5 km más elevado para el ozono.

5. LOS INSTRUMENTOS EVA-INTA Y RASAS-INTA

El Laboratorio de Estudios de la Atmósfera (INTA) ha desarrollado hasta la fecha dos instrumentos basados en la técnica expuesta. El EVA (de Espectrómetro Visible de Absorción) fue concebido para un uso continuado, de operación completamente automática, bajo coste y fiable incluso en condiciones ambientales muy adversas. Fue desarrollado con fondos del Programa Antártico de la CICYT para instalar tres unidades en las regiones antárticas y subantárticas y se encuentran en operación desde el año 1994 (EVA-2, 3 y 4). Otra unidad (EVA-1) está instalada en el Observatorio Especial de Izaña (red VAM) y el prototipo se encuentra en las instalaciones de el INTA en el Arenosillo (EVA-0). Se trata de un espectrómetro de barrido con fotomultiplicador, que opera entre 430 y 450 nm para medida de NO_2 y entre 470 y 490 nm para ozono. El intervalo de ángulos cenitales de medida está comprendido entre 88° y 91° . Posee una resolución de 1,2 nm y un factor de sobremuestreo de 12. El instrumento se instala en el exterior y se controla por una vía serie en un PC standard. Un sistema de regulación térmica mantiene el contenedor del instrumento a la temperatura del laboratorio.

RASAS (de Remote Absorption Spectroscopy for Atmospheric Species) es un instrumento no-comercial diseñado para obtener columnas de moléculas cuya absorción atmosférica sea mayor de 1×10^{-3} de densidad óptica (Gil et al. 1996). Tan pequeña variación en una señal atmosférica exige un fuerte control de toda la cadena de detección, desde el colector óptico hasta el software de análisis de la señal. El detector es un Reticon de 1024 diodos que opera a -40°C . Para minimizar el efecto de la corriente electrónica de recombinación de los diodos (corriente oscura). El instrumento debe ser continuamente purgado con nitrógeno seco para evitar condensaciones internas en el detector. La electrónica de lectura es comercial EG&G pero el control general del instrumento se ha realizado en el laboratorio desde una unidad basada en un microprocesador que se encarga de la automatización. El espectrógrafo tiene una longitud focal de 15,6 cm proporcionando, en el plano del detector, una resolución FWHM de 1,3 nm, cuando se emplea una red de 600 líneas/mm y una rendija de $100 \mu\text{m}$., suficiente para las moléculas que desean observarse. El detector cubre un rango total aproximado de 240 nm (factor de sobremuestreo ≈ 4) y los tiempos necesarios para tomar un espectro con la presente configuración óptica, oscilan entre 0,5s con el sol alto y 60s a $\text{sza}=90^\circ$. A sol directo el tiempo es unos 40 ms. El conjunto se mantiene termostatzado para evitar desplazamientos significativos del espectro.

Los algoritmos de análisis espectral y el modelo de transferencia para conversión a la vertical, así como el software de ambos instrumentos están

desarrollados por miembros del equipo (Yeta y Gil 1993, Gil y Yela 1994). El algoritmo de análisis considera posibles pequeños desplazamientos del espectro sobre los diodos del detector que se escapan al sistema de regulación térmica, desalineamientos respecto a las secciones eficaces de absorción, e incluye además de todas la especies conocidas en el rango espectral en que se trabaja los ya mencionados efectos de Rayleigh, Mie y Ring (Reman+fluorescencia). Este último se trata incorporando una pseudo sección eficaz obtenido como la inversa del espectro de referencia toda vez que las emisiones atmosféricas en el visible pueden considerarse independientes de la longitud de onda, al menos en rangos espectrales de decenas de nm, como es el caso, y contribuyen como un "offset" al espectro observado. Las componentes no-lineales se tratan minimizando los residuos resultantes del ajuste lineal (mediante Gauss-Jordan) mediante la variación de los términos de desplazamiento y compresión de los espectros, entre sí y con las secciones eficaces. En condiciones óptimas pueden obtenerse errores de 0,02%.

El modelo de AMF resuelve el problema de transferencia radiativa con scattering simple considerando una atmósfera esférica de 60 capas de 1 km de espesor cada una en donde las densidades moleculares y la temperatura se consideran constantes. Incluye aerosoles de fondo (puede incluir aerosoles volcánicos en caso de erupción). Esta aproximación es válida hasta ángulos cenitales de 92°.

6. RESULTADOS

No es el objeto de este trabajo presentar de una manera exhaustiva todos los resultados obtenidos hasta la fecha con instrumentación este tipo. Trataremos, pues, de ofrecer algunos aspectos que consideramos más relevantes de proyectos finalizados o en curso directamente relacionados con la espectroscopia de absorción desde tres emplazamientos: Antártida, Sub-Ártico, Subtrópico.

