







**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL**

**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO  
DEL OZONO SUPERFICIAL EN LA BASE  
ANTÁRTICA DE BELGRANO**

Autora:

**Mónica Navarro Comas**

Directores:

**María Concepción Parrondo Sempere**

**Fernando de Pablo Dávila**

**Salamanca, 2015**

El presente trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos de investigación: CEORACLE-O3 (POL2006-00382), VIOLIN (CGL2010-20353) y HELADO (CMT2013-41311-P), financiados por el Plan Nacional de I+D+i.

Imagen de cubierta: edificio del LABEL en la base antártica de Belgrano Fotografía de Iván E. Belloto



**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO  
DEL OZONO SUPERFICIAL EN LA BASE  
ANTÁRTICA DE BELGRANO**

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor

por

**MÓNICA NAVARRO COMAS**

**Salamanca, 2015**





**DEPARTAMENTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

FERNANDO DE PABLO DÁVILA, Profesor Titular del Departamento de Física Fundamental de la Universidad de Salamanca,

**CERTIFICO:** que el trabajo presentado por Dña. Mónica Navarro Comas, titulado: “Estudio del comportamiento del ozono superficial en la base antártica de Belgrano”, ha sido realizado bajo mi dirección.

El estudio llevado a cabo ha tenido un adecuado planteamiento científico, con una metodología apropiada que ha permitido desarrollar un meticuloso trabajo de campo y un análisis de laboratorio con las técnicas más actuales. Los resultados y su discusión han sido tratados de forma rigurosa, lo que ha conducido a la emisión de unas conclusiones de gran utilidad en el ámbito de las Ciencias de la Tierra.

Considero que el trabajo reúne las condiciones científicas necesarias para ser defendido y juzgado por el Tribunal correspondiente, a fin de poder optar al Grado de Doctor por la Universidad de Salamanca.

Para que así conste a los efectos oportunos, firmo la presente certificación en Salamanca a 1 de octubre de 2015.





**DEPARTAMENTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

MARÍA CONCEPCIÓN PARRONDO SEMPERE, Doctora Titulada Superior de Investigación y Laboratorio del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial,

**CERTIFICO:** que el trabajo presentado por Dña. Mónica Navarro Comas, titulado: “Estudio del comportamiento del ozono superficial en la base antártica de Belgrano”, ha sido realizado bajo mi dirección.

El estudio llevado a cabo ha tenido un adecuado planteamiento científico, con una metodología apropiada que ha permitido desarrollar un meticuloso trabajo de campo y un análisis de laboratorio con las técnicas más actuales. Los resultados y su discusión han sido tratados de forma rigurosa, lo que ha conducido a la emisión de unas conclusiones de gran utilidad en el ámbito de las Ciencias de la Tierra.

Considero que el trabajo reúne las condiciones científicas necesarias para ser defendido y juzgado por el Tribunal correspondiente, a fin de poder optar al Grado de Doctor por la Universidad de Salamanca.

Para que así conste a los efectos oportunos, firmo la presente certificación en Salamanca a 1 de octubre de 2015.



**A mis padres, a Rocío y a Fabio**



## AGRADECIMIENTOS

La redacción de una tesis doctoral es un trabajo solitario, sin embargo, durante el curso de esta investigación he tenido la suerte de contar con muchas personas a las que debo mostrar mi gratitud.

En primer lugar, este trabajo no existiría sin la paciente dedicación y ayuda de mis directores de tesis María Concepción Parrondo Sempere y Fernando de Pablo Dávila.

Mi agradecimiento va también para los operadores en Belgrano que han mantenido, calibrado, limpiado, reparado y cuidado al TECO, en sus buenos y malos momentos, desde su instalación en el año 2004 hasta este año 2015. Pablo, Alberto, Manuel, Marcelo, Manuel Cupeiro, Diego, Federico, Ariel, Francisco, Guillermo y Nicolás han atendido siempre mis peticiones e Iván, además, me ha conseguido la bonita foto de la portada. Mi reconocimiento va también para los operadores que se han ocupado de los sondeos de ozono, de la estación meteorológica y del NEVA-II, así como para coordinador del equipo, Héctor Ochoa, principalmente por la increíble labor de formación que ha realizado con todos ellos. Sin su colaboración, y sin los valiosos datos que me han suministrado, este estudio no habría sido posible.

Al World Data Centre for Greenhouse Gases del Global Atmosphere Watch debo la información de las estaciones de Neumayer, Arrival Heights y Syowa y al ECMWF los datos meteorológicos complementarios. El National Oceanic and Atmospheric Administration ha proporcionado el modelo HYSPLIT para el cálculo de las retro trayectorias y el grupo DOAS del Institute of Environmental Physics, de la Universidad de Bremen, los mapas de BrO del SCIAMACHY y del GOME-2. A Jose Antonio Adame le agradezco la generación de la base de datos de retro trayectorias en Belgrano.

Mi trabajo hubiera sido mucho más difícil sin la comprensión y el apoyo de los miembros actuales, y los que ya no están, del Área de Investigación e Instrumentación Atmosférica del INTA. Ya he mencionado a mi amiga Conchita, que no solo ha desarrollado las labores de tutorización propias de una directora de Tesis, sino que ha mostrado además un gran entusiasmo por este proyecto, ofreciendo constantemente motivación y consejos. Manuel Gil Ojeda, hasta hace muy poco Jefe del Área, es el responsable de mi entrada en el AIIA y gracias a él comencé mis estudios en el campo de la atmósfera. Indudablemente Manuel es una figura clave en mi formación científica. Olga, compañera desde hace muchos años, ha sido una ayuda inestimable con valiosas aportaciones en los aspectos relacionados con la química y por supuesto con el DOAS.

Margarita Yela, ha llevado a cabo un concienzudo análisis del BrO en Belgrano que me ha sido de gran utilidad, a lo que debo sumar también sus atentos comentarios y recomendaciones. Mi más sincera gratitud va también para Javier, por su siempre rápida y desinteresada asistencia con todo lo relacionado con la programación y para Chirri y David, por su buen humor y sus ánimos. Por último quiero recordar aquí a Laura, a la que en poco tiempo tendremos de vuelta, y de la que esperamos con impaciencia los perfiles de BrO.

Fuera del ámbito profesional, no puedo olvidar a mis amistades y mi familia, que de forma más personal, también me han ayudado a llevar a buen término este trabajo. Mis amigas y amigos de Daganzo, especialmente Sol y Olivier, se han ocupado innumerables veces de Fabio para que yo pudiera trabajar con la seguridad de que estaría buen cuidado. Iñaki y Paula, siempre animándome, han hecho más fácil el esfuerzo final.

Sin mis padres, Cristina y Paco, y sin mi hermana Rocío, no hubiera podido terminar esta tesis. A ellos quiero agradecer su preocupación, cariño e interés todo este tiempo y, sobre todo, que hayan cuidado tan bien de Fabio, cada día libre y vacaciones que he tenido, sé que lo han hecho con muchas ganas e ilusión.

Finalmente, ha sido Fabio, con su alegría, su constante buen humor y sus ánimos, quien ha hecho mucho más llevaderos estos años tan difíciles y de tanto trabajo. Mi mayor agradecimiento va para él, por ser el mejor hijo del mundo y por saber esperar con paciencia hasta el fin de esta tesis para que pudiéramos pasar más tiempo juntos.

## RESUMEN

La presente investigación recoge un exhaustivo examen del comportamiento del ozono superficial y de los eventos significativos de disminución de ozono (ODEs) que tienen lugar en Belgrano ( $77^{\circ} 52' S$ ,  $34^{\circ} 37' O$ ), una región poco explorada del mar de Weddell. El análisis ha sido realizado a partir de los datos de ozono en superficie y perfiles de ozono proporcionados por los ozonosondeos realizados en la base Antártica de Belgrano. En el estudio se han empleado otros datos complementarios, tales como las retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a la estación y registros meteorológicos de la misma, campos meteorológicos de algunas variables que afectan al comportamiento del ozono y valores de la concentración de BrO en la estación y la región del mar de Weddell. Esta información ha permitido ampliar el conocimiento sobre el comportamiento del ozono en una estación costera Antártica así como identificar los mecanismos responsables de su variabilidad en distintas escalas de tiempo.

El trabajo comienza con un estudio estadístico de la serie temporal de ozono superficial en la estación en el periodo 2007-2014. Los resultados han posibilitado conocer la evolución estacional del ozono superficial e identificar la existencia de estos episodios de disminución de ozono durante la primavera antártica. Se ha caracterizado la evolución diaria del ozono, encontrándose seis patrones de comportamiento distinto que obedecen a condiciones estacionales muy diferentes y particulares condiciones meteorológicas. La comparación de la serie de ozono con series de otras estaciones costeras antárticas confirma el carácter regional de los ODEs.

La observación e interpretación de la información registrada en la estación ha permitido profundizar en el conocimiento de los ODEs y realizar un análisis de la variabilidad interanual de su frecuencia de ocurrencia. Para ello se han analizado las condiciones meteorológicas así como las características de las masas de aire que llegan a la estación durante su desarrollo. El estudio se completa con la utilización de los datos de BrO obtenidos de instrumentación de satélite y tierra para determinar si existen condiciones para que se produzca destrucción de ozono por mecanismos químicos *in situ*. Los perfiles verticales de ozono han permitido evaluar la extensión vertical de estos episodios y cuantificar la destrucción de ozono en la región estudiada. En conclusión este trabajo explica las características y mecanismos que han originado los ODEs, al tiempo que analiza de manera detallada los principales eventos de disminución de ozono registrados durante el periodo de estudio.

## ABSTRACT

This research provides a comprehensive review of the behaviour of surface ozone and the significant ozone depletion events (ODEs) that take place in Belgrano (77° 52 'S, 34° 37' W), an unexplored region of the Weddell Sea. Surface ozone data from Belgrano Antarctic station and ozone profiles provided by ozonsondes launched at the same site is used for the study. Other complementary data was also necessary to carry out the analysis, such as the back trajectories of air masses arriving at the station, *in situ* meteorology records and other meteorological field that have influence in the ozone behaviour as well as BrO values registered at the station and the Weddell Sea region. This information has delivered a greater knowledge about the ozone behaviour in an Antarctic coast station and has helped to identify the responsible mechanisms for the variability of ozone in different time scales.

The work begins with a statistical analysis of surface ozone data at the station for the time period 2007-2014. The seasonal evolution of surface ozone at Belgrano has been established and with the obtained results, it was possible to identify the existence of ozone depletions events during the Antarctic spring at the station. The study also provides a characterization of the daily evolution of ozone finding six different patterns that reflect the different seasonal conditions and particular meteorology. By the intercomparison of Belgrano ozone data with other Antarctic coastal stations time series, the regional nature of ODEs was confirmed.

The observation and interpretation of the data recorded in the station has deepened the understanding of the ODEs and permitted an analysis of the interannual variability of their frequency of occurrence that is also offered in these pages. Such evaluation was reached through the assessment of the meteorological conditions and the air masses characteristics arriving at the station during the development of the events. The investigation is completed with the use of data obtained by satellite and *in situ* BrO instrumentation to determine whether there are conditions for depleting ozone by chemical mechanisms. The ozone vertical profiles have allowed to calculate the vertical extent of these episodes and to quantify the ozone destruction in the region. In conclusion, this dissertation explains the characteristics and mechanisms that have originated the ODEs, and presents a detailed analysis of the main ozone depletion events recorded during the period of study.

