# Cuantificación de la destrucción química de ozono en la estratosfera ártica a partir de medidas "in situ"

Concepción PARRONDO<sup>1</sup>, Manuel GIL<sup>1</sup>, Flossi SIGURÓSSON<sup>2</sup> y Jens KRISTINSSON<sup>2</sup> <sup>1</sup> Departamento de Teledetección y Aeronomía. INTA 28850 Torrejón de Ardoz. Madrid (España) <sup>2</sup> Icelandic Meteorological Office, Bustadavegi, 9, IS 150 Reykjavik, Islandia

#### RESUMEN

Las medidas "in situ" de ozono en la estratosfera por métodos electroquímicos en sondas embarcadas en globos proporcionan un grado de resolución vertical imposible de alcanzar por cualquier otro método. La amenaza de una posible destrucción masiva de la capa de ozono por mecanismos similares a los que suceden en la Antártida han impulsado la investigación basada en campañas de investigación coordinadas desde la Unión Europea. Desde hace unos años existe una red de estaciones de sondeo con un programa conjunto establecido para estudiar el fenómeno. Entre ellas, el INTA opera la estación de Keflavik (64°N, 23°W). Los resultados de las observaciones tanto individuales como coordinadas en un proyecto general denominado "Match", indican que el ozono se destruye en el ártico durante el invierno a un ritmo similar al que tiene lugar en la Antártida y que los mecanismos que conducen la destrucción son idénticos a los que tienen lugar en el hemisferio sur. Sin embargo, no se observan valores en el contenido total de ozono tan bajos como en la primavera antártica, debido a una mayor actividad de las ondas planetarias que potencian el transporte meridional de ozono hacia el norte y en última instancia limita temporalmente la vida del vórtice.

## 1. INTRODUCCIÓN

El interés por el estudio del ozono en el Ártico surgió inmediatamente después del descubrimiento del "agujero de ozono" en la Antártida ante la eventual posibilidad de aparición de un fenómeno similar en el hemisferio norte [Farman et al., 1985]. Como consecuencia de esto, Estados Unidos, y sobre todo Europa han realizado un considerable esfuerzo económico, destinando fondos a la investigación de los procesos químicos y de transporte que tienen lugar en estas regiones de la estratosfera.

Dos grandes proyectos desarrollados hasta la fecha en Europa, EASOE (European Arctic Stratosphere Ozone Experiment) en 1991-1992 y SESAME (Second European Stratospheric Arctic and Mid Latitude Experiment) durante los inviernos 1993-94 y 1994-95 y en Estados Unidos AASE I (Airborne Arctic Stratospheric Expedition) en 1989 y ASSE II en 1991-92 han proporcionado una importante base de datos observacionales. Quizás el resultado más relevante encontrado es que durante los últimos inviernos en el Hemisferio Norte se ha detectado destrucción química de ozono dentro del vórtice polar, y que los mecanismos que dan lugar a estas reducciones en el Ártico son cualitativamente similares a los que se producen en la Antártida. Aunque existen diferencias en el comportamiento meteorológico de los vórtices en cada hemisferio, el hecho de que los fundamentos que explican la destrucción de ozono sean similares, pone de manifiesto que se trata de un fenómeno a escala global, y como tal, debe de ser tratado.

El INTA en colaboración con el IMO (lcelandic Meteorological Office) ha participado y continúa participando en campañas invernales de sondeos de ozono, con sondas electroquímicas, en el marco de las mencionadas campañas Europeas EASOE, SESAME y también en el proyecto posterior OSDOC (Ozone Sounding as a tool for Detecting Ozone Change) en el invierno 1995-96.

En los siguientes apartados se realizará una introducción a la meteorología de la estratosfera de la región y se expondrán las metodologías empleadas y algunos de los resultados obtenidos tanto de las observaciones individuales como de la integración de todos los sondeos coordinados de los distintos grupos que participan en el proyecto.

### 2. METEOROLOGÍA DE LA ESTRATOSFERA ÁRTICA EN INVIERNO

La estratosfera mantiene una estructura térmica resultado del equilibrio entre el enfriamiento radiativo infrarrojo, el calentamiento radiativo debido a la absorción de radiación solar por el ozono, el transporte vertical de calor sensible y latente por convección a pequeña escala, y el transporte meridional de calor a gran escala debido a los componentes no zonales del flujo. El desi-

gual calentamiento de la estratosfera durante los solsticios induce un fuerte gradiente térmico latitudinal, dando lugar a un perfil de vientos medios zonales caracterizado por una corriente en chorro del Este en el hemisferio de verano y del Oeste en la región asociada al hemisferio de invierno, con velocidades de viento máximas sobre el nivel de 60 km. La corriente en chorro que se produce en latitudes altas en la baja estratosfera durante el invierno forma un cinturón de fuertes vientos zonales que aíslan las masas contenidas en él. Este sistema de gran escala se mantiene durante todo el invierno y se denomina vórtice polar. La circulación general en la estratosfera está dominada por un flujo zonal y ondas planetarias quasi-estacionarias de bajo número de onda (1-3). Durante los meses de invierno existe propagación vertical de ondas de origen troposférico, que actúan como una importante fuente de energía de la región. La entrada de energía troposférica se traduce en una amplificación de la amplitud de las ondas de Rossby, dando lugar a una deformación y desplazamiento del vórtice polar que favorece el transporte meridional de componentes químicos. Un caso excepcional de amplificación de las ondas planetarias en la estratosfera son los denominados "calentamientos súbitos" (sudden warming) que tienen lugar de forma irregular una vez casi todos los inviernos en las regiones polares del ártico. Su origen es también troposférico y está asociado a una propagación vertical de ondas planetarias de número de onda 1 y 2 con una amplificación anómala de la onda durante su movimiento ascendente. En la alta estratosfera da lugar a un aumento de temperatura de hasta 50°C en tan solo dos días. En la baja estratosfera, región de nuestro interés, el incremento de temperatura no es de más de 10-15° pero produce una fuerte perturbación en la estructura del vórtice, elongándolo e incluso rompiéndolo en dos (Matsuno 1971, Andrews et al. 1987).