6.1. Antártida

Dos instrumentos se encuentran instalados en la Antártida propiamente dicha y un tercero en la Tierra del Fuego (ver figura 6). Los equipos se instalaron merced a un Acuerdo con el Instituto Antártico Argentino, y gracias a una financiación CICYT. El objetivo principal del proyecto es estudiar los intercambios de masa entre el vórtice polar antártico y latitudes medias utilizando las medidas de NO₂ y O₃, que pueden considerarse como trazadores,

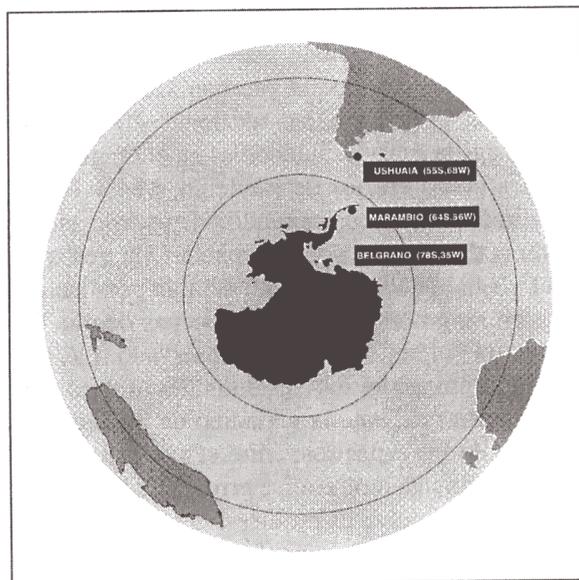


Figura 6. Situación de los equipos LATMOS- INTA en la Antártida y Tierra de Fuego.

ya que las constantes de tiempo fotoquímicas de estos gases en la baja y media estratosfera en latitudes altas son sensiblemente mayores que las constantes de tiempo de transporte meridional. En la figura 7 se muestran los resultados para las estaciones de Marambio y Ushuaia. La temperatura de la estratosfera en la estación de Marambio es inferior de lo que podría esperarse por la latitud debido a un desplazamiento hacia el continente americano del área de temperaturas mínimas —resultado del enfriamiento radiativo en el interior del vórtice durante el invierno— empujado por el sistema de altas presiones australiano. En consecuencia, no es difícil encontrar valores muy altos de vorticidad potencial asociados a valores de ozono típicos del interior de la región vertical. El registro de temperatura durante el invierno y la primavera presenta una estructura de ondas con un período de unos 12 días, típico del período de rotación del vórtice polar (básicamente de número de onda 1). Los datos de NO_2 muestran una oscilación anual muy intensa, con valores cercanos al umbral de detección del instrumento durante el solsticio, indicando una reconversión completa de los NO_x a N_2O_5 y probablemente también a HNO_3 . La variabilidad diaria debida al desplazamiento del equilibrio fotoquímico NO/NO_2 entre el amanecer y el atardecer se observa a finales de verano y otoño pero no en los otros meses. Esta ausencia de oscilación