## INDICE

Introducción y objetivos .....	1
--------------------------------	---

### PARTE I. EL OZONO EN LA ATMÓSFERA

#### Capítulo 1. Fundamentos teóricos

1.1	Antecedentes históricos.....	11
1.1.1	El ozono en la atmósfera .....	11
1.1.2	Descubrimiento del ozono .....	12
1.1.3	Primeras observaciones atmosféricas de ozono en la superficie .....	13
1.1.4	Estudios actuales realizados con las series históricas de ozono.....	14
1.1.5	Medidas espectroscópicas y descubrimiento de la capa de ozono ...	15
1.1.6	Métodos en la medida de ozono troposférico .....	16
1.1.7	Evolución en la investigación del ozono troposférico .....	17
1.2	El ozono en troposfera.....	19
1.2.1	Composición química de la troposfera .....	19
1.2.2	Procesos que regulan el ozono en la troposfera.....	21
1.2.3	Factores que influyen en la concentración de ozono superficial .....	33
1.2.4	Carga global de ozono en troposfera .....	36
1.2.5	Distribución espacial y temporal de ozono en la troposfera .....	37
1.2.6	Incremento de los niveles de ozono troposférico y tendencias .....	41
1.2.7	Impacto del ozono en la salud y el medio ambiente.....	43
1.3	El ozono en las regiones polares.....	46
1.3.1	Ozono de fondo .....	46
1.3.2	Comportamiento del ozono en las regiones polares.....	47
1.3.3	Eventos de producción de ozono por NO <sub>x</sub> .....	51
1.3.4	Eventos de disminución de ozono (ODEs).....	54
1.3.5	Implicaciones de los ODES en la atmósfera .....	66
1.3.6	Observaciones de ozono en la Antártida.....	68

### PARTE II. INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA

#### Capítulo 2. Estación de Belgrano

2.1	Geografía y meteorología de la Antártida.....	73
2.1.1	Características físicas de la Antártida y el hielo marino.....	73
2.1.2	Papel del hielo en la destrucción de ozono .....	77
2.1.3	Meteorología y clima de la Antártida.....	80

2.2	Estación de observación: Base Belgrano II.....	84
2.2.1	Convenio de colaboración DNA Argentina / INTA España .....	84
2.2.2	Características del emplazamiento .....	87
2.2.3	Meteorología de la estación .....	88
2.2.4	Trayectoria de las masas de aire que llegan a la estación.....	89
<b>Capítulo 3. Instrumentación y datos empleados</b>		
3.1	Datos observados: ozono superficial .....	95
3.1.1	Instrumento de medida de ozono superficial .....	95
3.1.2	Principio de medida .....	96
3.1.3	Descripción física del instrumento y funcionamiento interno.....	97
3.1.4	Especificaciones técnicas y correcciones automáticas.....	99
3.1.5	Instalación del equipo.....	100
3.1.6	Sistema de adquisición de datos.....	102
3.1.7	Control de calidad del instrumento .....	103
3.1.8	Periodo de estudio.....	107
3.1.9	Control de calidad y procesado de los datos.....	108
3.2	Datos complementarios.....	110
3.2.1	Ozono troposférico. Sondas electroquímicas .....	110
3.2.2	Datos meteorológicos. Estación meteorológica .....	115
3.2.3	Datos meteorológicos del ECMWF.....	116
3.2.4	Medidas de BrO por el espectrógrafo MAXDOAS NEVA II .....	117
3.2.5	Observación de BrO desde satélite: SCIAMACHY y GOME-2 ....	122
<b>Capítulo 4. Herramientas Empleadas y Metodología</b>		
4.1	Tratamiento de la serie datos de ozono .....	127
4.1.1	Series de datos. Filtrado e interpolado de los valores de ozono. ....	127
4.1.2	Validación del método de filtrado e interpolación automático.....	130
4.2	Transporte de masas de aire. Modelo HYSPLIT .....	136
4.3	Análisis de conglomerados.....	138
4.4	Herramientas estadísticas .....	140
4.4.1	Correlación estadística .....	140
<b>PARTE III. RESULTADOS</b>		
<b>Capítulo 5. Análisis estadístico-descriptivo del ozono en Belgrano</b>		
5.1	Climatología de ozono superficial.....	145
5.1.1	Serie temporal de ozono superficial .....	145
5.1.2	Variabilidad estacional e interanual del ozono en Belgrano .....	148

5.1.3	Variabilidad diaria.....	151
5.1.4	Evolución diaria del ozono superficial.....	153
5.2	Influencia de las variables meteorológicas en la evolución del ozono .....	158
5.2.1	Influencia de la dirección del viento en la concentración de ozono.....	158
5.2.2	Influencia de otras variables meteorológicas en el ozono.....	160
5.2.3	Ozono superficial y procedencia de las masas de aire .....	164
5.3	Estudio comparativo del ozono en Belgrano con otras estaciones.....	167
<b>Capítulo 6. Eventos de disminución de ozono</b>		
6.1	Introducción.....	179
6.2	Definición de ODEs y otros parámetros utilizados en su clasificación ..	182
6.2.1	Definición de ODE y tiempos de duración.....	182
6.2.2	Clasificación de episodios de baja concentración de ozono.....	184
6.3	Trayectorias de las masas de aire en una disminución de ozono .....	189
6.3.1	Trayectoria de la masa de aire durante los ODEs.....	189
6.3.2	Variabilidad anual de ocurrencia de ODEs.....	192
6.3.3	Relación de la disminución de ozono con las masas de aire.....	196
6.4	Relación de los ODEs con otras variables .....	205
6.4.1	Dirección del viento.....	205
6.4.2	Velocidad del viento .....	207
6.4.3	Temperatura.....	210
6.4.4	Índice NHW.....	215
6.4.5	Presión a nivel de mar .....	216
6.4.6	BrO sobre el mar de Weddell y en la estación.....	223
<b>Capítulo 7. Estructura vertical de los ODEs</b>		
7.1	Identificación de ODEs a través de los sondeos de ozono.....	231
7.1.1	Corrección del valor en superficie en la serie de ozonosondeos .....	231
7.1.2	ODEs en la serie de ozonosondeos: Periodo 1999-2014 .....	234
7.2	Estructura vertical de la destrucción de ozono.....	238
7.2.1	Determinación de la extensión vertical de los ODES.....	239
7.2.2	Destrucción de ozono en los ODEs detectados con los sondeos ..	246
<b>Capítulo 8. Tipos y ejemplos de ODEs</b>		
8.1	Tipos de ODEs detectados en la estación de Belgrano .....	251
8.1.1	ODEs de transporte en la estación de Belgrano.....	252
8.1.2	Destrucción química de ozono <i>in situ</i> en la estación de Belgrano ..	252
8.1.3	Procedencia de la masa de aire .....	253
8.2	Ejemplos de ODEs.....	255

8.2.1	ODEs 6 y 9 de octubre de 2009 (ODEs 19 y 20).....	255
8.2.2	ODEs 18, 21, 23 y 25 de agosto de 2014 (ODEs 45, 46, 47 y 48)..	262
8.2.3	ODEs 5, 9 y 11 de septiembre de 2013 (ODEs 37, 38 y 39).....	267
8.2.4	ODEs 11, 15 de septiembre de 2011 (ODEs 25 y 26).....	274
8.2.5	ODEs 26 de octubre de 2011 (ODE 30) .....	280
<b>Conclusiones y líneas futuras de investigación .....</b>		<b>287</b>
<b>Anexos</b>		
	Anexo I. Criterios para la selección de retrotrayectorias .....	299
	Anexo II. Cálculo de NHW de la masa de aire que llega a la estación.....	303
	Anexo III. Cálculo de la concentración de ozono en DU.....	305
	Anexo IV. Tabla de ODEs.....	307
<b>Bibliografía y referencias.....</b>		<b>313</b>

## RELACIÓN DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

AIIA	Área de Investigación e Instrumentación Atmosférica
AGASP	Arctic Gas and Aerosol Sampling Program
AMF	Air Mass Factor
BE	Bromine Explosión
BS	Blowing Snow
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CVR	Coficiente de Variación Relativa
ECC	Electrochemical Concentration Cell
ESA	European Space Agency
DNA	Dirección Nacional de Antártico
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
DSCD	Differential Slant Column Density
DU	Dobson Unit
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
FF	Frost Flowers
FR	Forzamiento Radiativo
GAW	Global Atmosphere Watch
GDAS	Global Data Assimilation System
GOME-2	Global Ozone Monitoring Experiment-2
HN	Hemisferio Norte
HS	Hemisferio Sur
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
IEA	Instrument Elevation Angle
IAA	Instituto Antártico Argentino
IGY	International Geophysical Year
INTA	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial
LABEL	Laboratorio Belgrano
MAXDOAS	Multi-axis DOAS
MBL	Marine Boundary Layer
MSLP	Mean Sea Level Pressure
MW	Mar de Weddell
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OMM	Organización Meteorológica Mundial

ODE	Ozone Depletion Event
PSE	Polar Sunrise Experiment
SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography
SO	Océano Antártico
STE	Stratospheric-Tropospheric Exchange
SZA	Solar Zenith Angle
TEI	Thermo Environmental Instruments
VC	Vertical Column
WCC	World Calibration Centre

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1. Concentración de O<sub>3</sub> troposférico y sus principales mecanismos responsables
- Tabla 1.2. Estaciones de medida de ozono superficial en la Antártida
- Tabla 2.1. Medias mensuales de la temperatura y velocidad del viento en Belgrano
- Tabla 2.2. Rutas principales de las masas de aire que llegan a la estación de Belgrano
- Tabla 3.1. Especificaciones técnicas del instrumento TECO
- Tabla 4.1. Tipos de filtrados efectuados a la serie de datos del TECO
- Tabla 5.1. Máximos, mínimos, medias anuales y amplitud de la onda anual de ozono
- Tabla 5.2. Porcentaje de ocurrencia de cada patrón de comportamiento de ozono diario
- Tabla 5.3. Coeficientes de correlación lineal entre el ozono y las variables meteorológicas para cada patrón de comportamiento de ozono diario
- Tabla 5.4. Frecuencia de cada tipo de trayectorias en los patrones de evolución de O<sub>3</sub>.
- Tabla 5.5. Concentraciones máximas, mínimas, amplitud del ciclo y media anual de O<sub>3</sub> en las cuatro estaciones antárticas de estudio
- Tabla 6.1. Número de ODEs de Tipo I y Tipo II registrados cada mes
- Tabla 6.2. Distribución anual y total del % de tiempo de ozono disminuido, % de destrucción en las retrotrayectorias que cumplen NHW > 0 y NHW = 0
- Tabla 6.3. Situaciones posibles de velocidad del viento durante el desarrollo de un ODE
- Tabla 6.4. Coeficientes de correlación de Pearson medios para los ODEs de ozono con la temperatura, presión, NHW y de NHW con la temperatura
- Tabla 7.1. ODEs detectados a partir de la serie de ozonosondeos
- Tabla 7.2. Altura de la extensión vertical de los ODEs a partir de los perfiles de ozono
- Tabla 7.3. Destrucción de ozono calculada para cada evento del periodo 2007 - 2014
- Tabla IV.1. ODEs registrados en la estación. Principales características

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1. Esquema de los procesos físicos y químicos que regulan el ozono troposférico
- Figura 1.2. Dependencia de la producción de ozono con la concentración de  $\text{NO}_x$
- Figura 1.3. Estructura dinámica de los procesos STE
- Figura 1.4. Mapa global de ozono superficial para los meses de enero y julio (2000-2009)
- Figura 1.5. Esquema de los requisitos necesarios para que se produzca BE y ODEs
- Figura 1.6. Mapa de estaciones de medida permanentes en la Antártida
- Figura 2.1. Mapa orográfico y mapa de las principales regiones de la Antártida
- Figura 2.2. Esquema de los mecanismos de liberación de bromo activo a la atmósfera
- Figura 2.3. Imagen de *frost flowers*
- Figura 2.4. Imágenes de algunos edificios pertenecientes a la estación de Belgrano
- Figura 2.5. Imagen de Google Earth de la región próxima a la estación de Belgrano
- Figura 2.6. Horas de luz en superficie y ángulo de elevación solar en Belgrano
- Figura 2.7. Recorrido de las principales rutas de las masas de aire que llegan a Belgrano
- Figura 3.1. Diagrama de flujos del instrumento TECO
- Figura 3.2. Imagen del instrumento TECO en el interior del LABEL
- Figura 3.3. Imagen de la instalación de la toma de muestras del TECO
- Figura 3.4. Evolución de los ceros diarios tomados por el TECO
- Figura 3.5. Evolución del ‘cero’, nivel 1 y nivel 2 suministrados por el ozonizador
- Figura 3.6. Imagen de la estación meteorológica en la terraza del LABEL
- Figura 3.1. Diagrama de flujos del instrumento TECO
- Figura 3.2. Imagen del instrumento TECO en el interior del LABEL
- Figura 3.3. Imagen de la instalación de la toma de muestras del TECO
- Figura 3.4. Evolución de los ceros diarios tomados por el TECO
- Figura 3.5. Evolución del ‘cero’, nivel 1 y nivel 2 suministrados por el ozonizador
- Figura 3.6. Imagen de la estación meteorológica en la terraza del LABEL
- Figura 3.7. Imagen del instrumento NEVA II
- Figura 4.1. Ejemplo de la corrección aplicada a la serie temporal de ozono
- Figura 4.2. Rosa de vientos en Belgrano
- Figura 4.3. Rosas de vientos de cada mes con los valores medios de ozono (Serie Total)
- Figura 4.4. Rosas de vientos de cada mes con los valores medios de ozono (Serie II)
- Figura 4.5. Variación del ozono en función de la velocidad del viento para cada mes
- Figura 5.1. Evolución de la concentración de ozono en la estación. Periodo 2007 - 2014
- Figura 5.2. Ciclo anual de ozono y su desviación estándar
- Figura 5.3. Promedio diario y variabilidad diaria de ozono calculada con la serie total