Durante los meses de invierno, debido a la ausencia de radiación solar, el aire del interior del vórtice se enfría, llegándose a alcanzar temperaturas por debajo del umbral requerido para la formación de las denominadas nubes estratosféricas polares (PSC). Se han definido dos tipos de PSCs; las de tipo I, compuestas principalmente por ácido nítrico posiblemente trihidratado (NAT) o tetrahidratado, y las de tipo II, compuestas principalmente por cristales de hielo. Ambas se forman cuando la temperatura del aire desciende por debajo del punto de congelación del agua y del ácido nítrico, respectivamente. Para las presiones en la baja estratosfera y para las densidades típicas de ácido nítrico y agua existentes en el invierno polar, las temperaturas umbrales de formación de PSC tipo I son de 195 K a 50 hPa y 192 K a 30 hPa, y 187 K a 50 hPa para las PSC de tipo II. Las PSCs juegan un papel determinante en los procesos de destrucción química de ozono. Reacciones que en fase gaseosa tienen velocidades insignificantes son catalizadas por las superficies de las partículas que forman las nubes dando lugar a reacciones heterogéneas en las cuales las moléculas de cloro estables como el HCl (cloruro de hidrógeno) y el ClONO<sub>2</sub> (nitrato de cloro) se transforman en Cl<sub>2</sub> (cloro molecular) y HOCl (ácido hipocloroso). Cuando los compuestos clorados se encuentran en estas formas se dice que la atmósfera está "activada", y la destrucción de ozono da comienzo en presencia de radiación ultravioleta a través de un ciclo de reacciones en las que intervienen el Cl, Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el ClO. A su vez, los compuestos de la familia del nitrógeno (NO<sub>y</sub>) quedan atrapados en fase sólida en la superficie de las nubes disminuyendo sensiblemente la concentración de NO<sub>x</sub> en fase gaseosa. Este fenómeno denominado desnitrificación es más completo en la Antártida pero también ha sido observado, en ocasiones, en el Ártico (Rex et al. 1997).

Una descripción detallada de la secuencia de procesos que dan lugar al "agujero de ozono" con mas o menos nivel de detalle puede encontrarse en distintas fuentes (Hamill y Toon, 1991; WMO, 1989; Solomon, 1990).

En el Artico se han observado altas concentraciones de cloro activo que pueden mantenerse durante algunas semanas. El área de existencia de ClO<sub>x</sub> no sólo depende de la existencia de PSCs sino también de la posición del vórtice polar respecto al polo [Chipperfield 1994]. En el invierno 1994-95 se detectaron en el PSCs Ártico durante un largo período, dando lugar a destrucciones de ozono importantes (Flisand et al., 1995; Bojkov et al., 1995; Von der Gathen et al.,1995b). Estos estudios revelan que la destrucción de ozono está asociada a períodos con temperaturas por debajo de la temperatura umbral de formación de PSC I en la baja estratosfera y no necesariamente a la formación de nubes tipo II. Debe ponerse de manifiesto, sin embargo, que la gran variabilidad interanual de las condiciones meteorológicas en las regiones polares del hemisferio norte, hacen que la efectividad de estos procesos sea distinta cada año (Waters et al., 1993) de forma que el contenido total de ozono en la región también lo es.

La interpretación del vórtice polar como un recipiente con un alto grado de aislamiento ha sido enunciada en algunos estudios (p.e. Schoeberlt et al, 1992, Chen et al, 1993). Durante los meses de invierno, los fenómenos dinámicos inducidos por los movimientos del vórtice polar juegan un papel muy importante en la formación y evolución de las perturbaciones físico- químicas que se producen en la estratosfera ártica. Resulta, por tanto, necesario conocer la extensión y posición del vórtice para poder entender estos procesos. Durante mucho tiempo el campo de vientos horizontales ha sido empleado para diagnosticar su posición, pero cada vez existe una mayor tendencia a usar los campos de vorticidad potencial en donde el transporte se produce a través de superficies isentrópicas en flujos adiabáticos sin rozamiento (Hoskins et al, 1985), aproximación válida en la estratosfera para al menos una semana. Definiendo la zona de mayor gradiente de vorticidad potencial como frontera del vórtice, podemos establecer unos valores críticos a un nivel isentrópico dado para definir los limites del mismo. En nuestro trabajo hemos considerado 40 y 100 x 10<sup>-6</sup> km<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> como los valores de la frontera del vórtice en los niveles isentrópicos de 475 K y 550 K, respectivamente.

En la figura 1 se muestra un campo de temperaturas (panel a) y de vorticidades potenciales (panel b) en el nivel isentrópico de 475 K, altura a la cual existe el máximo de probabilidad de formación de PSC (aprox 50 hPa o 20 km) representativo del invierno. El vórtice definido con el criterio anteriormente mencionado está señalado por la zona sombreada. El desplazamiento hacia el Atlántico Norte es una característica presente casi cada invierno durante largos períodos y puede ser responsable de las disminuciones observadas estadisticamente con las medidas de satélite. En el campo de temperaturas se muestra sombreado el área en el que existe la probabilidad teórica de formación de PSC para este día asumiendo concentraciones típicas de vapor de agua y ácido nítrico en el nivel considerado. Estos campos están obtenidos a partir de la malla del ECMWF y ofrecen una visión general a "macro escala" pudiéndose escapar del análisis pequeñas regiones en donde la temperatura local por efectos orográficos o frontales pueden ser varios grados más bajos que los señalados en el mapa (Schiersee, 1995).