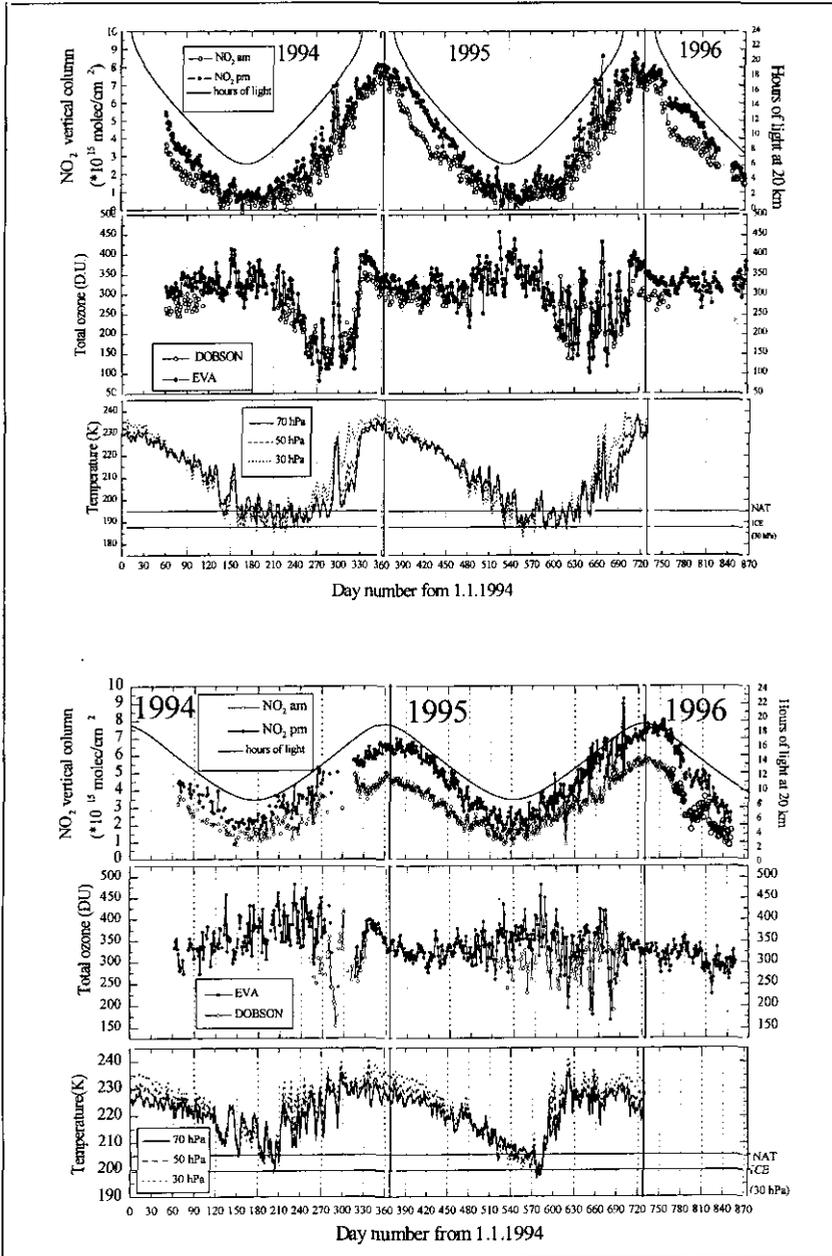


Figura 7. Evolución estacional de la columna de dióxido de nitrógeno y de ozono en los años 1994 y 1995 en las bases de Marambio y Ushuaia.

diurna sólo se ha observado en la Antártida y parece estar directamente relacionada con la ausencia de ozono, toda vez que la variación diurna está controlada por la densidad de N_2O_5 que, a su vez es el resultado de la reacción nocturna: $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$.

El radical NO_3 es muy activo fotoquímicamente y se fotodisocia inmediatamente cuando recibe radiación solar ($\nu > 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Este radical se forma mediante la reacción: $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$. En primavera, el contenido de ozono es suficientemente bajo como para que la formación de N_2O_5 se mantenga en niveles muy bajos.

Los datos de ozono sugieren la existencia de una gran variabilidad interanual en primavera, muy relacionada con la actividad del vórtice. En 1994, Marambio ocupó una posición interna al vórtice. En esta situación no cabe esperar variaciones de ozono debidas a procesos de transporte horizontal, que están inhibidos por la propia estructura del vórtice. En tal caso, sería esperable un ligero aumento en la proporción de mezcla como resultado de la subsidencia por enfriamiento durante la noche polar (entre 50 y 100 m/día). Las observaciones muestran, por el contrario, disminuciones mantenidas en septiembre de unos 4D.U./día en toda la columna, en buen acuerdo con las observaciones de McMurdo (Johnson et al. 1995) y los modelados de Shindell y De Zafra (1996). La destrucción no da comienzo hasta que la duración del día supera las 10 horas. Un episodio interesante, muy infrecuente, tuvo lugar en 1994 cuando la estación se quedó fuera de la región de influencia de un vórtice muy alargado. En menos de una semana Marambio pasó de estar sometida a aire polar a estar bajo la influencia de masas de aire procedente de latitudes medias, y viceversa. La columna de ozono se incrementó en un factor de 2,5 en 5 días. Por el contrario, la columna de NO_2 es sólo moderadamente sensible a estas variaciones poniendo de manifiesto las diferencias de alturas que deben existir entre los centros de masas de ambas capas.

En Ushuaia, al contrario que en Marambio, la estratosfera se encuentra sometida a masas de aire de origen no-polar. Sin embargo, en la primavera de 1995 (septiembre y octubre) se identifican tres episodios en forma mínimos de ozono que no pueden ser sino excursiones de aire vertical. Conviene señalar que los mínimos son también observados por el espectrolotómetro Dobson del Centro Meteorológico, y aunque de forma menos espectacular, también por el instrumento de Marambio, por lo que se descarta algún posible efecto instrumental relacionado con el scattering múltiple en nubes, nieve, etc. Sólo el primero de ellos se refleja los registros de NO_2 sugiriendo un efecto de "layering o laminae" similar a los observados y estudiados en la región "surf" del vórtice polar ártico (Raid et al. 1995) en alturas más bajas de las que se encuentra el centro de masas de NO_2 .