- Figura 5.4. Patrones de evolución diaria de ozono obtenidos del análisis de conglomerados
- Figura 5.5. Histograma de frecuencias por meses de los patrones diarios de ozono
- Figura 5.6. Patrones de evolución diaria de ozono normalizados y funciones de ajuste
- Figura 5.7. Rosa de vientos de cada patrón de evolución de  $O_3$  y concentración de  $O_3$
- Figura 5.8. Rosas de vientos para el patrón de comportamiento propio de los ODEs
- Figura 5.9. Variables meteorológicas medias en los patrones diarios de ozono
- Figura 5.10. Evolución diaria de la temperatura para los patrones diarios de ozono
- Figura 5.11. Tipos de trayectorias llegan a la estación para los patrones de diarios de ozono
- Figura 5.12. Mapa de la Antártida mostrando las cuatro estaciones intercomparadas
- Figura 5.13. Medias horarias de ozono para el 2013 en las cuatro estaciones
- Figura 5.14. Medias mensuales de ozono para el año 2013 en las cuatro estaciones
- Figura 5.15. Variabilidad diaria de ozono en las cuatro estaciones
- Figura 5.16. Diferencias diarias de  $O_3$  porcentuales respecto a la estación de Belgrano
- Figura 6.1. Izquierda: histograma de ODEs en función del % de disminución de ozono  
Derecha: histograma de ODEs en función de las horas de duración
- Figura 6.2. Ejemplos de las cuatro estructuras de evolución de los ODEs en Belgrano
- Figura 6.1. Izquierda: histograma de ODEs en función del % de disminución de ozono  
Derecha: histograma de ODEs en función de las horas de duración
- Figura 6.3. Izquierda: patrones de las retrotrayectorias para el periodo de ODEs  
Derecha: patrones de las retrotrayectorias para los ODEs
- Figura 6.4. Izquierda: concentración de ozono mínimo para cada ODE  
Derecha: disminución de ozono (%) con las observaciones y la climatología
- Figura 6.5. Izquierda: histograma anual del % de tiempo de ozono disminuido  
Derecha: histograma anual del % de tiempo con retrotrayectorias  $NHW > 0$
- Figura 6.6. Izquierda: patrones de retrotrayectorias  $NHW = 0$  con disminución de ozono  
Derecha: patrones de retrotrayectorias  $NHW = 0$  para ODEs Tipo I y II
- Figura 6.7. Evolución de la concentración de ozono para el periodo de ODEs del 2013
- Figura 6.8. Histogramas del número de ODEs en función de la dirección del viento
- Figura 6.9. Histogramas del número de ODEs en función de la velocidad del viento
- Figura 6.10. Superior: histogramas del número de ODEs en función de la temperatura  
Inferior: diferencia de temperatura registrada en cada ODE
- Figura 6.11. Coeficientes de correlación de Pearson  $O_3$ /Temperatura,  $O_3$ /presión,  $O_3$ /NHW  
y NHW/temperatura para cada ODE
- Figura 6.12. Patrones de las situaciones sinópticas MSLP para el periodo de ODEs
- Figura 6.13. Patrones de las situaciones sinópticas MSLP para los ODEs
- Figura 6.14. Histogramas de MSLP mínimos en las retrotrayectorias para los ODEs

Figura 6.15. Valores medios anuales de la VC troposférica de BrO (GOME-2).

Figura 6.16. Ozono y DSCD de BrO obtenido con el NEVA II (2011, 2013 y 2014)

Figura 7.1. Corrección aplicada al ozono en superficie obtenido con las sondas

Figura 7.2. Evolución del ozono en superficie a partir de la serie de ozonosondeos

Figura 7.3. Diferencias relativas entre la climatología y el valor en superficie (sonda)

Figura 7.4. Perfiles de ozono coincidentes con ODEs octubre. Años 2007 - 2014

Figura 7.5. Perfil de ozono del 7 de noviembre de 2012

Figura 8.1. Evolución del ozono y variables meteorológicas. ODEs 19 - 20

Figura 8.2. Retrotrayectorias que dieron origen a los ODEs 19 - 20

Figura 8.3. Mapas de BrO obtenidos por el SCIAMACHY durante los ODEs 19 - 20

Figura 8.4. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODE 19 y días previos

Figura 8.5. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODE 20 y días previos

Figura 8.6. Evolución del ozono y variables meteorológicas. ODEs 45-48

Figura 8.7. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODE 46 y días previos

Figura 8.8. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODE 47 y días previos

Figura 8.9. Evolución del ozono, BrO y variables meteorológicas. ODEs 37 - 39

Figura 8.10. Mapas de BrO durante los ODEs 38 - 39

Figura 8.11. Sondeo realizado durante el ODE 38 y retrotrayectorias para ese día

Figura 8.12. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODEs 38 y días previos

Figura 8.13. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODEs 39 y días previos

Figura 8.14. Mapas de BrO durante los ODEs 25 - 26

Figura 8.15. Evolución del ozono, BrO y variables meteorológicas. ODEs 25 - 26

Figura 8.16. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODE 25 y días previos

Figura 8.17. Mapas MSLP y retrotrayectoria para el ODE 26 y días previos

Figura 8.18. Evolución del ozono, BrO y variables meteorológicas. ODE 30

Figura 8.19. Mapas de BrO durante el ODEs 30

Figura 8.20. Sondeo realizado el 11.10.26 y retrotrayectorias ese día. ODE 30

Figura 8.21. Retrotrayectorias que llegan a la estación distintos días del ODE 30

Figura I.1. Retrotrayectorias cuando se alcanzan el mínimo de O<sub>3</sub> en 23 ODEs

Figura I.2. Retrotrayectorias cuando se alcanzan el mínimo de O<sub>3</sub> del ODE: 09.10.07

Figura II.1. Retrotrayectorias cuando se alcanzan el mínimo de O<sub>3</sub> del ODE: 13.09.11



## **Introducción y Objetivos**



El estudio del ozono superficial ha cobrado protagonismo en los últimos años debido a las consecuencias resultantes de su aumento en gran parte del planeta. El ozono, debido a sus características fisicoquímicas, es un gas de efecto invernadero, por lo que un incremento en su concentración contribuye de manera significativa al balance energético terrestre. Por otro lado, el ozono es un gas muy oxidante que en concentraciones elevadas puede dar lugar a problemas en los ecosistemas y en la salud, así como modificar la composición química de la atmósfera a través de las reacciones químicas en las que participa.

Alrededor de un 90% del ozono total presente en la atmósfera se encuentra en la estratosfera, el 10% restante se encuentra en la troposfera. Una parte del ozono presente en la troposfera es transportado desde la estratosfera a través de los procesos de intercambio estratosfera/troposfera, el resto es producido químicamente por la oxidación del monóxido de carbono y de otros hidrocarburos en presencia de óxidos de nitrógeno, de origen mayoritariamente antropogénico. A su vez, el ozono es destruido por diferentes reacciones químicas y por fenómenos de deposición en la superficie.

Las regiones polares son zonas de especial interés para la investigación del ozono superficial y troposférico. Estas regiones están alejadas de los focos de emisión de origen antropogénico por lo que el ozono troposférico está determinado por el balance entre los procesos fotoquímicos de origen natural, los mecanismos de transporte sinóptico y la entrada vertical de ozono desde la estratosfera. A las concentraciones de ozono registradas en regiones remotas, sin la influencia de masas de aire contaminadas procedentes de zonas con fuentes antropogénicas de precursores de ozono, se les considera valores de fondo. El conocimiento y control de los valores de fondo son un excelente indicador tanto de las tendencias como de los cambios de ozono que se producen a nivel global.

La atmósfera polar antártica es única y está caracterizada por frías temperaturas, una capa límite estable y estratificada, y unas condiciones inusuales de luz. Este hecho junto con las bajas concentraciones de vapor de agua, conlleva a que apenas existan sumideros de ozono, por lo que el tiempo de vida media de ozono es más largo que en el resto del planeta.

En trabajos realizados en otras estaciones antárticas se ha observado que el ciclo estacional de ozono muestra sus valores mínimos durante el verano austral, ya que la radiación solar hace que la destrucción de ozono por radiación ultravioleta sea dominante sobre la producción fotoquímica, y en consecuencia, los niveles de ozono

son bajos. Durante los meses de poca intensidad de radiación o nula, la actividad fotoquímica es menor, por tanto, la producción y destrucción fotoquímica de ozono es baja, favoreciendo la acumulación de ozono durante estos meses. Los procesos de transporte dominan sobre la fotoquímica y contribuyen al aumento de la concentración de ozono. El ozono alcanza su nivel máximo durante la noche polar, en particular, al inicio del amanecer, normalmente dependiendo de la estación de observación. Los factores que controlan el ciclo estacional del ozono superficial no son homogéneos en toda la región Antártica, por lo que es de suponer que el comportamiento estacional del ozono superficial tenga una dependencia latitudinal y longitudinal.

Sin embargo, la química del ozono en las regiones polares se complica debido a procesos químicos únicos que tienen lugar en estas regiones como consecuencia de la interacción de la capa de nieve o hielo marino y el aire en superficie bajo la acción de la radiación solar. Estos procesos dan lugar al fenómeno denominado como *Ozone Depletion Events* (ODEs) o eventos de disminución de ozono. Durante estos episodios, en muy pocas horas, se produce una brusca disminución en la concentración de ozono pasando de tener valores normales a concentraciones muy bajas, incluso en ocasiones por debajo del límite de detección del instrumento.

Los ODEs tienen lugar únicamente en primavera, durante el amanecer solar, siendo más pronunciados en estaciones costeras. El mecanismo más importante identificado que lleva a la destrucción de ozono es la reacción del ozono con los halógenos originados en la superficie de hielo. Durante las dos últimas décadas se ha prestado una gran atención al papel que juega en la destrucción de ozono la química del bromo y hoy en día existe aun incertidumbre sobre el origen del bromo activo, principal responsable de la destrucción de ozono troposférico en la Antártida. Se han observado, tanto desde tierra como desde satélite, episodios de producción masiva de monóxido de bromo en regiones costeras antárticas, por lo que se piensa que este se produce en masas de aire ricas en aerosoles marinos que previamente han estado en contacto con superficies oceánicas heladas.

En el año 1992, el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) y la Dirección Nacional del Antártico (DNA), Argentina, firmaron un convenio de colaboración científica con el objetivo de formalizar la investigación que ya desde el año 1988 el Área de Investigación e Instrumentación Atmosférica (AIIA) del INTA venía desarrollando en la Antártida. El objetivo de la actividad ha sido desde entonces la caracterización de la atmósfera polar desde el punto de vista químico y de transporte

desde tres estaciones Argentinas de la región subantártica y antártica: estación de Ushuaia (54° 49' S, 68° 19' O), base de Marambio (64° 14' S, 56° 38' O), y la estación en la que esta tesis centra su estudio, base de Belgrano II<sup>1</sup> (77° 52' S, 34° 37' O).

En 2004 se instala en la base de Belgrano un medidor de ozono superficial con un doble objetivo. En primer lugar, el de calibrar las sondas de ozono en superficie momentos antes de su lanzamiento. De esta manera se siguen las recomendaciones de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) sobre la conveniencia de medir el ozono superficial en lugares donde se encuentra instalado un equipo para obtener los perfiles verticales de ozono [GAW report 143, 2001], como el instalado en la estación desde el año 1999.

El segundo objetivo de su instalación es la monitorización y el estudio del ozono superficial en esta región tan poco explorada. Las observaciones de ozono superficial en la Antártida son escasas y dispersas, comparadas con otras áreas de la Tierra, incluido el Ártico. Con la instalación de este instrumento, se aumenta el reducido número de estaciones de observación donde se realizan este tipo de medidas en la Antártida. Además, por la posición geográfica de la estación, próxima al mar de Weddell, la base de Belgrano es una buena candidata para el estudio de los ODEs, ya que se encuentra situada en una zona costera y rodeada de una gran superficie de océano helado.

## Objetivos del trabajo

Las medidas de ozono superficial en la estación de Belgrano, iniciadas en el 2007, proporcionan una base de datos extraordinariamente valiosa para el análisis del comportamiento de este gas. A partir de los datos obtenidos hasta el 2014, entre los objetivos a alcanzar en esta memoria están los siguientes:

- En primer lugar está el conocer el comportamiento del ozono superficial en la base antártica de Belgrano. No es objeto de esta memoria entrar en interpretaciones químicas, sino realizar un estudio del comportamiento de las concentraciones de ozono y analizar la influencia de las condiciones meteorológicas y de las características de las masas de aire que llegan a la estación en su concentración. La comparación del comportamiento del ozono en Belgrano con otras estaciones antárticas se ha considerado importante, y se han elegido para ello las estaciones de

---

<sup>1</sup> Aunque formalmente el nombre de la estación es Base Belgrano II, la denominación utilizada en este trabajo será base o estación de Belgrano.

Arrival Heights, Neumayer y Syowa, por tratarse también de estaciones costeras pero situadas en distintos puntos del continente.

- Como objetivo principal del trabajo está el estudio detallado de los eventos más significativos que tienen lugar en esta región poco explorada del mar de Weddell. De esta forma se confirma el carácter regional de estos eventos de disminución de ozono, que ya han sido observados en otras estaciones costeras de la región, como son Halley o Neumayer. Se analizarán los factores meteorológicos influyentes en el desarrollo de estos eventos y su relación con las explosiones de bromo que tienen lugar en la superficie del mar helado próximo a la estación.
- Por último, se realizará un estudio de la estructura vertical de los ODEs. Se utilizarán para ello aquellos perfiles de ozono obtenidos con los ozonosondeos realizados en la estación en coincidencia con eventos de destrucción de ozono.

### **Estructura del trabajo**

El trabajo se ha dividido en tres partes principales estructuradas en un total de ocho capítulos.