Para caracterizar la variabilidad interanual de la estratosfera se emplean índices objetivos tales como el área total con temperaturas inferiores a las teóricas de formación de PSC (Braathen et al., 1996). En la figura 2 se muestra este índice para los inviernos 1991-92, 1992-93, 1993-94 y 1994-95. Esta figura pone de manifiesto la extraordinaria dependencia de las condiciones dinámicas en el grado de destrucción de ozono por halógenos. Una disminución de 1 ó 2 °C en el área polar puede ser suficiente para pasar de una situación normal a intensas y generalizadas destrucciones. Los modelos radiativos desarrollados para el estudio del impacto del efecto invernadero extra, predicen disminuciones de temperatura en la baja estratosfera por emisión infrarroja del CO<sub>2</sub> y de los CFC<sub>5</sub> (Rind et al. 1990, Austin and Butchart, 1994). Este efecto puede retrasar la recuperación del ozonor prevista por la reducción en la emisión de radicales halogenados en moléculas estables. Algunos autores afirman que la temperatura de la baja estratosfera ya está descendiendo (Pawson and Naujokat, 1997) aunque para la confirmación de esta hipótesis habrá que esperar aún algunos años.



Figura 1. Campos de temperaturas y vorticidad potencial típicos del invierno del Hemisferio Norte en el nivel isentrópico de 475 K. (NILU/ECMWF).



**Figura 2.** Área con temperatura inferior a 195 K sobre el nivel isentrópico de 475 K (aprox.19 km) durante los inviernos 1991-92, 1992-93, 1993-94 y 1994-95. Los paneles de la derecha representan las reducciones de ozono durante dichos inviernos (Braathen et al, 1997).

## 3. INSTRUMENTACIÓN

Los datos de perfiles de ozono utilizados para la elaboración de este trabajo se han obtenido con globos de sondeo, empleando el instrumento más fiable y preciso presente en el mercado, el sensor electroquímico ECC desarrollado por la NOAA (Komhyr, 1969) y comercializado por "Science Pump Corporation". El sensoe está formado por una célula de dos electrodos de platino inmersos en una solución de yoduro potásico de distintas concentraciones en las cámaras del ánodo y del cátodo. Dichas cámaras están interconectadas por un puente de iones para retardar la mezcla de los electrolitos manteniendo de este modo sus concentraciones. La ozonosonda requiere de una radiosonda meteorológica para medir la presión, humedad, temperatura del aire, calcular la posición de la sonda y transmitir la señal a tierra. Una tarjeta electrónica diseñada actúa de interface para adecuar la señal de ozono al protocolo de la radiosonda para su envío a tierra. El equipo de recepción de tierra utilizado es un Digicora Marwin-11 de la casa Vaisäla. Emplea una antena UHF que recoge los datos de la radiosonda y una antena VLF que recibe los datos de posicionamiento de la sonda para calcular la velocidad y dirección del viento. Estos datos son enviados a un ordenador con un software que decodifica los datos, los convierte en unidades físicas y realiza correcciones de vuelo. Todo el conjunto cuelga de un globo libre. En Islandia se han utilizado globos de neopreno TOTEX TX-1200 diseñados para soportar bajas temperaturas, con una carga de helio tal que proporcione una velocidad ascensional aproximada de 5 m s<sup>-1</sup>.

La técnica de medida se basa en hacer pasar el aire atmosférico conteniendo ozono m al cátodo de la célula que contiene una disolución de IK, donde tiene lugar la siguiente reacción:

$$2 KI + O_{i} + H_{2}O \rightarrow 2 KOH + I_{2} + O_{2}$$

$$\tag{1}$$

Por cada molécula de ozono se medirá el paso de dos electrones. La presión parcial de ozono en la corriente de aire que entra en el cátodo se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$P(O_3) = \frac{C \cdot T \cdot I}{PF}$$
(2)

Siendo C una constante resultado de operar con el número de Avogadro, la constante de los gases perfectos, y la carga del electrón, T la temperatura del aire en Kelvin, I la intensidad de la corriente en uA, P la presión atmosférica en hPa y F el valor de la velocidad de flujo de aire que pasa por el cátodo, medido en los tests que preceden al lanzamiento.

Las principales fuentes de error proceden de la preparación y calibración de la sonda, de cambios en las condiciones de la sonda durante el vuelo y de errores en el cálculo de la altura de la sonda. Se estima que el conjunto de todos los errores es inferior al 10%.

## 4. DATOS Y METODOLOGÍA: APROXIMACIÓN LAGRANGIANA AL ESTUDIO DE LA DESTRUCCIÓN DE OZONO

Los datos que se obtienen de un sondeo de ozono son la presión parcial de ozono, la temperatura del aire, la presión en cada nivel y la dirección y fuerza del viento. La humedad relativa se mide con precisión en la troposfera pero no así en la estratosfera donde la concentración de vapor de agua es demasiado baja para los sensores que se emplean. Como unidades absolutas se usan las unidades Dobson D.U. (1 D.U. =  $2.68684 \times 10^{16}$  molec.) para densidad de columna total y molec/cm<sup>3</sup> o presión parcial de ozono (mPa) para distribución por niveles. En estudios que se pretende evaluar posibles destrucciones químicas y, sobre todo, cuando se emplea la temperatura potencial como coordenada vertical, es preferible emplear proporción de mezcla (ppmv).

De los 6 inviernos que se llevan realizando sondeos de ozono desde Keflavik se han seleccionado dos de ellos, 1991-92 (EASOE) y 1994-95 (SESAME III) para ofrecer una visión del tipo de actividad que se desarrolla y los resultados que pueden obtenerse con este tipo de observaciones. Un total de 66 sondeos se realizaron durante estos dos inviernos, proporcionando información sobre la evolución de ozono en la región frontera del vórtice.