6.2. Subtrópico

Las regiones tropicales son las grandes olvidadas en la investigación del ozono y de la estratosfera en general. Resulta paradójico que la región por donde entran los compuestos de origen antrópico a la estratosfera sea la menos conocida. Las observaciones desde tierra son escasas y muy pocas campañas coordinadas se han realizado hasta la fecha. El descubrimiento de la denominada “barrera subtropical” ha despertado recientemente el interés por estudiar los mecanismos de transporte en la alta troposfera y baja estratosfera entre los trópicos y latitudes medias (Volk 1996, Waugh 1996). El INTA en colaboración con el INM se adelantó a este interés y en 1993 dio comienzo un proyecto de investigación (CICYT Medio Ambiente) destinado al estudio de la “climatología” del dióxido de nitrógeno en las regiones subtropicales. Los resultados ponen de manifiesto la presencia de una componente estacional bien definida característica de latitudes medias, perturbada durante los meses de noviembre a enero como resultado de fuertes modificaciones en el flujo zonal asociadas a ondas planetarias de propagación vertical. La influencia de la QBO, de existir, parece inapreciable en los registros de NO_2 aunque la serie de datos es todavía escasa como para obtener resultados concluyentes sobre este tema.

La tendencia año a año muestra un incremento mantenido desde 1993 (ver figura 8) que no parece que pueda estar directamente relacionado con el

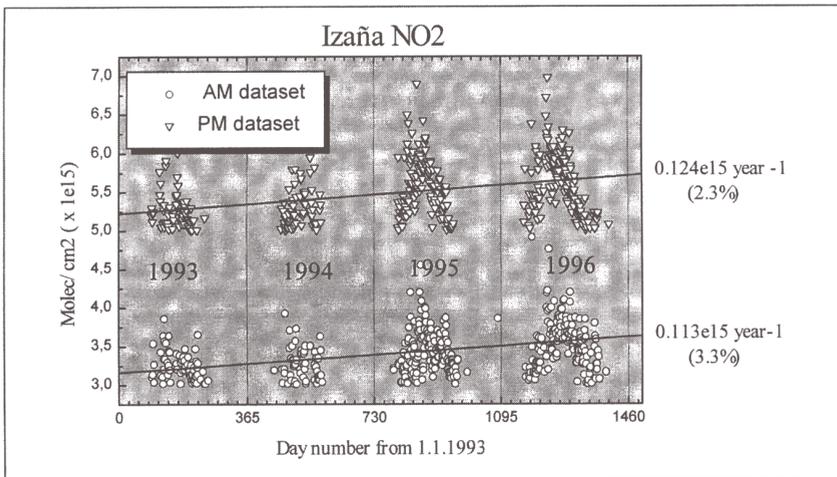


Figura 8. Evolución de la columna de NO_2 en la estación de Izaña. Las dos series representan los datos obtenidos al amanecer (am) y al anochecer (pm). Sólo se han representado aquellos datos superiores a 3×10^{15} molec/cm² por la mañana y a 5×10^{15} molec/cm² por la tarde.

decaimiento del contenido de aerosoles volcánicos en la estratosfera, toda vez que la comunidad de Lidars ha informado que los niveles de aerosoles se encontraban en 1995 ya por debajo de los existentes justo antes de la erupción del Pinatubo (Müller et al 1996). Otras causas podrían ser: a) Efecto indirecto de la disminución de aerosoles por la existencia de un retardo entre la desaparición de aerosoles y la recuperación total de la capa de NO_2 , b) Causas dinámicas motivadas por pequeños cambios de circulación en los años de observación, no necesariamente irreversibles, c) Aumento de NO_x "in situ" por el aumento de la flota de aviones comerciales entre Europa y Sur-América utilizando la ruta subtropical, d) Incremento en la subsidencia de la media estratosfera, lo que daría lugar a un aumento en la proporción de mezcla en cada nivel, que debería ir asociado a un descenso en la altura de la tropopausa, e) Aumento del NO_2 troposférico como resultado del incremento del óxido nítrico en la troposfera libre (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Actualmente se está estudiando cuál de estas posibles causas es la responsable del incremento observado.

6.3. Subártico

Durante las campañas europeas EASOE (European Arctic Stratospheric Ozone Experiment) y SESAME (Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment) INTA instaló el espectrómetro RASAS en Keflavik (Islandia, 64°N , 23°W). De los resultados se obtiene confirmación experimental de que durante el invierno los óxidos de nitrógeno son secuestrados por las PSC en donde se depositan en forma de ácido nítrico, permitiendo la activación de los halógenos. Se observa la evolución de la capa de ozono durante el invierno (que de otro modo no es posible, ya que tanto los satélites como los Dobson miden a sol directo), y se detecta cloro activo (e indirectamente bromo activo) en el interior del vórtice polar en forma de OCIO. Los resultados más interesantes obtenidos han sido ya publicados (Van Roozendaal et al. 1994, Gil et al 1996). Durante el invierno de 1993/94 por vez primera se detectaron en Islandia niveles de OCIO estratosféricos comparables a los medidos previamente en la Antártida. En la figura 9 se muestra la deformación del espectro (estrictamente del logaritmo neperiano del espectro relación) motivada por la presencia del OCIO en términos de espesor óptico diferencial (DOD). Como puede observarse el DOD pico a pico no es más que un 0,1% equivalente a una columna de $1,5 \times 10^{13}$ molec/cm². Una columna de esta magnitud se cree que es al menos 2 órdenes de magnitud superior a las que se encuentran en otras latitudes.