- La primera parte consta del capítulo 1. En ella se realiza una exposición sobre los mecanismos físicos y químicos que regulan la distribución espacial y temporal del ozono en superficie a escala global; posteriormente, y con mayor detalle, se centra sobre las regiones polares, en especial sobre el continente antártico.
- La segunda parte está estructurada en tres capítulos. El capítulo 2 consiste en una descripción de la geografía continente antártico, su meteorología, y en particular de la estación de Belgrano. También se exponen los importantes procesos de interacción entre la superficie de hielo marino y nieve con la atmósfera adyacente que tienen lugar en el continente. El capítulo 3 está centrado en la instrumentación utilizada y en la descripción de las diversas técnicas de medida que en ella se utilizan. El capítulo 4 está dedicado a la metodología y herramientas empleadas para llevar a cabo este estudio.
- La tercera parte, consistente en cuatro capítulos donde se exponen y discuten los resultados del trabajo. El capítulo 5 consiste en la descripción del comportamiento del ozono superficial en Belgrano y en la comparación con otras estaciones costeras antárticas. El capítulo 6 está centrado en los ODEs y se analizan los diversos

factores influyentes en el desarrollo de estos eventos. El capítulo 7 está dedicado al análisis de la estructura vertical de los ODEs. El capítulo 8 analiza las causas y describe algunos de los episodios más característicos encontrados en el periodo de análisis. Finalmente, se presentan las conclusiones más importantes obtenidas y las futuras líneas de investigación surgidas a partir del presente estudio.



# **PARTE I. EL OZONO EN LA ATMÓSFERA**

## **Capítulo 1**

### **Fundamentos Teóricos**



## 1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

### 1.1.1 El ozono en la atmósfera

Desde hace aproximadamente 400 millones de años la atmósfera terrestre ha permanecido con la misma concentración de gases. Los principales elementos gaseosos que la constituyen son el nitrógeno en un 78%, el oxígeno en un 21% y el argón en una proporción menor del 0.9%. El 0.1% restante de la atmósfera lo forman los constituyentes minoritarios, entre ellos el vapor de agua, dióxido de carbono, ozono, metano, varios óxidos de nitrógeno y helio.

El ozono está presente en la atmósfera de la Tierra en todas las alturas, desde la superficie hasta 100 km, sin embargo su distribución vertical no es homogénea y está condicionada por dos factores fundamentales: la estructura vertical de temperatura y la radiación solar. El 90% está contenido en la estratosfera, región que comienza en la tropopausa, entre los 8 y 18 km de altura sobre la superficie terrestre, y se extiende hasta aproximadamente 50 km. En la baja estratosfera, la concentración de ozono en proporción de mezcla aumenta con la altura hasta alcanzar un valor máximo que depende de la latitud y la época del año. Por encima del nivel máximo, la concentración de ozono decrece exponencialmente con la altura en la media y alta estratosfera y en la baja mesosfera. Las medidas realizadas con instrumentación de tierra, ozonosondeos o instrumentos orbitales, muestran que el valor máximo de ozono en términos de densidad numérica tiene lugar alrededor de los 22 km, con un valor  $5 \times 10^{12}$  moléculas/cm<sup>3</sup>. En términos de proporción de mezcla, alrededor de los 35 km con un valor de 8-10 ppmv.

A pesar de la baja concentración de ozono en la atmósfera ( $< 4 \times 10^{-6}\%$ ) es un constituyente vital para la vida en la Tierra. Su importancia radica en la capacidad de esta molécula para filtrar la radiación solar absorbiendo la parte de radiación ultravioleta ( $\lambda < 320$  nm) dañina para los seres vivos, mientras que deja pasar la mayor parte de la radiación ultravioleta cercana, la visible y la infrarroja. La región UV del espectro solar está subdividida en tres bandas denominadas A (320 - 400 nm), B (280 - 320 nm) y C (200 - 280 nm), pero la absorción del ozono no es uniforme en ellas. Los altos coeficientes de absorción del ozono hacen que en la región UV-C sea atrapado

enteramente alrededor de los 35 km de altura. La absorción en la región UV-B es mucho menor, y alcanza la superficie en una proporción muy dependiente de la concentración total de ozono. Una hipotética reducción en la columna de ozono provocaría un incremento de la radiación ultravioleta, precisamente en el rango UV-B.

En la troposfera se encuentra solo el 10% de la columna total de ozono, no obstante, el papel que realiza el ozono es otro muy distinto pero de gran importancia para la química troposférica. En los últimos años, el interés por conocer los mecanismos que regulan su concentración y distribución ha cobrado importancia, debido a dos motivos principales. En primer lugar, por su papel como oxidante atmosférico, que altera la composición química de la atmósfera y produce efectos adversos en la salud humana y en los ecosistemas. En segundo lugar, por sus características como gas de efecto invernadero, ya que el aumento de su concentración da lugar a un aumento de la temperatura del aire.

### 1.1.2 Descubrimiento del ozono

En 1785, el físico holandés Martinus van Marum realizaba investigaciones con máquinas electrostáticas que generaban descargas eléctricas y detectó un olor característico del que no supo determinar la fuente. Sin embargo, es a Christian Friedrich Schönbein a quien se le atribuye oficialmente el descubrimiento del gas. En 1839, Schönbein repetía los experimentos de van Marum y determinaba que el olor que emanaba del polo positivo de la pila voltaica era debido a alguna sustancia del mismo grupo que el bromo o el cloro, pues tenía carga eléctrica negativa. Debido a su olor característico lo denominó ozono, de la palabra griega 'ozein', que significa oler [Schönbein, 1840].

El ozono se convirtió en esos años en un foco de interés para numerosos científicos, cuyo primer objetivo era probar su existencia y descubrir su función en la atmósfera. Más aun, al ser considerado como un eficaz desinfectante, la investigación sobre el gas se dirigía además a sus posibles usos en el control de la propagación de epidemias. Esto último fue poco después descartado al comprobar que el ozono es tóxico y dañino para los seres vivos.

### 1.1.3 Primeras observaciones atmosféricas de ozono en la superficie

En 1845, Schönbein desarrolló la primera técnica de medida de ozono, marcando un inicio en la investigación del gas. Intentaba demostrar que el ozono es un compuesto presente de manera permanente en el aire y teniendo en cuenta que entonces la proporción de mezcla de ozono en la superficie era de aproximadamente 10 ppbv, el simple hecho de lograr detectarla era ya un reto. El método de Schönbein consistía en exponer una banda de papel impregnada con yoduro potásico y almidón durante un tiempo al aire libre. El ozono oxida el yoduro a yodo, tornando el almidón de un color violeta que tendría más intensidad cuanto mayor fuera la concentración de ozono presente en el aire. Tras la exposición, se comparaba con una escala cromática estándar definida para el ozono para así determinar el contenido relativo de ozono en el aire.

A pesar de que este método depende de muchos otros factores como la humedad relativa, velocidad del viento, tiempo de exposición, o la acción de otros oxidantes o reductores atmosféricos, este método cualitativo fue adoptado en más de trescientos observatorios, aunque desafortunadamente solo algunas estaciones mantuvieron sus medidas más de unos pocos años.

En 1858, André Houzeau y Albert Levy mejoraron el procedimiento diseñado por Schönbein evitando que la oxidación se produjera por otros oxidantes diferentes al ozono. El método de Houzeau y Levy se convirtió en la primera fórmula para alcanzar resultados cuantitativos en las mediciones de este gas.

Las primeras series de ozono que existen pertenecen a estaciones del Imperio Austriaco. En 1852, en Viena se comienza a utilizar el método de Schönbein para medir ozono. Se inaugura entonces una serie que continúa hasta finales de 1920 y que será la más larga registrada con esta técnica. Entre los años 1853 y 1856 se registran datos procedentes de más de veinte estaciones austriacas.

Una década después, en 1865, se estableció en París una red de veinte observatorios de ozono en los que se utiliza el método de Schönbein. Las medidas se realizaron durante diez años. En el observatorio de Parc Montsouris, en París, Albert Levy registra medidas diarias de ozono casi sin interrupción desde el año 1876 hasta 1907 [Levy, 1907] utilizando el método cuantitativo desarrollado por él.

Entre las series de la época, cabe mencionar la de Moncalieri, en el norte de Italia, donde se utilizó el método de Schönbein entre los años 1868 y 1893.

A pesar de las limitaciones del método cualitativo de Schönbein, estos datos suministraban información sobre la evolución relativa del contenido de ozono en la superficie. Del análisis de las series registradas se obtuvieron ya entonces conclusiones que muestran aspectos del ozono superficial considerados hoy día ciertos. Se estableció la evolución estacional del ozono y la influencia de las condiciones meteorológicas y la altitud de la estación en el ozono. Incluso comienza a postularse que la concentración de ozono disminuye hacia el ecuador.

#### 1.1.4 Estudios actuales realizados con las series históricas de ozono

Como ya se ha mencionado previamente, muchos factores influyen en la intensidad del violeta que se reflejaba en las tiras de papel necesarias en el método ideado por Schönbein, con lo que la escala de color no se corresponde de manera lineal con la concentración de ozono. Además, no siempre se utilizaba la misma escala cromática para evaluar el contenido de ozono, haciendo muy difícil la comparación entre series [Bojkov et al., 1986].

Diversos estudios recientes se han centrado en determinar un modo de conversión de la escala de Schönbein a concentraciones de ozono y así comparar las medidas de entonces con datos actuales [Bojkov, 1986; Volz y Kley, 1988; Marengo et al., 1994; Pavelin et al., 1999]. De ellos, el método actualmente más aceptado para la conversión es el desarrollado por Pavelin et al. [1999], que consideran la influencia de la humedad y tiene un error estimado del 20 - 25 %.

La serie de treinta años de Montsouris es la que proporciona información más precisa de los niveles de ozono troposférico de todas las series registradas anteriores al siglo XX. Esto se debe a que en esta estación, además del método de Schönbein, se utilizó el método cuantitativo desarrollado por Levy, y durante un periodo de tiempo, se realizaron medidas simultáneas con ambos métodos.

Los estudios realizados a partir de las medidas registradas en Montsouris [Bojkov, 1986, 1988; Volz y Kley, 1988], concluyen que antes de la era industrial, los niveles de ozono eran entre 2 y 3 veces menores que los niveles obtenidos un siglo después, registrando un valor medio de 11 ppbv. Las medidas de ozono registradas durante la segunda mitad del siglo XIX proporcionan una idea de los valores de ozono de fondo. Estos datos son similares aunque ligeramente menores a los que se registran actualmente en estaciones remotas libres de contaminantes locales, debido al

incremento en el ozono troposférico experimentado en la época industrial.

La combinación de las medidas registradas en Montsouris junto con otras de la misma estación durante los años cuarenta, determinan el año 1940 como el inicio del incremento de ozono observado hoy día en el hemisferio norte (HN). Feister y Warmbt [1987] compararon la serie de Montsouris con registros obtenidos en estaciones remotas actuales y observaron que en aquella época la variación estacional del ozono era menor que en la actualidad y no detectan ninguna tendencia significativa.

Anfossi et al. [1991] analizaron las medidas registradas en Moncalieri en el último tercio del siglo XIX comparándolas con datos actuales. Los resultados de su estudio indican que los niveles de ozono en Europa han aumentado más del doble respecto a las registradas un siglo antes, no solo en superficie, sino también en aquellas estaciones de montañas pertenecientes a la troposfera libre.

En el hemisferio sur (HS) existen registros de ozono durante los últimos años del siglo XIX utilizando el método de Schönbein en la estación de Villa Colón en Montevideo, Uruguay entre los años 1883 y 1885 y en Córdoba, Argentina, entre 1882 y 1892. Estas series han sido estudiadas por Sandroni et al. [1992] concluyendo que en aquellos lugares los valores de ozono registrados eran comparables a los obtenidos en Moncalieri y Montsouris, y las medidas registradas son aproximadamente la mitad que las registradas actualmente en estaciones remotas de estas latitudes. Además indican que no existía la actual asimetría observada entre los niveles de ozono en superficie del HN y los del HS.

### **1.1.5 Medidas espectroscópicas y descubrimiento de la capa de ozono**

Durante las primeras décadas del siglo XX el interés por el estudio del ozono en superficie decae, quizás debido a que la calidad de las medidas no eran lo suficientemente buenas y difícilmente mostraban una evolución temporal o espacial en el ozono. Sin embargo, el interés se centra en el desarrollo de nuevas técnicas que permitan conocer el contenido total de ozono en la atmósfera. Se trata de técnicas ópticas, más precisas que los métodos químicos empleados para la obtención del ozono en superficie.

Las nuevas técnicas se basaban en las características del espectro de absorción del ozono. La primera técnica para la medida del ozono atmosférico fue propuesta por

Fabry y Buisson [1921], que utilizaron medidas de radiación ultravioleta para medir cuantitativamente la columna de ozono sobre la superficie terrestre. Estimaron que en condiciones normales de presión y temperatura, la columna de ozono tiene un espesor medio de 3 mm, con considerables variaciones diarias. Unos años después, Dobson [Dobson y Harrison, 1926] desarrolló un espectrofotómetro con un doble monocromador ultravioleta que aun hoy día se utiliza y es considerado instrumento de referencia. En la siguiente década se estableció una red de instrumentos Dobson que permitieron observar las variaciones latitudinales y la evolución temporal de la columna de ozono. Götz, Meetham y Dobson [1934], establecieron entonces la región de la capa de ozono entre 15 y 50 km de altura, con el máximo a 25 km.