Además de un estudio individual sobre la estación, estos datos se analizaron conjuntamente con el resto de las estaciones mediante el procedimiento denominado Match o de pares de sondeos. El objetivo es poder discriminar las destrucciones reales de ozono debidas a procesos químicos de las disminuciones debidas a fenómenos dinámicos utilizando una aproximación Lagrangiana en el seguimiento de los campos de ozono ideado por Peter Von der Gathen y sus colaboradores del Alfred Wegener Institute (Rex, 1993; Von der Gathen et al., 1995; Rex et al, 1996, Rex et al. 1997). Este método se ha aplicado a los inviernos 1991-92,94-95, 95-96 y 96-97. La idea surgió después de finalizar la campaña EASOE en la que se lanzaron más de 1200 sondas de ozono desde estaciones en Europa, Canadá y en la región ártica Europea sin más coordinación que las condiciones meteorológicas del vórtice polar. Un análisis posterior de las retrotrayectorias pudo mostrar que en unos 100 casos se había vuelto a sondear la misma parcela de aire en otra estación distinta o incluso en la misma, algunos días después. Las retrotrayectorias fueron calculadas a partir de los análisis de viento y temperatura realizados por el ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts). Para cada trayectoria, a la primera aproximación de flujo adiabático, se le aplicó una corrección diabática usando el modelo UGAM (Universities' Global Atmospheric Modelling Programme) de Gran Bretaña. La técnica Lagrangiana supone que las diferencias en las concentraciones de ozono de una parcela de aire que ha sido medida dos veces en días distintos, son exclusivamente debidas a procesos químicos dentro de la masa de aire, toda vez que sigue una trayectoria isentrópica.

En SESAME y posteriores campañas se depuró la técnica para aumentar el número de pares de sondeos que miden una misma parcela de aire, mediante una compleja logística operacional y una fuerte componente de coordinación (actuando en unos tiempos de respuesta a veces muy cortos). Cada vez que se realiza un sondeo con éxito inmediatamente se deposita en la base de datos de la campaña, de forma que el Grupo Coordinador realiza pronósticos de las trayectorias en nueve niveles isentrópicos (390, 400, 410, 465, 475, 485, 540, 550, 560 K) a partir de las coordenadas de la estación y del sondeo (y de la posición de la sonda), respectivamente. Durante los siguientes nueve días estas trayectorias son actualizadas con los datos diarios y con los pronósticos del ECMWF. Cuando las trayectorias pasan sobre una estación de sondeos, el grupo coordinador da un aviso a esa estación para que realice un sondeo a una hora y día determinado. Para asegurar que las trayectorias efectivamente alcanzan la segunda estación, se realiza el cálculo de otras trayectorias de confirmación, cuatro de ellas desde las coordenadas que representan los vértices de un cuadrado de 200 km centrado en la estación y dos sobre la propia estación en niveles cercanos superior e inferior. La travectoria central no se considera fiable si alguna de las seis restantes trayectorias diverge significativamente del resto. Los valores umbrales de la divergencia permitida se obtuvieron durante la campaña a partir de un estudio estadístico de errores de los resultados preliminares cuando se variaba la divergencia permitida. Con el fin de eliminar trayectorias erróneas en regiones donde los efectos diabáticos son muy grandes, se eliminan aquellos casos en los que la vorticidad a lo largo de la trayectoria es muy variable o si existe un fuerte gradiente vertical en el nivel del match del primer sondeo. El movimiento isentrópico de la trayectoria se calcula a partir de la integración estos campos cada 10 minutos. A cada tiempo de integración se le aplica una corrección diabática debida solamente a efectos radiativos. Esta corrección es extremadamente importante en

la aproximación usada para el estudio de destrucción química de ozono. Prescindiendo de ella se obtienen valores erróneos hasta el punto de que podría medirse incluso producción neta de ozono como resultado de la subsidencia en el interior del vórtice y del aumento con la altura de la proporción de mezcla por unidad de volumen de ozono. Por último se recalculan las trayectorias a posteriori usando ahora los campos de análisis incluyendo una corrección diabática a partir del modelo de radiación MIDRAD (Shine, 1987, Shine and Rickaby, 1989).

# 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1. Resultados en Keflavik

#### Invierno 1991/92 (Campaña EASOE)

Los campos de temperatura y vorticidad potencial generados por el ECMWF en los niveles isentrópicos de 475 y 550 K se han usado para caracterizar la situación meteorológica en la baja estratosfera. En la figura 3 se presenta la evolución de la temperatura y vorticidad potencial en los mencionados niveles junto con los valores integrados de columna total de ozono obtenidos a partir de la integración vertical de la concentración de ozono en cada nivel. En la figura se observa que la posibilidad de formación de PSC en las cercanías de la vertical de la estación es interrumpida a finales de enero cuando tiene lugar un fuerte aumento de temperatura ya definitivo. Durante el mes de diciembre existe posibilidad teórica de formación de PSC del tipo I, aunque los registros de vorticidad potencial indican que el vórtice se encontraba lejos de la estación en estas fechas. En el mes de enero, por el contrario, las temperaturas alcanzaron los valores más bajos coincidiendo con la posición del vórtice sobre la estación. En esta época se comunicaron observaciones visuales de PSC sobre la cordillera escandinava y sobre la costa este de Islandia. Los valores de ozono integrados fueron los más bajos de toda la campaña.

Algunos de los perfiles correspondientes al mes de enero se han representado en la figura 4. El día 2 de enero, el contenido de ozono es en todos los niveles es muy alto con respecto a la distribución media de este mes calculada para la estación con los perfiles verticales realizados en Keflavik durante 5 inviernos. A partir del 15 de enero la distribución vertical presenta un aspecto muy diferente. La concentración de ozono a partir de los 14 km hasta los 18 km sufre una drástica disminución, registrándose valores mínimos de unos 2.5



**Figura 3.** Meteorología del invierno 1991-92 sobre Keflavik en los niveles isentrópicos de 475 y 550 K. Evolución de la temperatura (panel b) y de la vorticidad potencial (panel c). El panel a muestra los valores integrados de ozono obtenidos a partir de los sondeos de ozono. Las zonas sombreadas representan los períodos en los cuales la estación se encontraba dentro del vórtice polar. Las líneas de puntos horizontales representan los valores umbrales aproximados de formación de PSC (para temperaturas) o de la frontera del vórtice (para vorticidades potenciales).

mPa típicos de la alta troposfera. La concentración total integrada es de 250 DU. El día 27 de enero la distribución muestra un aspecto parecido con concentraciones de ozono muy bajas desde los 12 hasta los 18 km (entre los 18 y los 21 km no hay datos). El perfil del 29 de enero presenta un aspecto particular al desaparecer prácticamente el máximo secundario, sin embargo la distribución a partir de los 20 km se ajusta muy bien al perfil medio. Los tres sondeos de los días 15, 27 y 29 tienen características comunes con mínimos de ozono alrededor de 15 km. Por otro lado, los perfiles de temperatura no manifiestan, en general, valores extraordinariamente bajos para la época del año.