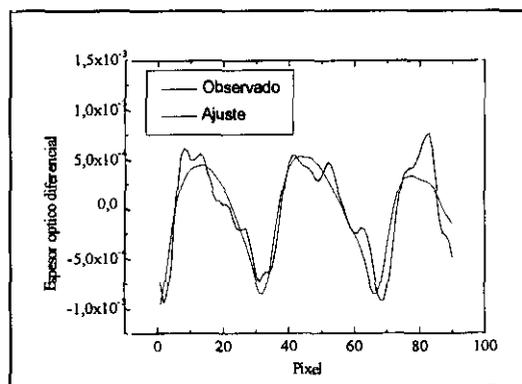


Figura 9. Ejemplo de firma espectral del OCIO observada en el rango 360-385 nm en términos de espesor óptico diferencial.

Las columnas de OCIO observables suceden en situaciones en que la verticidad potencial es muy alta, característica del interior del vórtice, aunque no es tan dependiente de la temperatura como podría pensarse “a priori”. El OCIO es uno de los productos secundarios que se genera durante el proceso catalítico de destrucción de ozono aunque no interviene activamente en la misma. El único canal de producción conocido exige la presencia de BrO (McElroy et al. 1986): $\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{OCIO} + \text{Br}$.

El OCIO se fotodisocia en presencia de radiación solar y sólo se observa en regiones cercanas a las de activación del ClO que tienen lugar en las superficies de las PSC (Polar Stratospheric Clouds) que, en el ártico se observan fundamentalmente como ondas de Lee a sotavento de las grandes cordilleras de Escandinavia o Groenlandia. En Islandia se observan con cierta frecuencia en la costa este de la isla.

En la figura 10 se muestra la evolución del OCIO durante el invierno de 1993/94 desde el 1 de enero. El máximo aparece coincidiendo con los períodos en que la estación se encontraba en el interior del vórtice ártico tal y como puede verse en los registros de verticidad potencial en el nivel isentrópico de 475 K. Es interesante señalar que al menos dos días en enero se observó OCIO fuera del vórtice, entre dos situaciones de elevada verticidad potencial. Podría suceder que el OCIO haya sido formado en el exterior del vórtice pero las temperaturas de la región hace pensar, que más bien se trata de un escape de su interior. Este hecho, por primera vez observado, pone de manifiesto que el aislamiento del vórtice ártico no es total, y que la presencia de radicales de halógenos activos en latitudes medias puede ser responsable, al menos parcialmente, de las destrucciones de ozono medidas por el TOMS y la red GO₃OS en los últimos años.