Los avances en las técnicas de medidas espectroscópicas y el descubrimiento del ozono en la estratosfera hicieron que la investigación se centrara a partir de entonces en el ozono estratosférico.

#### **1.1.6 Métodos en la medida de ozono troposférico**

Los métodos ópticos también se aplicaron en algunas ocasiones para el estudio del ozono en superficie. Götz, en 1934, estimó la proporción de mezcla de ozono en el aire en superficie estudiando la absorción UV sobre una columna de aire utilizando una lámpara de mercurio. Probablemente fue esta la primera vez que se utilizó un método óptico en el estudio del ozono en troposfera [Götz y Penndorf, 1941]. Sin embargo, estos procedimientos eran demasiado costosos y complicados para la creación de redes de observación e incluso para ser utilizados en observaciones a largo plazo.

Durante los años treinta, se desarrollaron nuevas técnicas químicas más precisas y fiables que las que existían hasta entonces para la monitorización de ozono en superficie. Estos nuevos métodos estaban basados principalmente en la conversión del yoduro potásico en yodo en presencia de ozono [Cauer, 1935; Panneth y Edgar, 1938; Regener, 1938]. Sin embargo, las medidas realizadas eran esporádicas hasta la llegada del Año Geofísico Internacional (IGY) (1957-1958), cuando comenzaron a generalizarse. Desde entonces y hasta hoy, el número de estaciones en las que se realizan medidas en continuo de ozono en superficie ha aumentado considerablemente.

En los últimos años, los métodos de medida del ozono troposférico así como de otros gases atmosféricos han evolucionado notablemente. El desarrollo que se ha producido en los sensores electroópticos, basados en las propiedades de absorción y

emisión de luz del gas que se desea medir, unido a los avances de la electrónica en el procesado de las señales eléctricas generadas por estos sensores y a la automatización de procesos, permite una monitorización en continuo del ozono, así como otros gases atmosféricos.

El instrumento más común empleado es el fotómetro ultravioleta, cuya técnica de análisis está basada en la absorción de la radiación UV por el gas que queremos medir. Una descripción de este procedimiento se verá con detalle en el apartado 3.1. Es además muy recomendable el uso de una misma técnica de medida en distintas estaciones, pues de esta forma se reduce la incertidumbre en intercomparaciones de datos asociada a la distinta instrumentación empleada.

### 1.1.7 Evolución en la investigación del ozono troposférico

A finales de los años 30 se sabía que la mayor parte del ozono estaba contenido en la estratosfera. Sobre el ozono troposférico se suponía que la fuente era el transporte de ozono desde la estratosfera y que se destruía por deposición en la superficie terrestre. Se creía que el ozono se comportaba como un gas inerte, ajeno a cualquier reacción química en la troposfera. No es hasta mediados de los años 40 cuando se propone la idea de la producción fotoquímica *in situ* del ozono, y es a partir de entonces cuando comienzan los avances sobre el conocimiento de los procesos químicos que regulan la distribución de ozono.

Haagen-Smit [1952] expuso la base de la formación fotoquímica del ozono al analizar la contaminación del aire observada en algunos episodios ocurridos durante los años cuarenta en Los Ángeles, California. En los días soleados de verano, la polución del aire causaba irritación de ojos, falta de visibilidad y daños en las plantas. Haagen-Smit descartó la idea de que los daños en las plantas fueran producidos por el denominado *smog*<sup>1</sup> de Londres. Dedujo que el daño ocasionado a las plantas era causado por las altas concentraciones de ozono registradas en la superficie. Haagen-Smit descartó el origen estratosférico de estas altas concentraciones de ozono y concluyó que el ozono era producido fotoquímicamente por la radiación solar que alcanza la superficie en presencia de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ; se denomina así al conjunto NO

---

<sup>1</sup> Smog: término del inglés que proviene de la combinación de las palabras *smoke* y *fog* (humo y niebla). Conocido desde principios del siglo XX como la polución del aire debida a una combinación de humo y dióxido de azufre producido durante la combustión de carbón.

y  $\text{NO}_2$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COV). A lo largo de las siguientes décadas se asociará la producción fotoquímica del ozono únicamente a zonas muy contaminadas por industrias y tráfico en combinación con alta radiación solar, considerándolo como un fenómeno local.

Durante mucho tiempo predominó la teoría de que la fuente dominante de ozono era el transporte estratosfera-troposfera [Junge, 1962; Danielsen, 1968; Fabian y Pruchniewz, 1977]. Sin embargo, la distribución de ozono en superficie a nivel global no podía ser explicada únicamente por procesos de intrusión estratosférica. En los primeros años de la década de los setenta surge la teoría de que gran parte del ozono se origina en la troposfera a través de procesos de oxidación fotoquímicos del monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos catalizados por radicales  $\text{HO}_x$  (OH y  $\text{HO}_2$ ) y  $\text{NO}_x$  [Crutzen, 1973; Chameides y Walter 1973], de manera que la formación del ozono no se produce únicamente en zonas altamente contaminadas sino que es un fenómeno que ocurre en todas las regiones. Poco a poco, las teorías sobre la formación fotoquímica van cobrando importancia y se reconoce a esta como la fuente principal de ozono troposférico. La investigación en el ozono troposférico experimenta a partir de entonces un gran desarrollo, tratando de averiguar qué compuestos, principalmente derivados de actividades industriales, afectan a su formación y destrucción.

Durante la década de los ochenta, la observación de altas concentraciones de ozono realizadas en zonas remotas, relativamente lejos de los focos de contaminación, conduce a la aparición de nuevas teorías de transporte de ozono de medio y largo recorrido. Desde entonces, se han realizado múltiples estudios experimentales y estudios basados en modelos con el objetivo de determinar la contribución de la química y del transporte en la concentración de ozono. Actualmente, y gracias a modelos de química troposférica global tridimensionales los investigadores apoyan ampliamente la teoría de que la carga global de ozono en la troposfera es principalmente controlada por su producción fotoquímica y destrucción dentro de la troposfera.

## 1.2 EL OZONO EN TROPOSFERA

### 1.2.1 Composición química de la troposfera

La troposfera es la región de la atmósfera comprendida entre la superficie terrestre y la tropopausa, región de transición entre la troposfera y la estratosfera. La troposfera está caracterizada por un fuerte gradiente vertical negativo de la temperatura. La temperatura es máxima en superficie, y a partir de aquí desciende con la altura con un gradiente térmico vertical medio de 6.5 °C/km. Este resultado se debe a que la fuente de calor del aire de la troposfera proviene fundamentalmente del calor emitido por la superficie terrestre.

El hecho de que la principal fuente de energía provenga de la radiación emitida por la superficie terrestre, da lugar a importantes flujos convectivos de aire, verticales y horizontales, producidos por las diferencias de presión y temperatura, dando lugar a los fenómenos meteorológicos. Estos procesos dinámicos, junto con otros procesos químicos, son los responsables de la composición química de la troposfera. Sin embargo, en la alta troposfera, región próxima a la tropopausa, los procesos activos cercanos a la superficie terrestre, apenas tienen influencia y se trata por tanto de una región totalmente diferente, tanto química como dinámicamente.

Las especies químicas presentes en la troposfera terrestre, tanto aquellas que forman parte de esta de manera natural, como las procedentes desde la superficie por emisiones biogénicas o antropogénicas, una vez en la troposfera pueden sufrir varios procesos. Pueden transportarse a la estratosfera, eliminarse por deposición seca o húmeda en la superficie terrestre, o reaccionar con otras especies químicas allí presentes. El transporte desde la troposfera a la estratosfera es mucho más lento que la mezcla y procesos químicos dentro de la troposfera, por lo que aquellas especies emitidas desde la superficie cuyo tiempo de vida sea menor que un año, se eliminarán en la propia troposfera.

Aproximadamente, el 90% de la masa total atmosférica se encuentra en la troposfera, y la mayor parte de los gases traza menores residen en ella. La troposfera está constituida fundamentalmente por N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, especies traza como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, y otras especies traza en menor concentración como son el CO, SO<sub>2</sub>, NO,

NO<sub>2</sub> y ozono. Además, agua en estado sólido y líquido con importantes cantidades de gases traza disueltos en ella.

En la capa más baja de la troposfera, denominada la capa límite<sup>2</sup> atmosférica, se encuentran además aquellos gases y partículas procedentes de emisiones biogénicas o antropogénicas en concentraciones localmente altas. Entre ellos están el SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COVs, CO, CO<sub>2</sub>, y los aerosoles. La composición de esta parte de la troposfera varía por tanto en función de los compuestos emitidos por la actividad humana y/o los emitidos por fuentes naturales. En general, las fuentes procedentes de emisiones antropogénicas, están focalizadas en las áreas industrializadas y urbanas del HN, mientras que las emisiones naturales están homogéneamente distribuidas por todo el planeta. Sin embargo, existe en estas últimas también cierta asimetría debido al hecho de que la superficie de tierra en el HN es dos veces mayor que en el HS.

Como se mencionó anteriormente, la composición química de la troposfera está en parte regulada por procesos químicos. Son muchos y complejos los procesos que tienen lugar en la troposfera y en ellos están implicados un gran número de especies. Esta región es un medio oxidante por lo que la química se basa fundamentalmente en procesos de oxidación. Las principales especies oxidantes son el radical hidróxilo (OH), el radical nitrato (NO<sub>3</sub>) y el ozono. El OH, de origen fotoquímico, domina la química de la troposfera durante el día. El OH es un radical muy reactivo que oxida y convierte a un gran número de gases traza constituyentes de la troposfera, principalmente al CO y al metano (CH<sub>4</sub>), en una proporción del 70% y 30% en atmósferas no contaminadas. El NO<sub>3</sub>, domina la química durante la noche, ya que fotoliza muy rápidamente y solo sobrevive durante la noche. A pesar de que el NO<sub>3</sub> es menos reactivo que el OH, su concentración es mucho mayor, por lo que es de gran importancia en los procesos químicos de la troposfera para las transformaciones químicas atmosféricas.

El ozono es un componente natural de la troposfera y se encuentra generalmente en bajas concentraciones. A continuación se explican los principales procesos físicos y químicos que regulan el ozono troposférico.

---

<sup>2</sup> La capa límite es la región de la troposfera que está directamente influida por la presencia de la superficie terrestre y responde al forzamiento de la superficie en una escala de tiempo de una hora o menos [Stull, 1988].

## 1.2.2 Procesos que regulan el ozono en la troposfera

Existen cuatro procesos principales que regulan el ozono en la troposfera: la producción de ozono a través de procesos químicos; la intrusión del ozono vía intercambio estratosfera-troposfera (STE); la destrucción química del ozono en el aire y la destrucción de ozono por deposición en la superficie terrestre. La combinación de estos cuatro procesos da lugar al contenido total de ozono en la troposfera y a su distribución. Un esquema de estos procesos puede verse en la figura 1.1.

### 1.2.2.1 Procesos químicos de producción y destrucción de ozono

#### Principales precursores de ozono

El ozono es considerado un contaminante atmosférico secundario, ya que no es emitido directamente a la atmósfera, sino que es el resultado de la oxidación del CO, los COVs y CH<sub>4</sub>, en presencia de NO<sub>x</sub>. Su incremento en los últimos años es pues el resultado del aumento de la contaminación de estos gases (este tema será tratado en detalle en el apartado 1.2.6).

Entre los principales precursores de ozono están los NO<sub>x</sub>. Estos tienen un origen principalmente antropogénico y son emitidos a la atmósfera a través de procesos de combustión a temperatura elevada como resultado de la combinación de oxígeno y los átomos de nitrógeno presentes en el combustible. La quema de biomasa en los trópicos es otro de los principales procesos de emisión de NO<sub>x</sub> a la atmósfera. Las fuentes naturales NO<sub>x</sub> proceden de la tierra y/o vegetación, de descargas eléctricas, de la oxidación del amoníaco atmosférico, o pueden tener un origen estratosférico. El principal contaminante directamente emitido es óxido nítrico (NO), junto con una pequeña proporción de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Las emisiones antropogénicas de NO<sub>2</sub> están aumentando con el incremento de la demanda de energía y del transporte. En ambientes rurales, lejos de fuentes de NO, la mayoría de los NO<sub>x</sub> presentes están en forma de NO<sub>2</sub>.