El análisis de la historia de las masas de aire en distintos niveles basado en el cálculo de trayectorias isentrópicas proporciona un método muy potente para poder entender este tipo de situaciones. En la figura 5a podemos observar que las masas de aire que llegan a los niveles de 380 y 400 K (aprox. 14.5 km y 16 km) proceden latitudes medias y bajas, mientras que las



**Figura 4.** Perfiles de ozono y temperatura realizados en Keflavik durante la Campaña EASOE. La línea discontinua representa la distribución vertical media de ozono y temperatura para el mes de enero obtenida a partir de los sondeos realizados en enero los años 1992, 93, 94, 95, 96.



**Figura 5.** Retrotrayectorias isentrópicas desde el día 15.01.92 en Keflavik. Panel a) Las trayectorias en los niveles isentrópicos de 380 K (triángulos) y 400 K (cuadrados) provienen de latitudes medias y tropicales. Panel b) Las trayectorias sobre los niveles de 475 K (triángulos) y 550 K (cuadrados) tienen origen en el interior del vórtice polar.

de los niveles de 475 y 550 K (figura 5b) proceden de latitudes altas y que han estado varios días dentro del vórtice polar. Esta situación es posible por la estructura vertical del vórtice polar que tiene forma de embudo. En los emplazamientos situados en el cinturón de 60-65° de latitud Norte es relativamente frecuente encontrar situaciones en donde los niveles más bajos de la estratosfera se encuentran sometidos a masas procedentes de latitudes medias, mientras que los niveles más altos contienen aire del vórtice. Esta situación llega a ser extrema si además existe un anticiclón de bloqueo en la troposfera a latitudes medias. Este fue el caso en el invierno de 1991-92. El aire fue forzado a ascender por el anticiclón, enfriándose y transportando hacia latitudes subpolares aire con una proporción de mezcla de ozono más baja. Los mínimos observados alrededor de 15 km obedecen a este mecanismo. Por otra parte, esta situación meteorológica da lugar a enfriamiento en la baja estratosfera, aumentando la posibilidad de formación de PSCs, por lo que de forma indirecta la dinámica también juega su papel en la destrucción química del ozono.

Un procedimiento útil para visualizar la evolución del ozono en la estación es mediante el empleo de cortes tiempo-altura. En la figura 6 se muestra la evolución del ozono en proporción de mezcla entre 400 y 550 K en donde se pone de manifiesto la gran variabilidad que sufre el ozono en la baja estratosfera, generalmente asociada a desplazamientos o elongaciones del vórtice o, lo que es lo mismo, a la actividad de ondas planetarias. La tendencia, sin embargo, es a una disminución de la proporción de mezcla a medida que avanza el invierno. Como ya se ha mencionado previamente, la disminución es en realidad mayor que la que se observa de los datos, toda vez que en las regiones polares existe un lento enfriamiento diabático que da lugar a una subsidencia y por tanto a un aumento de ozono para un nivel isentrópico dado.

Para eliminar perturbaciones a pequeña escala, cada punto se ha obtenido como el valor medio de un estrato de espesor 10 K (ver figura 7). Los resultados muestran las oscilaciones propias del transporte horizontal motivados por el desplazamiento del vórtice. Superpuesto a estas oscilaciones, se observa una tendencia descendente que se atribuye a destrucciones por halógenos. Aunque en principio se podrían producir variaciones en el contenido de ozono sobre superficies isentrópicas, tanto por transporte horizontal como vertical en escalas de tiempo mayores a la que podemos considerar como dinámicamente conservativa para el ozono, no parece que este mecanismo pueda explicar las disminuciones observadas, ya que el transporte horizontal en el interior del vórtice es prácticamente nulo (Schoeberl et al, 1989), y como ya se ha comentado, el transporte vertical es descendente.



Día del año desde 1.1.1992

**Figura 6.** Evolución temporal de ozono y temperatura entre los niveles de 400 y 550 K durante el invierno 1991-92 sobre Keflavik.



**Figura 7.** Evolución de la proporción de mezcla de ozono sobre Keflavik en estratos isentrópicos de 10 K durante el invierno 1991-92.

#### Invierno 1994-95 (Campaña SESAME III)

En el invierno 1994-95 la actividad de ondas planetarias en la estratosfera ártica fue más intensa que en otros años. El vórtice desde primeros de enero se elonga y se desplaza de su posición circumpolar hacia el Atlántico norte primero y hacia el este de Europa y Siberia mas adelante. En la figura 8 se muestra la evolución de las condiciones meteorológicas sobre Keflavik. La temperatura en la estratosfera se mantuvo con valores bajos hasta mediados de enero, fecha en que el vórtice se desplazó hacia el Atlántico Norte y el área de temperaturas mínimas se movió hacia Europa central. A mediados de febrero, se registraron valores altos de vorticidad potencial asociados a temperaturas muy bajas debido a la deriva del vórtice polar hacia latitudes más bajas, alcanzando éste la estación. Los mínimos de corto período que se observan en los registros están asociados a la rotación del vórtice. Los campos de temperatura y PV aunque no coincidentes, se desplazan manteniendo el desfase de tal forma que pueden tener lugar temperaturas bajas fuera del vórtice, como es el caso.