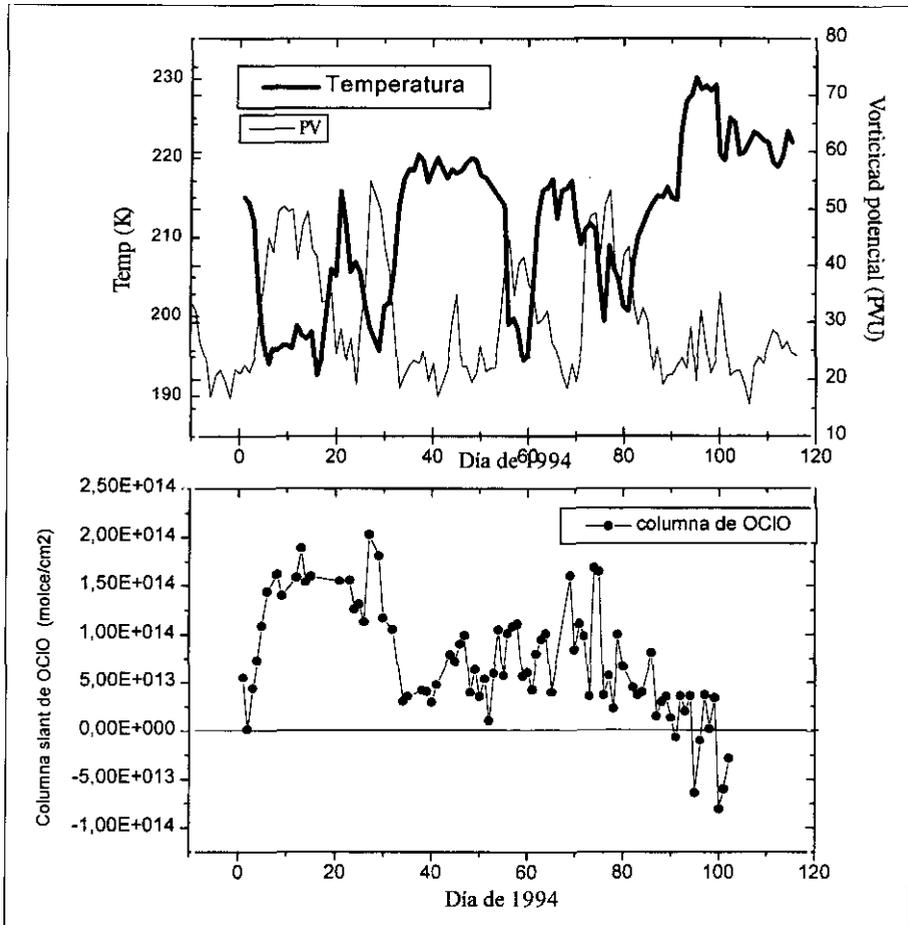


Figura 10. Evolución de la temperatura y la vorticidad potencial en el nivel isentrópico de 475 K (aprox. 20 km y 60 hPa) junto con los valores de la columna de OCIO en la estación subártica de Keflavik (Islandia).

CONCLUSION

La espectroscopía de absorción diferencial se muestra como una potente nueva herramienta para observaciones remotas de componentes estratosféricos en escalas de tiempo de un día y mayores. La instrumentación “state of the art” permite detectar especies que induzcan un espesor óptico diferencial mínimo en la atmósfera de 1×10^{-3} y resulta muy útil para el seguimiento continuado de la columna de NO_2 y O_3 durante todo el año en latitudes inferiores

a 70°, OCIO en el interior de los vórtices polares y BrO y el radical NO₃ en situaciones particulares. Sobre otras especies como IO se está investigando.

El INTA, en colaboración con otras instituciones (INM, IMO, DNA) y a través de proyectos de la UE y de la CICYT, desarrolla una investigación activa en este campo con estaciones en distintos lugares del planeta, que han proporcionado nuevos e interesantes resultados sobre el comportamiento químico de la baja estratosfera. La técnica continúa en evolución, con nuevos detectores, con medidas usando como fuente la luna o las estrellas en regiones cercanas a polo en invierno o con nuevos algoritmos para obtención de perfiles verticales a partir de medidas en la columna.

REFERENCIAS

- ARPAG, K. H., P. V. JOHNSTON, H. L. MILLER, R. W. SANDERS and S. SOLOMON (1994). Observations of the stratospheric BrO over Colorado, 40° N, *Geophys. Res. Lett.* 99, 8.175-8.181.
- BELL, W. N.A. MARTIN, C. PATON-WALSH, P.T. WOODS, T.D. GARDINER, M.P. CHIPPERFIELD and A.M. LEE, N.R. SWANN, P.T. WOODS (1997). Ground-Based FTIR Measurements with High Temporal Resolution. *J. Atmos. Chem., En prensa.*
- BLUMENSTOCK, H. FISHER, A. FRIEDLE, F. HASE and P. THOMAS (1997). Column amounts of ClONO₂, HCl, HNO₃ and HF from Ground-Based FTIR measurements made near Kiruna, Sweden, in late winter, *J. Atmos. Chem., En prensa.*
- BOJKOV, R. D., V. E. FIOLETOV y A. M. SHALAMJAMSK (1994). Total ozone changes over Eurasia since 1973 based on reevaluated filter ozonometer data, *J. Geophys. Res.* V29, D11, 22.985-22.999.
- BOJKOV, R. D., y V. E. FIOLETOV (1995). Estimating the global ozone characteristics during the last 30 years, *J. Geophys. Res.*, D100, 16.537.
- BOJKOV, R. D., L. BISHOP y V. E. FIOLETOV (1995). Total ozone trends from quality-controlled groundbased data (1964-1994), *J. Geophys. Res.*, D12, 25.867-25.876.
- CHIPPERFIELD, M. P., D. CARIOLLE, P. SIMON, R. RAMANOSON and D. J. LARY (1993). A three dimensional modelling study of trace species in the Arctic Polar Stratosphere during the Winter 1989-90, *J. Geophys. Res.* 98, 7.199-7.218.
- CHIPPERFIELD, M. P., A. M LEE and J. A. PYLE (1996). Model calculations of ozone depletion in the Arctic Polar Vortex 1991/92 to 1994/95, *Geophys. Res. Lett.* 123, 559, 562.
- CRUTZEN, P. J. (1971). "Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxides atmosphere". *J. Geophys. Res.* 76, 7.311.