Otro gran grupo de precursores son los COVs que engloban los hidrocarburos (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) y otros químicos orgánicos. Sus fuentes de emisión son varias, tales como la combustión de combustibles fósiles y actividades industriales. También existen fuentes de origen natural procedentes de la vegetación o de incendios. La importancia de los COVs como precursores del ozono depende principalmente de su estructura química y

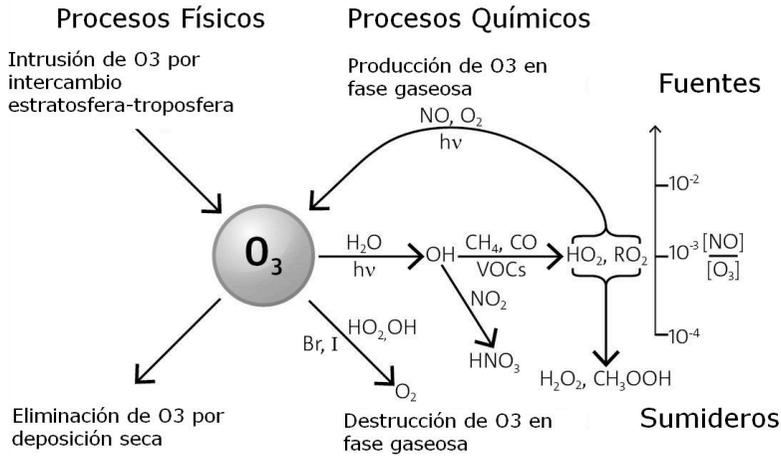


Figura 1.1. Esquema de los procesos físicos y químicos que controlan el ozono troposférico. En la parte superior se muestran las fuentes de ozono y en la parte inferior los sumideros. Se muestran los principales sumideros de los radicales de vida corta producidos por el ozono troposférico (figura adaptada del GAW report No. 209).

de su tiempo de vida. Los COVs de vida corta interaccionan con los  $NO_x$  para producir altos niveles de ozono en ambientes contaminados, como se verá más adelante en este capítulo. El  $CH_4$  es el hidrocarburo más sencillo con el tiempo de vida más largo, y es una fuente importante del ozono troposférico de fondo. Las principales fuentes antropogénicas de  $CH_4$  son la producción de gas natural y su uso, las minas de carbón y los campos de arroz. En la naturaleza se produce como producto final de la descomposición anaeróbica de las plantas.

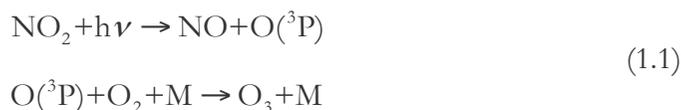
El CO es también un importante precursor de ozono. Se forma como resultado de la combustión incompleta del carbón en combustible. Sus mayores fuentes antropogénicas son las emisiones de los motores de los coches, procesos industriales y quema de biomasa.

### Química del ozono en troposfera

La formación de ozono en la troposfera se produce en presencia de los  $NO_x$  y bajo la acción de la radiación solar. Este proceso es la mayor fuente de ozono troposférico de origen antropogénico.

El  $NO_2$  presente en la atmósfera, se disocia en presencia de radiación solar de  $\lambda < 420$  nm, para formar oxígeno atómico en estado fundamental y NO, para

finalmente, tras la colisión con una tercera molécula inerte M, dar lugar a la formación de ozono. La molécula M es N<sub>2</sub> en la mayoría de los casos, pudiendo ser también O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>. El ciclo fotoquímico es el siguiente:



Una vez formado el ozono, reacciona con el NO para regenerar de nuevo NO<sub>2</sub>:



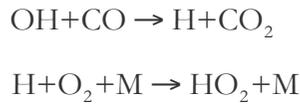
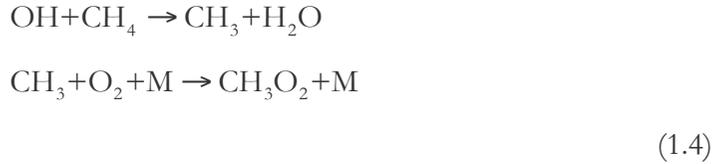
El equilibrio de estas dos reacciones de formación y destrucción de ozono, en una atmósfera donde no existen otras fuentes de producción de ozono adicional, se establece en muy pocos minutos. Este equilibrio se conoce como estado fotoestacionario [Seinfeld, 1989]. En una atmósfera no contaminada, el ozono se forma por reacción con el NO de origen natural, estableciendo un valor base de ozono troposférico. En el caso de que se encuentren presentes otras sustancias que permitan convertir NO en NO<sub>2</sub> sin consumo de ozono, se producirá un aumento de NO<sub>2</sub> y en consecuencia un aumento de ozono.

Por otra parte, el ozono es a su vez precursor de radicales oxidantes, como pueden ser el radical OH o el NO<sub>3</sub>, por lo que es considerado uno de los agentes más influyentes en la capacidad oxidante de la troposfera. Estas reacciones se producen mediante la fotólisis de ozono con la radiación solar de  $\lambda < 320$  nm, dando lugar a átomos de oxígeno excitado, O(<sup>1</sup>D) y oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) que, en presencia del vapor de agua, reaccionan para formar radicales hidróxilo. La fracción de átomos O(<sup>1</sup>D) que forman OH depende de la concentración de vapor de agua.



El radical OH es uno de los agentes oxidantes más importantes de la troposfera, iniciando los procesos de oxidación de una gran variedad de compuestos como son el CO, SO<sub>2</sub>, los COVs, etc y también en la química del ozono. El radical OH reacciona

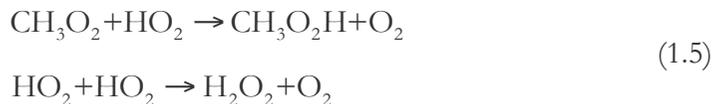
con compuestos como el CH<sub>4</sub> o el CO dando lugar a la formación de los radicales peróxilos CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (RO<sub>2</sub>; R es un grupo orgánico) y HO<sub>2</sub>:



Este es el inicio de un ciclo de reacciones que llevarán a un incremento o a una eliminación neta de ozono, y la concentración presente de NO<sub>x</sub> es el principal factor que lo determina.

El comportamiento de los NO<sub>x</sub> sobre el ozono es muy dependiente de su concentración. En concentraciones muy bajas destruye el ozono, pero en concentraciones altas lo crea. A continuación se describen tres posibles situaciones que se pueden dar en función del NO<sub>x</sub> presente en la atmósfera. El Régimen A describe la situación que se daría en zonas de bajos valores de NO<sub>x</sub>, el Régimen B describe la situación en regiones con concentración media de NO<sub>x</sub>, y el Régimen C se da cuando la concentración de NO<sub>x</sub> se incrementa. La figura 1.2 muestra la dependencia de la producción de ozono con la concentración de NO<sub>x</sub> para los tres escenarios que a continuación se describen.

**Régimen A.** Es el caso de las regiones remotas no contaminadas de la atmósfera ([NO<sub>x</sub>] < 20 pptv). Los radicales HO<sub>2</sub> formados en la reacción (1.4) se eliminan reaccionando entre ellos formando peróxido de hidrógeno orgánico (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H) o peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La formación de peróxidos es el final de la cadena de reacciones.

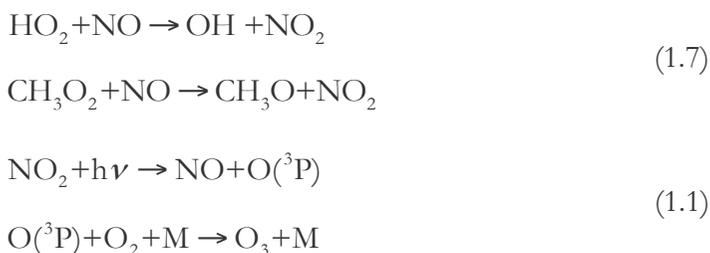


Este régimen conlleva además un proceso destrucción de ozono como se observa en la figura 1.2, ya que el proceso fue iniciado con la fotólisis de ozono. Además, los

radicales HO<sub>2</sub> pueden reaccionar con el ozono, así como el OH formado, llevando a una mayor destrucción de ozono:



**Régimen B:** Este escenario se caracteriza por valores altos de concentración de NO<sub>x</sub> con respecto a las concentraciones de COVs, y es característico de las zonas rurales de los países industrializados. Las reacciones de formación de peróxidos (1.5) con la consiguiente ruptura del ciclo de formación de ozono, compiten con reacciones de los radicales peróxidos con el NO, generando NO<sub>2</sub> sin consumo de ozono y, seguido del ciclo (1.1), producen ozono:



El OH formado puede generar más radicales peróxidos vía las reacciones (1.4). El radical metóxido (CH<sub>3</sub>O), reacciona rápidamente con el oxígeno para formar el formaldehído (HCHO) y HO<sub>2</sub>.



En este escenario, la producción de ozono aumenta con el incremento en la concentración de NO<sub>x</sub>, existiendo una relación prácticamente lineal entre ambas concentraciones. Las reacciones de formación de NO<sub>2</sub> (1.7) compiten con las reacciones (1.5) de formación de peróxidos, que son las que harán que el ciclo se rompa. Este régimen se conoce como “régimen de producción de ozono limitado por los NO<sub>x</sub>”, ya que la reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> lleva asociado una disminución de la concentración de ozono.

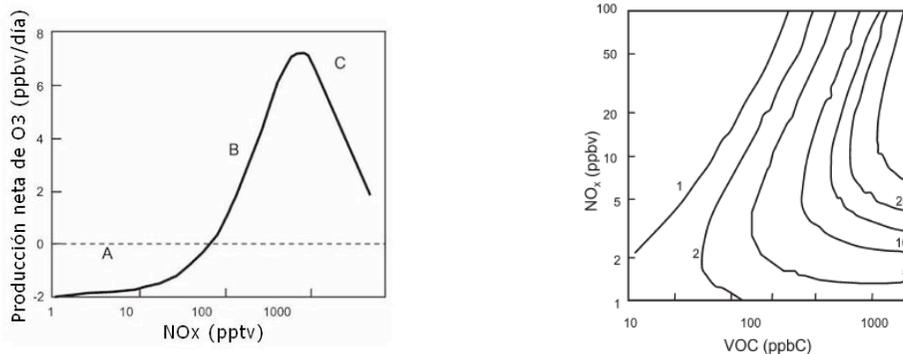


Figura 1.2. Izquierda: representación esquemática de la dependencia de la producción o destrucción neta de ozono con la concentración de NO<sub>x</sub>. Se indican los tres regímenes de producción (A, B y C). Derecha: isolíneas de la producción de O<sub>3</sub> (ppbv/h) en función de las concentraciones de NO<sub>x</sub> y VOC. Figuras adaptadas de Monks, 2004, calculadas con un modelo numérico.

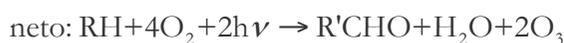
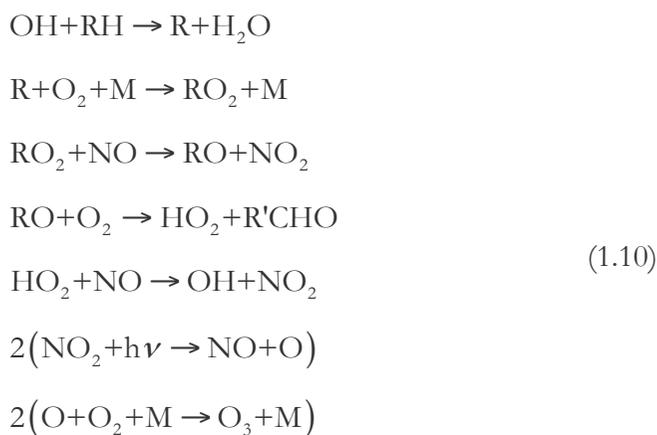
**Régimen C.** Se produce cuando la concentración de NO<sub>x</sub> es muy elevada, y es por tanto un escenario característico de zonas muy próximas a los focos de contaminación.

La formación de ozono tiene su máximo a una determinada concentración de NO<sub>x</sub>. A partir de este punto, a medida que el NO<sub>x</sub> aumenta, se sigue generando ozono, pero si la concentración de NO<sub>2</sub> es muy elevada, el radical OH puede reaccionar con el NO<sub>2</sub> para formar ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Esto constituye un efectivo mecanismo de pérdida de OH y NO<sub>x</sub>, por lo tanto se frena la producción de ozono.



En esta situación, el aumento en la concentración de NO<sub>x</sub> da lugar a la destrucción de ozono como puede observarse en la figura 1.2.

Sin embargo, la situación se complica por la presencia de altas concentraciones de CO, CH<sub>4</sub> o nuevos COVs emitidos en la zona. Por ejemplo, suponemos que el compuesto orgánico es un hidrocarburo RH, donde R puede ser CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc. El mecanismo es el siguiente:



Se dice entonces que en el Régimen C, las concentraciones de ozono están condicionadas por las concentraciones de los COVs, o lo que es lo mismo, es el “régimen de producción de ozono limitado por los COVs”. Un aumento de las emisiones de COVs produce un aumento en la producción de ozono. Esto puede observarse en el diagrama de isolíneas de producción de ozono en la figura 1.2. El gráfico muestra como la producción de ozono no es un proceso lineal con respecto a las concentraciones de NO<sub>x</sub> y de COVs.

En el balance entre estos dos ciclos de reacciones, (1.9) y (1.10) se encuentra el problema actual de las políticas de calidad del aire con respecto al ozono. Las reducciones de las emisiones de COVs solo son efectivas en el régimen limitado por los COVs (con altas concentraciones de NO<sub>x</sub>). Sin embargo, en este escenario, una reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> conllevaría un aumento del ozono. Por otro lado, las reducciones en la emisión de NO<sub>x</sub> solo serán efectivas en el régimen B, donde la producción de ozono está controlada por los NO<sub>x</sub>. El problema se resolvería en todo caso, controlando ambas emisiones, NO<sub>x</sub> y COVs.