**Figura 8.** Meteorología del invierno 1994-95 sobre Keflavik en los niveles isentrópicos de 475 y 550 K. Evolución de la temperatura (panel b) y de la vorticidad potencial (panel c). El panel a muestra los valores integrados de ozono obtenidos a partir de los sondeos de ozono. Las zonas sombreadas representan los períodos en los cuales la estación se encontraba dentro del vórtice polar.

La figura 9 muestra el corte temporal para el invierno 1994-95. Ambos inviernos presentan características muy similares, aunque globalmente el ozono fue inferior el invierno 1991-92 debido a las temperaturas más bajas forzadas por el anticiclón de bloqueo. Repitiendo el cálculo que da lugar a la figura 6 para el año 1994-95 obtenemos la figura 10 en donde de nuevo se observa una tendencia negativa a lo largo del invierno para todos los niveles isentrópicos. Es especialmente interesante la tendencia negativa en el nivel de 550 K durante el mes de abril debido a las temperaturas tan bajas que se registraron durante este período. Desde finales de enero hasta principios de abril la proporción de mezcla de ozono descendió desde 5.0 hasta 3.2 en el nivel isentrópico de 550 K, lo cual corresponde a perdidas de ozono del 36%.

#### Comparación entre los distintos años

Durante los cinco inviernos estudiados, los episodios en que se detectaron reducciones significativas de ozono que no pueden explicarse desde un punto



6. Cuantificación de la destrucción química de ozono en la estratosfera... 169

Día del año desde 1.1.1995

**Figura 9.** Evolución temporal de ozono y temperatura entre los niveles de 400 y 550 K durante el invierno 1994-95 sobre Keflavik.



Figura 10. Evolución de la proporción de mezcla de ozono sobre Keflavik en estratos isentrópicos de 10 K durante el invierno 1994-95.

de vista dinámico ocurrieron cuando la estación se encontraba dentro del vórtice polar. La magnitud de estas destrucciones varia de un año a otro, siendo el invierno 1995-96 en el que se detectaron los valores más bajos de ozono.

Aun cuando en los apartados anteriores se han mostrado disminuciones de ozono en los niveles isentrópicos entre 400 y 550 K, la capa de ozono en su conjunto aumenta su espesor como consecuencia del transporte meridional hacia el polo, así como también un descenso del nivel en donde se registran los valores máximos debido a la ya mencionada contribución no adiabática. Con los sondeos realizados durante los cinco inviernos se han elaborado perfiles medios de ozono y de temperatura mensuales. La figura 11 muestra estos resultados. En el mes de enero se registran los valores de ozono más bajos en todos los niveles, siendo la presión parcial de ozono máxima 14.5 mPa en el nivel de 23 km. En el mes de febrero el valor máximo es 16 mPa a los 21 km y en el mes de marzo el máximo se registra a los 20 km siendo el valor medio en este nivel de 18mPa. La distribución vertical de la desviación estandar de la media mensual del ozono aumenta considerablemente por encima de los 12



**Figura 11.** Distribución vertical media de ozono y temperatura en Keflavik para los meses de Diciembre, enero, febrero, marzo, y abril. La línea discontinua corresponde a la desviación estándar de la media  $(\pm \sigma)$ .

km, especialmente en el mes de enero debido a la gran variabilidad anual de la posición del vórtice y a su influencia sobre el ozono.

Los perfiles de temperaturas medios mensuales muestran un calentamiento de la baja estratosfera a medida que nos acercamos al paso de situación de invierno a situación de verano, produciéndose la inversión del gradiente de temperaturas en esta capa en el mes de abril.

#### 5.2. Resultados del Match

Los datos de las estaciones individuales no sirven para conocer, desde un punto de vista global, el grado de perturbación química de la baja estratosfera, ya que son muy dependientes de la posición relativa del vórtice respecto a la propia estación. La aproximación Match salva este inconveniente mediante el empleo de una estadística basada en observaciones desde muchas estaciones. Las diferencias de ozono en cada uno de los "matches" obtenidas por el procedimiento definido en el apartado de metodología, se comparan con dos variables; el número de horas transcurridas entre los dos sondeos de cada match y el número de horas que había estado la masa de aire expuesta a luz solar, concluyendo que realmente existe una estrecha relación entre el número de horas de sol a la que ha estado sometida la masa de aire y el contenido de ozono en la masa de aire considerada (Von der Gathen et al. 1995). Este estudio ha sido el primero en cuantificar esta relación que había sido establecida teóricamente algunos años antes para la estratosfera antártica (Molina et al, 1987) proporcionando un sólido refuerzo al ciclo de reacciones denominado "ciclo del CIO" mediante el cual resulta necesaria la presencia de radiación ultravioleta

La figura 12 muestra los resultados obtenidos por Rex et al. 1997, a partir de datos de cerca de 1000 sondeos lanzados en el marco de SESAME -III desde 35 estaciones. En panel superior muestra las perdidas de ozono en moleculas/cm<sup>3</sup> en función del tiempo en niveles isentrópicos. La línea punteada de la figura representa la corrección diabática de las trayectorias o, en otras palabras, el desplazamiento vertical de la masa de aire a través de las isentropas durante el invierno, siendo más acusado en los niveles más altos con una velocidad de descenso del aire de 85 m/día debido a un enfriamiento diabático de -0.60.06 K/día (Scholebert et al., 1990). El panel inferior muestra las perdidas en la columna total de ozono en unidades Dobson por día obtenidas a partir de la integración desde el nivel 370 K hasta 600 K Las mayores destrucciones tienen lugar en el mes de marzo cuando la estratosfera ártica está sometida a un mayor número de horas de sol (2.7 D.U./día en la



**Figura 12.** Destrucción química de ozono observada en el invierno 1994-95 en la baja estratosfera. Las líneas continuas representan los niveles en donde la presencia de PSC era posible. Las líneas discontinuas representan el descenso diabático del aire. El gráfico inferior muestra las perdidas de ozono en la columna total. (Figura cortesia de Rex et al. 1997).

columna total). Se comprueba que la destrucción tiene lugar sólo en aquellas masas de aire que han estado sometidas a radiación solar por más o menos tiempo. Integrando las disminuciones calculadas para todo el período de estudio se obtiene un valor de 127 D.U. que es parcialmente compensada por el aporte por transporte meridional. Individualmente, la destrucción más severa tuvo lugar en el nivel que corresponde a 515 K el 1 de enero 1 descendió a 475 K el 30 de marzo desapareciendo el 60% (2.4 ppm) del ozono en ese nivel.