- CRUTZEN, P. J. y F. ARNOLD (1986). "Nitric acid cloud formation in the cold antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole'". *Nature*, 324, 851.
- DOBSON G. M. B. y D. N. HARRISON (1926). Measurements of the amount of ozone in the earth atmosphere and its relationship to other geophysical conditions. *Proc. Roy. Soc. Lond.*
- ESA Report (1994). A study of Methods for retrieval of Atmospheric Constituents, ESA-SERCO CR- (P) 3.882.
- FARMAN, J. C., B. C. GARDINER and J. D. SHANKLIN (1985). "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction", *Nature*, 207-210.
- FINLAYSON-PITTS, B. and PITTS, J. (1986). "Atmospheric Chemistry. Fundamentals and Experimental Techniques". John Wiley & Sons.
- FISH, D. J., R. L. JONES and E. K. STRONG (1995). Midlatitude observations of the diurnal variation of stratospheric BrO, *J. Geophys. Res.*, V100, D9, 18.863-18.871.
- FISH, D. J., y R. L. JONES (1995). Rotational Raman scattering and ring effect in zenith sky spectra., *Geophys. Res. Lett*, 122, N7, 814.
- HOLLANSWORTH, S. M, R. D. MCPETERS, L. E. FLYING, W. PLANET, A. J. MILLER and S. CIANDRA (1995). Ozone Trends deduced from combined Nimbus 7 SBUV and NOAA 11 SBUV/2 data, *Geophys. Res. Lett*, 22, 905-908.
- GIL, M., y J. CACHO (1992). "NO₂ total column evolution during the 1989 spring at Antarctica peninsula". *J. of Atmos. Chem.*, 15, 187-200.
- GIL, M. y C. PARRONDO (1995). "The 1994/95 total ozone record low over Spain". Procc. NATO Advanced Workshop on Ozone in the Mediterranean Region, V53, 101-113.
- GIL, M., y M. YELA (1994). Modelo para la obtención de la columna vertical de ozono a partir de medidas al zenit durante el Twilight por espectrometría de absorción diferencial: Efecto de los aerosoles volcánicos, *Óptica Pura y Aplicada*, V27, 20-35.
- GIL, M., O. PUENTEDURA, M. YELA, C. PARRONDO, B. THORKESSON and D. JADHAV (1996). O₃, NO₂ and O₃ total columns observations over Iceland during the winter 1993/94, *Geophys. Res. Lett.*
- GRL Mount Pinatubo Monographic Issue, (1992). *Geophys. Res. Lett.*, V19, N2, 79.
- JOHNSON B.J., T. DESHLER and R. ZHAO (1995). Ozone profiles at McMurdo station, Antarctica during the spring of 1993: Record low ozone season, *Geophys. Res. Lett.* 22, 183.

- KHRGIAN, A.Kh., G.I. KUZNETSOV and A.V. KONDRATIEVA (1967). Atmospheric Ozone, Pub. For the US Dp. Commerce and the National Science Fundation, Israel.
- KOMHYR W.D. (1980). Operations Handbook - Ozone observations with a Dobson Spectrophotometer. *Prepared for the WMO.*
- McELROY, M.B., R.J. SALAWITCH, S.C. WOFSY y J.A. LOGAN (1986). "Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interaction of chlorine and bromine". *Nature*, 321, 759.
- McKENZIE, R.L y P.V. JOHNSTON (1982). Seasonal variations in stratospheric NO₂ at 45°SW, *Geophys. Res. Lett* 9 II, 1.255-125.
- McKENZIE R.L, P.V JOHNSTON, C.T. McELROY, J.B. KERR and S. SOLOMON (1991). Altitude distributions of stratospheric constituents from ground-based Measurements at twilight. *J. Geophys. Res.*, 96, 15.499-15.511.
- McPETERS R. and LABOW G.L. (1996). An assessment of the accuracy of 14.5 years of Nimbus 7 TOMS Version 7 ozone data by comparison with the Dobson network, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3.695.
- MEHRA P. y D.B. JADHAV (1992). An algorithm to derive vertical profiles of atmospheric gases using solar spectra, *Indian J. of Radio & Space Physics*, V21, 26.
- MÜLLER K.P., M. LANGER, K. ROMKE and K.H. FRICKE (1996). PSCs and Aerosols above Andoya during SESAME Winters 1993/94 and 1994/95, Polar Stratospheric Ozone, Air Pollution Res. Rp. 56, European Commission, p. 122.
- NASA/WMO, Atmospheric Ozone 1985, Global Ozone Research and Monitoring Project. Report n.16, World Meteorological Organization, Ginebra, 1986.
- NOXON, J.F., E.C. WHIPPLE, and R.S. HYDE (1979). Stratospheric NO₂. Observational Method and Behavior at Mid-Latitude, *J. Geophys. Res.*, 84, 5.047-5.065.
- PARDO, J.R., J. CERNICARO, E. LELLOUCH and G. PAUBERT (1996). Ground-Based Measurements of Middle atmospheric water vapor at 183 GHz, *J. Geophys. Res.*, 101, D22, 28723.
- PERNER, D.T. KLÜPPEL, U. PARCHATKA, A. ROTH, and T. JORGENSEN (1991). Ground-Based W-Vis spectroscopy: diurnal OCIO profiles during January 1990 above Sondre Stromfjord, Greenland, *Geophys. Res. Lett*, 18, 787-790.
- PLATT U., y D. PERNER (1979). Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.* 6, 917.
- POMMÉREAU, J. P. and F. GOUTAIL (1988). "Stratospheric O₃ and NO₂ observations at the southern polar circle in summer and fall 1988", *Geophys. Res. Lett.* 15' 8, 895-897.