Existen además muchas otras reacciones que regulan las concentraciones de los radicales OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>, y de manera indirecta la producción y pérdida de ozono. Por ejemplo, en la alta troposfera, la destrucción fotolítica de acetona representa una importante fuente de OH. El ozono también reacciona con hidrocarburos insaturados (especies biogénicas), observándose un incremento en la concentración del ozono en las regiones forestales tropicales durante la noche. Estas reacciones químicas son la base

de la producción de ozono durante el *smog* fotoquímico urbano o durante la quema de biomasa.

Por otro lado, en las regiones polares y en la capa límite marina (MBL), el ozono reacciona con los halógenos dando lugar a la destrucción de ozono fotoquímica [Simpson et al., 2007]. Este proceso de destrucción catalítica de ozono por los halógenos se verá con detalle en el apartado 1.3.4.2.

### 1.2.2.2 Procesos de intercambio estratosfera-troposfera

La mayor parte del ozono atmosférico se encuentra en la estratosfera y ha sido creado por acción de la radiación ultravioleta. En la troposfera las fuentes de ozono son la producción fotoquímica *in situ* y el transporte de ozono desde la estratosfera. Este último mecanismo se produce en los procesos STE y contribuye de manera significativa a la carga global, a las tendencias y a la variabilidad del ozono troposférico [Hess y Zbinden, 2013]. Los procesos STE modifican la composición química de la alta troposfera alterando la capacidad oxidante de esta [Kentarchos y Roelofs, 2003] y afectando al calentamiento global, ya que el ozono es un potente gas de efecto invernadero [IPCC, 2007]. En ocasiones, la intensidad de los eventos de intercambio pueden alterar la concentración de ozono en superficie [Wild, 2007].

La circulación a gran escala temporal en la estratosfera [Brewer, 1949], conocida como la circulación Brewer-Dobson o circulación residual, consiste básicamente en una corriente ascendente en los trópicos, un movimiento cuasi-horizontal desde la estratosfera tropical hacia los polos, y una subsidencia desde la estratosfera extratropical hacia la troposfera. Así pues, la circulación residual de la atmósfera media transporta ozono desde sus fuentes de producción en la media y alta estratosfera de latitudes bajas, hacia latitudes altas dando lugar a elevadas concentraciones de ozono total en las regiones polares. Este modelo muestra claramente la importancia de los procesos de circulación a gran escala en la distribución de especies químicas de larga vida en la atmósfera. Esta circulación es bastante lenta, con una escala de tiempo de unos cinco años.

Para comprender mejor los procesos dinámicos que se producen en la atmósfera, Holton en 1995 [Holton et al., 1995] propone un refinamiento al esquema de Brewer-Dobson con una subdivisión de la troposfera y la estratosfera en tres partes denominadas: *overworld*, *middleworld* y *underworld*.

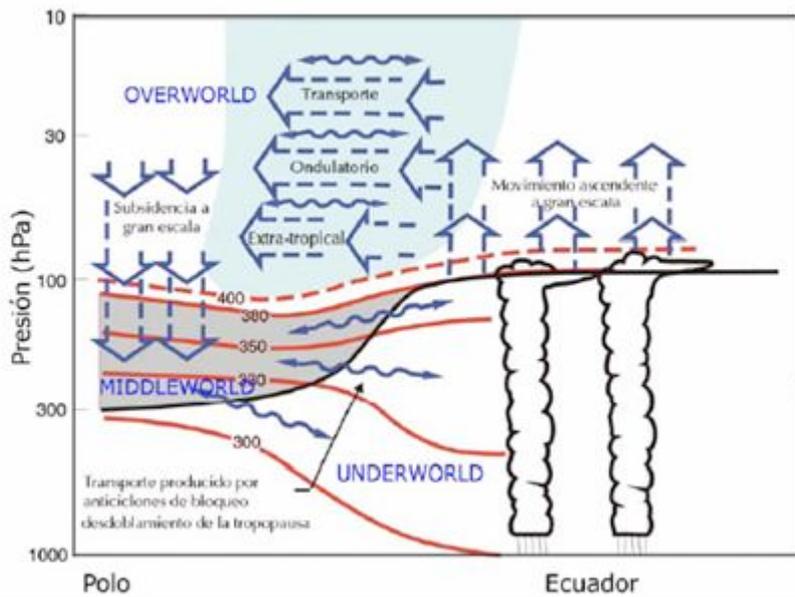


Figura 1.3. Estructura dinámica de los procesos de STE. El transporte a través de las superficies isentrópicas se indica con flechas azules de doble punta. Las flechas anchas azules indican el sentido de la circulación a escala global. Figura adaptada de Holton, 1995.

La *underworld* corresponde a la región conocida tradicionalmente como troposfera. La *middleworld* comprende la parte más baja de la estratosfera, es decir, la región entre la tropopausa y la superficie isentrópica<sup>3</sup> de 380 K (altura media de la tropopausa tropical). La *overworld* corresponde a la parte estratosférica por encima de la superficie de 380 K. De acuerdo con la teoría de Holton, el intercambio de aire entre la troposfera y la estratosfera puede tener lugar por dos mecanismos:

### Mecanismo 1. Entrada directa del ‘underworld’ al ‘overworld’.

Este proceso tiene lugar principalmente en la zona de convergencia intertropical, donde el aire cálido y húmedo da lugar a la formación de grandes cumulonimbos. Estas nubes inyectan aire desde la troposfera a la tropopausa. Se trata de un proceso convectivo violento que involucra una enorme cantidad de calor latente, por lo que el

<sup>3</sup> Superficie isentrópica: Superficie de temperatura potencial constante. Se define la temperatura potencial de una masa de aire como la temperatura que esta adquiriría si se expande o comprime adiabáticamente desde su presión inicial hasta una presión de referencia (generalmente 1000 hPa), por tanto, la temperatura potencial es una variable conservativa en todo proceso adiabático atmosférico.

transporte tiene lugar en escalas de tiempo de horas o días. Posteriormente, desde la tropopausa se produce un transporte lento e irreversible hacia la baja estratosfera. Este proceso, que se produce en una escala temporal del orden de 10 días, constituye el principal mecanismo de entrada irreversible de aire troposférico en la estratosfera.

## **Mecanismo 2. Transporte reversible del ‘underworld’ al ‘middleworld’**

En este caso el transporte entre las dos regiones puede ocurrir en los dos sentidos, es decir, se trata de un proceso reversible en escalas de tiempo de días.

El transporte de masas de aire desde la estratosfera hacia la troposfera se produce por diversos mecanismos: plegamientos de la tropopausa en regiones próximas a las corrientes en chorro, desarrollo de centros de bajas presiones aisladas en los niveles altos, sistemas convectivos, y en los procesos de rotura de ondas de gravedad [Stohl et al., 2003].

De ellos los más importantes por su mayor contribución al aporte de ozono son los plegamientos de la tropopausa y las bajas aisladas. Ambos procesos suelen estar relacionados, formándose plegamientos de la tropopausa durante el desarrollo de una baja aislada. Con frecuencia estas masas de aire ricas en ozono alcanzan la baja troposfera tras el paso de frentes fríos, típicamente asociados con situaciones de viento intenso y bajas temperaturas [Davies y Schuepbach, 1994]. La duración de estos eventos oscila entre horas y algunos días. Actualmente, existe un gran interés en evaluar cuando y con qué frecuencia estos eventos alcanzan la superficie alterando de esta forma la concentración de ozono superficial [Lefohn et al., 2011; Kuang et al., 2012; Lin et al., 2012]. El mayor impacto de estas intrusiones en el contenido de ozono en la baja troposfera se produce cuando los ciclones tienen mayor intensidad y la concentración de ozono en la estratosfera es mayor.

En cuanto a la distribución geográfica de los STE, se ha observado una fuerte asimetría interhemisférica. Este hecho se debe a que el forzamiento ondulatorio por ondas de Rossby<sup>4</sup> en el HS es mucho menor que en el HN, aportando menor contenido de ozono a la baja estratosfera en el HS. Holton et al. [1995] han estimado que la relación entre el flujo de aire descendiente en el HN y en el HS es de aproximadamente

---

<sup>4</sup> Las ondas de Rossby u ondas planetarias, son perturbaciones ondulatorias a gran escala que se generan en la troposfera por perturbaciones del flujo zonal debido a la orografía del terreno, o por el contraste térmico entre la tierra y el mar. Posteriormente se propagan hacia la estratosfera.

de un factor 2. Además, en ocasiones el transporte desde la estratosfera contiene aire pobre en ozono debido al agujero de ozono.

Existe también un ciclo estacional en la ocurrencia de los eventos STE alcanzando la máxima transferencia de ozono en primavera y en latitudes medias del HN [Hsu et al., 2005; Olsen et al., 2004].

El proceso inverso, transferencia de ozono desde la troposfera hacia la estratosfera se trata de un mecanismo poco eficaz que ocurre principalmente en las regiones tropicales, aunque también puede ocurrir en otras latitudes.

### 1.2.2.3 Procesos físicos de eliminación de ozono

La destrucción de ozono en la superficie juega también un papel importante en el balance global de ozono troposférico. El ozono es un gas muy reactivo que fácilmente se deposita sobre la mayoría de superficies, incluyendo la tierra, la vegetación u otros materiales. La deposición del ozono sobre la tierra o la superficie marina se denomina “deposición seca”, y es el principal proceso de eliminación del ozono de la capa límite, limitando su tiempo de vida y el máximo nivel de concentración a nivel del suelo.

El índice de deposición o velocidad de deposición expresa la habilidad de una superficie para eliminar un gas de la atmósfera. Se expresa comúnmente en unidades de velocidad (cm/s) y es independiente de la concentración del gas.

Las medidas del índice de deposición seca en superficie de un gas se realizan comúnmente mediante el método llamado *eddy correlation* o técnica de covarianza<sup>5</sup>. Medidas realizadas con este método obtienen velocidades de deposición medias para el ozono de entre 0.0 y 0.2 cm/s en nieve, 0.06 cm/s sobre el océano, 0.47 cm/s en hierba y 2.0 cm/s sobre bosques [Lenschow et al., 1982]. Estos resultados indican que los procesos de deposición varían significativamente en función del tipo de superficie, siendo los valores de velocidad de deposición sobre la nieve relativamente pequeñas comparadas con otras superficies.

---

<sup>5</sup> La técnica consiste en medir los movimientos turbulentos de aire que se producen cerca de la superficie y calcular el intercambio neto del gas del que se desea medir el índice, ozono en este caso, entre la superficie y su atmósfera vecina. Para ello se emplea un sensor de ozono de respuesta rápida, suficientemente sensible para detectar las pequeñas fluctuaciones del gas.

### **Deposición seca en tierra**

El proceso de deposición seca en tierra ocurre como resultado de una serie de reacciones con la tierra o la superficie externa de la vegetación, o por la absorción de los estomas de las plantas. La velocidad de deposición depende de un gran número de factores como son la velocidad del viento y turbulencia, la presencia de agua o vegetación en la superficie. Para el caso de absorción por la hoja de la planta, depende de la apertura o cierre de los estomas de la planta, que son controlados por la planta en respuesta a la luz del Sol, la humedad, la temperatura, la humedad de la tierra y la concentración de CO<sub>2</sub>. En época de sequía, la planta cierra sus estomas para protegerse de la deshidratación reduciendo la absorción de ozono, y por consiguiente, se reduce la deposición seca, pudiendo dar lugar a un aumento de la concentración de ozono.

### **Deposición seca en océanos**

El ozono es un gas poco soluble en agua por lo que su índice de deposición seca en agua es de un orden de magnitud menos con respecto a la deposición seca sobre tierra. Teniendo en cuenta que la masa oceánica ocupa aproximadamente un 70% de la superficie de la Tierra, la deposición sobre los océanos es sin embargo un factor importante a tener en cuenta en la concentración global de ozono.

El cálculo de la tasa de deposición seca en océanos es difícil de cuantificar debido a los múltiples factores que influyen. El viento, al provocar turbulencia en la superficie del agua, controla el índice de deposición de ozono, aunque todavía es incierto el papel que juegan las burbujas que se forman en la superficie, en caso de vientos fuertes. Otra incertidumbre en el cálculo es la reactividad del ozono con componentes de la superficie del agua, pudiendo incrementar la absorción del ozono por la superficie del agua en un factor de 20.

### **Deposición seca en superficies nevadas**

En los últimos años se han realizado nuevos estudios acerca de la influencia de la nieve en la atmósfera adyacente y en la interacción entre la cobertura de nieve y el ozono. Lo que comúnmente se denomina deposición de ozono en superficie sobre nieve se refiere en este caso al flujo neto obtenido del balance entre el flujo ascendente y descendente sobre la superficie de nieve. Es decir, al balance entre la deposición de ozono sobre la nieve o en el sustrato permeable debajo de la nieve, y el ozono formado

a través de una serie de reacciones químicas en el aire intersticial (aire existente entre la nieve granular o *firn*<sup>6</sup>). Existe evidencia científica de que los flujos de ozono sobre la nieve son bidireccionales y dependen de las propiedades de esta y de las condiciones ambientales [Grannas et al., 2007]. Generalmente se acepta que el ozono se destruye en la nieve y que la velocidad de deposición aumenta con la edad de la nieve. Sin embargo, estudios realizados en estaciones como Polo Sur (Antártida) y Summit (Groenlandia) han documentado registros de flujos de ozono positivos que no han sido observados en ningún otro escenario. Probablemente, la producción fotoquímica de ozono sobre la superficie de nieve (apartado 1.3.3) sea la causante de los flujos ascendentes medidos.