#### 6. CONCLUSIONES

Desde el invierno de 1991-92, el INTA ha participado en el estudio coordinado de la destrucción de ozono en el Ártico. Merced a un acuerdo con el IMO se estableció una estación de sondeos en Keflavik (63.9°N, 23°W, Islandia) desde donde han estado realizándose sondeos todos los inviernos. Los resultados de la estación se ha analizado individualmente e integrados en el proyecto Match, y han servido para confirmar que los mecanismos de destrucción de ozono en el ártico son los mismos que en el "agujero de ozono" de la Antártida, y por vez primera se ha cuantificado la destrucción aislando las variaciones químicas de ozono de las variaciones dinámicas utilizando una aproximación Lagrangiana. Del análisis de los datos obtenidos en la propia estación se observa una disminución en la proporción de mezcla durante el invierno en los niveles isentrópicos comprendidos entre 400 y 550 K, más acusada en el interior del vórtice ártico, y en todo caso muy variable de año en año. La dinámica juega un papel determinante en la magnitud de la destrucción en cada invierno a través de la temperatura que condiciona la formación de PSCs.

Aun cuando existen expectativas de cambio de la tendencia creciente de contenido de halógenos en los últimos años, la sola presencia de cloro activo no es suficiente para que se produzca destrucción de ozono, es imprescindible la existencia de luz ultravioleta suficiente para mantener el ciclo catalítico del dímero del monóxido de cloro (ClO). Por otra parte, la disminución de temperatura en la baja estratosfera observada puede actuar de mecanismo contrario aumentando más la activación de halógenos. Los próximos años de observación serán determinantes para establecer cual de estos dos procesos contrarios controlan la baja estratosfera polar en invierno.

#### 7. REFERENCIAS

- AUSTIN, J., and N. BUTCHART, The influence of climate change and the timing of stratospheric warmings on Arctic ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 99, 1.127-1.146, 1994.
- ANDREWS, D.G., J.R. HOLTON, C.B. LEOVY, Middle Atmosphere Dynamics, Academic Press, 1989.
- BRAATHEN, G.C., M.RUMMUKAINEN, E.KŸRO, H.GERMANDT, I.S. MIKKELSEN, M. GIL, Ozone trends and PSC incidence in the Arctic vortex during the seven winters from 1988-89 1994-95, European workshop on polar stratospheric ozone, 3. Schliersee, Bavaria 1995. Proceedings. Ed. by J.A. Pyle, N.R.P. Harris and G.T. Amanatidis Brussels, European Commission, 563-568, 1996.
- BOJKOV, R.D. V.E. FIOLETOV, D.S. BALIS, C.S. ZEREFOS, T.V. KADYGROVA, and A.M. SHALAMJANSKY, Further ozone decline during the northern hemisphere winter-

6. Cuantificación de la destrucción química de ozono en la estratosfera... 175

spring of 1994-95 and the new record low over Siberia. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2.729-2.732, 1995.

- CHEN, P., R. HOLTON, A. O' Neill and R. Swinbank, Quasi\_horizontal transport and mixing in the Antarctic stratosphere, J. Geophys. Res., 99, 16.851-16.866, 1994.
- FARMAN, J.C. B.G. GARDINER y D.J. SHANKIN, Large losses of total ozone in Antarctica reveals seasonally CIOx/NOx interaction, *Nature*, 315, pp. 207-211, 1985.
- FLΦISAND, I., F. STORDAL, N. LARSEN, S.J. REID, O.G. BRAATHEN, H. GERNANDT, V. DOROKHOV, B. KNUDSEN, B. ROGNERUD and I.S.A. ISAKSEN, Photochemical trajectory model calculations of ozone depletion, compared with ozonosonde data from 1994 and 1995, J. Atmos. Chem., 1995.
- HAMILL, P. and O.B. TOON, Polar Stratospheric Clouds and the ozone hole, *Physics Today*, 34-42, 1991.
- HOSKINS, B.J., M.E. MCINTYRE and A.W. ROBERTSON, On the use and significance of isentropic potential vorticity maps, Q. J. R. *Meteorol. Soc.*, 111, 877-946, 1985.
- KOMHYR, W., Electrochemical concentration sondes for gas analysis, Ann. Geophys. 25, 203-210, 1969.
- MATSUNO, T., A dynamical model of the stratopheric sudden warming. J. Atmos Sci., 28, 1479-1494, 1971.
- MOLINA, M.J., T. TSO, L.T. MOLINA, and F.C.-Y. WANG, Antarctic stratospheric chemistry of clorine nitrate, hidrogen chloride, and ice, *Science*, 238, 1253-1257, 1987.
- PAWSON, S., and B. NAUJOKAT, Trends in daily wintertime temperatures in the northern stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 575-578, 1997.
- REX, M. Stratosphärische Ozonabbauraten aus den ozonsondendaten der EASOE-Kampagne, Tesis, Georg Ausgust Universität Göttingen, Germany, 1993.
- REX,M.,P., VON DER GATHEN, N. R. P. HARRIS, E. REIMER, A. BECK, R.ALFIER, B. M. KNUDSEN, I.S.MIKKELSEN, M. CHIPPERFIELD, D.LUCIC, M. ALLAART, H. DE BACKER, G. O. BRAATHEN, S. J. REID, H.CLAUDE, F. O'CONNOR, H.DIER, H.FAST, A.GAMMMA, M.GIL, M. GUIRLET, E. KYRO, M. RUMMUNKAINEN, Z. LITYNSKA, B. KOIS, G. MURPHY, F. RAVEGNANI, C. VAROTSOS, J. WENGER, V.YUSHKOV, V. DOROKHOV, C. ZEREFOS, D. BALIS, I. ZIOMAS, A lagrangian approach to separate stratospheric chemical ozone loss from dynamical effects: results for the arctic winter 91/92 and 94/95, Abstract volume of the Internacional Conference in the Lower Stratosphere, Halkidiki. 1995.
- REX, M., P. D. LUCIC, B. M. KNUDSEN, G.BRAATHEN, H. DE BACKER, R. FABIAN, H. FAST, M. GIL, E. KYRÖ, I. ST. MIKKELSEN, M.RUMMUKAINEN, J. TÄHELIN, C.