- PRESTON, K.E. H.K. ROSCOE and R.L. JONES (1997), The Retrieval of NO₂ profiles from Ground-Based UV-Visible Measurements: Method and Validation, *Submitted to JGR*.
- PUNDT, I. C. PHILLIPS and J.P. POMMEREAU (1996). Stratospheric Profiles of halogen oxides, OClO, BrO and IO by balloon borne W-Visible spectrometry, 418, Abstract XVIII Quadrennial Ozone Symposium, Laquila.
- REID, S.J., P. VON DER GATHEN, M. REX, E. REIMER, R. KRUEGER-CARTENSEN, L.L. DE HAAN, G.O. BRAATHEN, G. MURPHY, J. WENGER, C. ZEREFOS and C. VAROTSOS (1995). The evolution of ozone laminae using the MATCH approach, *Polar Stratospheric Ozone*, Air Pollution Research Rp. 56, European Commission.
- ROSCOE H. K., The NDSC Intercomparison for UV-Vis Spectrometry (en preparación 1997).
- SARKISSIAN, A. H.K. ROSCOE, D. FISH, M. VAN ROOZENDAEL, M. GIL, A. DAILBACK, L. PERLISKI, J.P. POMMEREAU and J. LENOBLE (1995). Ozone and NO₂ Air Mass Factors for zenith sky spectrometers: Intercomparison of calculations with different radiative transfer models, *Geophys. Res. Lett.*, V22, N9, 1113-1.
- SARKISSIAN, A., H.K. (1995). Roscoe and D.J. Fish, Ozone measurements by zenith sky spectrometers: An evaluation of errors in Air-Mass Factors calculated by radiative transfer models, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, V54, 471-480.
- SHINDELL D.T. and R.L. DE ZAIRA (1996). Chlorine monoxide in the Antarctic spring vortex. 2. A comparison of measured and modeled diurnal cycling over McMurdo station, 1993, *J. Geophys. Res.*, 1.475-1.487.
- SOLOMON, S., R.W. SANDERS and H.L. MILLER Jr. (1990). Visible and Near-Ultraviolet Spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica. 7. OClO Diurnal Photochemistry and Implications for Ozone Destruction, *J. Geophys. Res.*, 95, 13.807-13.817.
- SOLOMON S., R.R. GARCÍA y A.R. RAVISHANKARA (1994). "On the role of iodine in ozone depletion", *J. Geophys. Res.*, V99, D10, 20.491-20.499.
- STOLARSKI, R.S., P. BLOOMFIELD, R.D. MCPETER y J.R. HERMAN (1991). "Total ozone trends deduced from Nimbus 7 TOMS data", *Geophys. Res. Lett.*, V18, 1.015-1.018.
- UARS Monográfico (1996). *J. Geophys. Res.*, 101, D6.
- VAN ROOZENDAEL, M., C. FAYT, D. BOLSEE, P.C. SIMON, M. GIL, M. YELA, J. CACHO, GROUND-BASED (1994). Stratospheric NO₂ monitoring at Káflavík (Iceland) during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1379-1382.

- VOLK, C.M., J.W. ELKINS, D.W. FAHEY, R.J. SALAWICH, G.S. DUTTON, J.M. GILLIGAN, M.H. PROFF'T, M. LOEWENSTEIN, J.R. PODOLSKE, K. MINSCHWANER, J.J. (1996). mArgitan and K.R. Chan, Quantifying transport between the tropical and mid-latitude lower stratosphere, *Science*, V272, 1.763-1.768.
- VON DER GATHEN, P., M. REX, N.R.P. HARRIS, D. LUCIC, B. M. KNUDSEN, G.O. BRATHEN, H. DE BACKER, R. FABIAN, H. FAST, M. GIL, E. KYRO, I.S. MIKKELSEN, M. RUMMUKAINEN, J. STAHELIN and J. VAROTSOS (1995). "Direct verification of ozone depletion in the Arctic vortex during the 1991/1992 winter", *Nature*, V375, 131-134, 11 May.
- WALTON (1958), The calculation of the vertical distribution of ozone by the Gotz Umkehr -effect, Ozone, IGY Instruction Manual, Pergamon Press.
- WAUGH, D.W. (1996). Seasonal variatio of isentropic transport out of the tropical stratosphere, *J. Geophys. Res.*, V101, D2, 4.007-4.023.
- WMO (1992). *Atmospheric ozone 1991*, WMO.
- WMO (1994). *Catalogue of Radiosondes and Upper Air Systems in Use by members*, Report 56, WMO.
- WMO An assesment of the ozone layer: 1994 Update. WMO Pub. en 1995.
- YELA y GIL (1993). "Análsis procedures in the NOAA Boulder intercomparison exercise" INTA/LATMOS. Internal Report 009.