VAROTSOS, In-situ measurements of stratospheric chemical ozone depletion rates in the Arctic winter 1991/92: A lagrangian approach, submitted to *J. Geophys. Res.*, 1997.

- REX, M., N. R. P. HARRIS, P. VON DER GATHEN, R. LEHMANN, G. O. BRAATHEN, E. REIMER, A. BECK, M. CHIPPERFIELD, R. ALFIER, M. ALLAART, F. O'CONNOR, H. DIER, V. DOROKHOV, E. FAST, M. GIL, E. KYRO, Z. LITYNSKA, I. S. MIKKELSEN, M. MOLYNEUX, H. NAKANE, J. NOTHOLT, M. RUMMUKAINEN, P. VIATTE y J. WENGER, Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995/96 Arctic winter, *Nature*, 389, 835-837, 1997.
- RIND, D., Climate change at the middle atmosphere, 1, the 2X CO<sub>2</sub> climate. J. Atmos. Sci., 47, 475-494, 1990.
- SOLOMON, S., Progress towards a quantitative understanding of Antartic ozone depletion, *Nature*, 347, 347-353, 1990.
- SCHOEBERL M.R., M.H. PROFFFITT, K.K. KELLY, L.R. LEIT, P.A. NEWMAN, J.E. ROSEN-FIELD, M. LOEWENSTEIN, J.R. PODOLSKE, S.E. STRAHAN, and K.R. CHAN, Stratospheric Constituent trend From ER-2 Profile Data, *Geophys. Res. Lett.* 17, 469-472, 1990.
- SCHOEBERL M.R., L. R. LAIT, P. A. NEWMAN, and J. E. ROSENFIELD, The structure of the polar vortex, J. Geophys. Res., 97, 859-7.882, 1992
- SHINE, K.P., The middle atmosphere in the absence of dynamical heat fluxes, Q.J.R. *Meteorol. Soc.*,113, 603-633,1987.
- VON DER GATHEN, P., M. REX, N. R. P. HARRIS, D. LUCIC, B. M. KNUDSEN, G. O.BRA-ATHEN, H. DE BACKER, R. FABIAN, H. FAST, M. GIL, E. KYRÖ, I. ST. MIKKELSEN, M.RUMMUKAINEN, J. STÄHELIN, and C. VAROTSOS, Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991-92, *Nature*, 375, 131-134, 1995.
- WATERS, J.W, L. FROIDEVAUX, W.G. READ, G.L. MANNEY, L.S. ELSON, D.A. FLOWER, R.F. JARNOT, R.S. HARWOOD, Stratospheric ClO and ozone from the microwave Limb sounder on the Upper Atmosphere Research Satellite, *Nature*, 362, 597-602, 1993.
- WMO, Atmospheric ozone 1988, WMO, 1989.

BOLETÍN DE SUSCRIPCIÓN	
Nombre y apellidos: Dirección: Población: País: NIF/CIF: Deseo suscribirme a la revista FÍSICA DE I Deseo recibir los números siguientes:	C.P.: Teléfono: A TIERRA a partir del n.°
□ n.° 1 (1989) □ n.° 6 (1994) □ n.° 2 (1990) □ n.° 7 (1995 □ n.° 3 (1991) □ n.° 8 (1996) □ n.° 4 (1992) □ n.° 9 (1997) □ n.° 5 (1993) que abonaré mediante:	<ul> <li>N.° suelto Año</li> <li>ESPAÑA: Precio suscripción anual: 2.000 ptas. Precio n.° suelto: 2.200 ptas.</li> <li>EXTRANJERO: Precio suscripción anual: 22 \$ Precio n.° suelto: 24 \$</li> </ul>
<ul> <li>Talón nominativo adjunto.</li> <li>Transferencia Banco Central Avda. Complutense, s/n. Ag. 2196 c/c n.º 1518-10 28040 Madrid</li> <li>Domiciliación bancaria.</li> </ul>	LOS PEDIDOS POR FAX SERÁN ATENDIDOS CON MAYOR RAPIDEZ Fax: (91) 394 69 54 SERVICIO DE ATENCIÓN AL CLIENTE Teléfonos (91) 394 69 34/30/31 ¿Desea recibir nuestro catálogo? □ Sí □ No
DATOS BANCA TITULAR: BANCO/CAJA: DIRECCIÓN: POBLACIÓN:	ARIOS C.P.: PROVINCIA:
Código Cuenta Corrien Entidad Oficica D.C.	te (CCC)
DOMICILIACIÓN B Sr. Director del/de la Banco/Caja: Dirección: Población: Muy Sr. mío: Autorizo a esa entidad para que breta número los Publicaciones. Universidad Complutense ha de lib Aprovecho esta oportunidad para saludarle muy	ANCARIA Sucursal: C.P.: se cargue en mi cuenta corriente/li- recibos que el Servicio de rarme a partir de la fecha. r atentamente, Fecha y firma,
TITULAR	

Enviar a: Servicio de Publicaciones. Universidad Complutense Isaac Peral, s/n (Pabellón de Gobierno). Ciudad Universitaria, 28040 Madrid De no consignar completamente los datos bancarios, la suscripción no se hará efectiva