En todo caso, la deposición del ozono sobre la superficie de nieve es un sumidero importante a tener en cuenta en las regiones polares en ausencia de fotoquímica, durante los meses de invierno.

### **1.2.3 Factores que influyen en la concentración de ozono superficial**

Además de los procesos anteriormente mencionados, la concentración de ozono está influenciada por otros factores pudiendo ser, entre otros: el transporte de ozono y precursores, ya sea regional o a escala global desde otros focos de emisión a la zona, las condiciones meteorológicas del lugar, cubierta vegetal y la topografía. La elevación también afecta a las concentraciones de ozono, registrándose concentraciones más elevadas de ozono en aquellas estaciones situadas en la troposfera libre.

#### **1.2.3.1 Transporte regional y global**

El ozono es un contaminante de fondo con un tiempo de vida medio en la troposfera libre de días a semanas. Este hecho posibilita que pueda ser transportado a considerable distancia afectando así a la calidad del aire de otras zonas y depositando los contaminantes en zonas, relativamente próximas a las zonas de emisión [Millet et al., 2006] o incluso en otros países [Owen et al., 2006; Wolfe et al., 2007]. El transporte de ozono y sus precursores, ya sea a escala regional o global, es un factor importante que

---

<sup>6</sup> La nieve reciente tiene alrededor del 80% de espacio poroso lleno de aire y un 20 % de sólido, pero se compacta cuando se acumula, se derrite parcialmente y se vuelve a congelar, convirtiéndose en un tipo de nieve granular o *firn*. El espacio de aire existente entre los granos de nieve se denomina aire intersticial.

contribuye de manera significativa al incremento de las concentraciones en las estaciones de fondo [Derwent et al., 2004].

Además del ozono, otros contaminantes primarios y secundarios son transportados por las corrientes de aire y regiones en las cuales no se generan emisiones de precursores están sujetas a episodios regulares de niveles altos de ozono en superficie. De esta forma el ozono pasa de ser un problema local, a uno regional. Incluso, existen estudios sobre la influencia en otras regiones del transporte intercontinental de ozono y sus precursores. Durante los últimos años, la investigación se ha centrado en el transporte de largo recorrido en latitudes medias y polares del HN, puesto que es en el HN donde se encuentran las mayores fuentes de emisiones antropogénicas [Keating y Zuber, 2007].

Además del transporte horizontal existe también un transporte vertical, que se produce a través de la inyección vertical de aire troposférico desde la capa límite hacia la troposfera libre, como se ha explicado en el apartado 1.2.2.2. Este mecanismo es muy eficiente e intenso en el este asiático [Stohl et al., 2002; Wild y Akimoto, 2001]. El este de Asia es considerado como el mayor exportador de ozono y precursores afectando de manera significativa a la carga de ozono troposférico y contaminantes de otras regiones.

### 1.2.3.2 Condiciones meteorológicas

Las condiciones meteorológicas afectan a los procesos de producción y destrucción de ozono *in situ*, estas incluyen la temperatura, la radiación solar, velocidad y dirección del viento y la cobertura nubosa. Las características de la capa límite y la existencia de una capa de inversión térmica, también modulan la producción o concentración de ozono.

La temperatura influye tanto en los procesos de producción de ozono como en los de deposición. El ozono se genera mediante la fotólisis de un gran número de especies, y las velocidades de reacción aumentan con la temperatura. La producción de ozono alcanza su máximo cuando el tiempo es soleado con escasa o nula cobertura nubosa y temperaturas altas. Por otro lado, la deposición seca en superficie está relacionada con la temperatura, como se ha mencionado en el apartado 1.2.2.3. En condiciones de alta temperatura, la producción de ozono es máxima, además, la tierra seca y el déficit de agua conduce a que los estomas de las plantas se cierren. Como consecuencia, la deposición es menor, lo que contribuye a aumentar los niveles de ozono. En los días

fríos, la deposición seca en superficie excede la formación de ozono, y en consecuencia, los valores de ozono son menores.

La velocidad del viento es también un factor importante ya que los vientos con velocidades elevadas causan una dispersión rápida del ozono y los precursores que lo producen. Los vientos débiles favorecen la acumulación de estos, que por reacciones químicas producen ozono. La dirección del viento puede favorecer la llegada de contaminantes primarios u ozono desde otros focos de emisión.

Para la formación química de ozono es necesaria radiación solar, siendo este un factor importante para su producción. En situación de cobertura nubosa, la formación de ozono es insignificante.

El último factor a destacar es la capa límite. La mayor parte de los contaminantes primarios se emiten directamente a la capa límite, y el ozono es producido fotoquímicamente en ella. Es por esto por lo que sus características y ciclo diario juegan un papel importante en la determinación del transporte, almacenaje y dispersión de los contaminantes atmosféricos que allí se encuentran. Una capa límite convectiva favorece las reacciones fotoquímicas de producción de ozono mientras que si la capa límite es estable y estratificada, se favorece los procesos de deposición seca en superficie.

Por otra parte, la inversión térmica impide el intercambio vertical de aire por mezcla convectiva, y por lo tanto, no se produce dispersión de componentes atmosféricos hacia la troposfera libre. Este hecho da lugar a la acumulación de precursores y ozono en la capa límite.

### **1.2.3.3 La altitud**

La concentración de ozono normalmente aumenta con la altura. Este incremento está asociado a una mayor intensidad de radiación, que favorece las reacciones fotoquímicas de formación y a un mayor intercambio de gases con las capas altas de la troposfera.

#### 1.2.4 Carga global de ozono en troposfera

El balance entre las fuentes de producción de ozono y sumideros descritos anteriormente determina la concentración del ozono en la troposfera, sin embargo, el alcance de estas fuentes y sumideros aun no está cuantificado de manera fiable.

El tiempo de vida del ozono en troposfera varía de días a semanas, similar a las escalas dinámicas de tiempo para el transporte y la mezcla, por lo que estos factores que controlan el ozono no pueden separarse fácilmente. El efecto neto de los procesos químicos depende del balance entre la producción y la destrucción dominante en distintas regiones de la troposfera. El equilibrio entre producción y destrucción química y los flujos dinámicos son los elementos claves del balance del ozono troposférico. En ocasiones, una estimación insuficiente de alguno de estos procesos puede estar enmascarada por el reajuste de otro, de forma que la concentración del ozono no se vea afectada. Es de gran importancia tener un conocimiento cuantitativo de los procesos que controlan la producción, distribución y destrucción de ozono en la atmósfera, para poder entender la respuesta del ozono por los cambios de gases precursores antropogénicos o al cambio climático.

Las observaciones permiten conocer la concentración de ozono en la troposfera, pero no son suficientes para estimar la contribución de los diferentes procesos que la controlan. En la actualidad, los modelos químicos de transporte tridimensionales, con diferentes niveles de sofisticación en la química del ozono, se han convertido en la principal herramienta de investigación de los mecanismos que controlan el ozono y la cuantificación de sus fuentes y sumideros. Estos son bastante consistentes en la reproducción de la estacionalidad y distribución del ozono troposférico y sus resultados están ampliamente validados con datos de superficie, ozonosondeos, satélites, etc [Logan, 1999; Tilmes et al., 2012; Ziemke et al., 2011]. Sin embargo, existen discrepancias entre los modelos sobre la contribución de los diferentes procesos que lo controlan, siendo necesaria una mejora sobre el conocimiento de alguno de los factores que influyen. Uno de los principales inconvenientes es que están enfocados a problemas a escala global, como el clima debido a la quema de combustibles fósiles o el impacto del transporte intercontinental. Sin embargo, muchos de los procesos químicos y dinámicos que controlan el ozono en troposfera ocurren a escalas temporales y espaciales mucho menores de lo que podrían resolverse con estos modelos, como por ejemplo es el caso de los ODEs, objeto de estudio en esta memoria. Algunos de estos procesos son parametrizados, lo que incluye en los modelos una incertidumbre

adicional. Las diferencias en la definición de la tropopausa así como su variación interanual conduce también a diferencias entre modelos de hasta un 10% [Wild, 2007]. La tabla 1.1 muestra la estimación de la contribución de los principales mecanismos responsables del contenido de ozono troposférico obtenido a partir de los resultados de una intercomparación de simulaciones realizadas con modelos químicos y de transporte recientes, empleando condiciones del año 2000.

Contenido de ozono troposférico	
Contenido medio global	$337 \pm 23$ Tg/yr
Intrusión Estratosférica	$477 \pm 96$ Tg/yr
Producción neta química	$618 \pm 275$ Tg/yr
Deposición en Superficie	$1094 \pm 264$ Tg/yr

Tabla 1.1. Estudios a partir de modelos químicos y de transporte. Datos obtenidos del IPCC 2013.

### 1.2.5 Distribución espacial y temporal de ozono en la troposfera

Las redes de observaciones de ozono desde plataformas de tierra y desde satélite proporcionan una información precisa y amplia sobre la distribución global de ozono superficial y troposférico. Como ya se ha mencionado, la concentración de ozono en un determinado lugar depende de un gran número de factores; en un análisis global, las observaciones disponibles de ozono troposférico muestran que este gas es muy variable, tanto en espacio como en tiempo.

#### 1.2.5.1 Distribución espacial

En la figura 1.4 se muestra el mapa global de ozono superficial para dos meses diferentes, enero en el panel superior y julio en el panel inferior. En ella se observa la gran variabilidad en las concentraciones de ozono, tanto a escala espacial como temporal. La concentración de ozono en superficie varía desde valores menores de 10 ppbv sobre el Océano Pacífico, hasta valores superiores a 100 ppbv en regiones muy contaminadas.

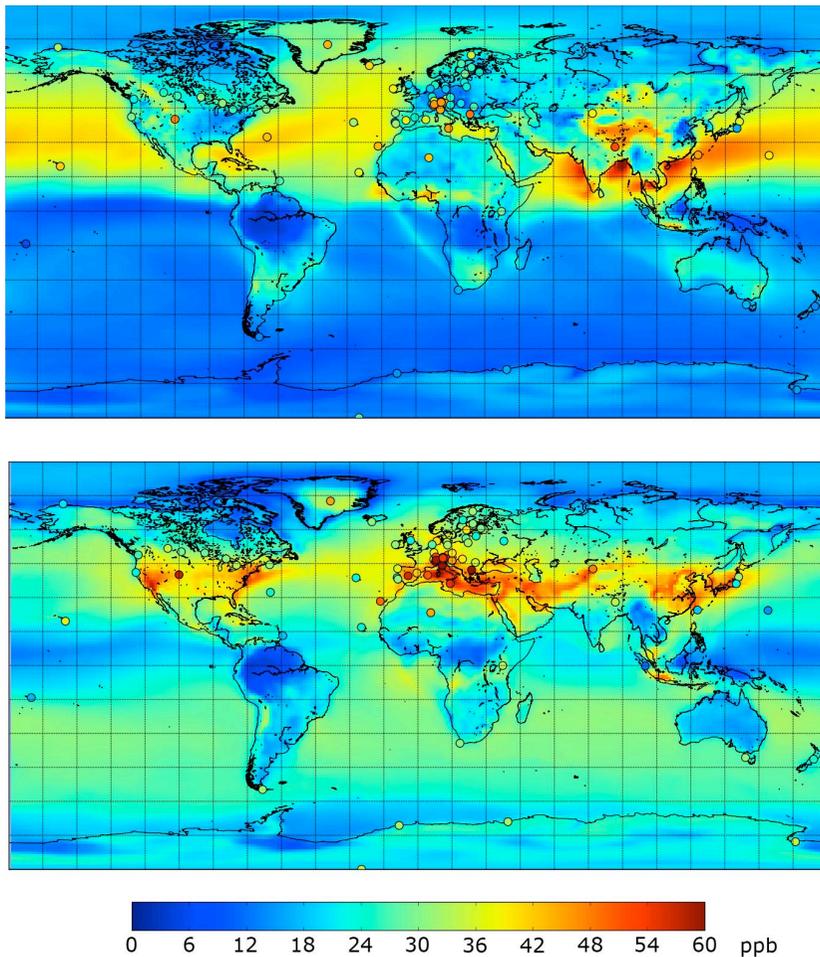


Figura 1.4. Distribución global del ozono superficial. Medidas mensuales de estaciones del Global Atmospheric Watch (GAW) (periodo 2000-2009) superpuestas a concentraciones simuladas por el reanálisis MACC7. Mapa superior enero y mapa inferior julio. Figura obtenida del GAW Report n. 209, 2013.

Hay que destacar la fuerte asimetría interhemisférica que muestra la imagen, registrándose valores más elevados en el HN que en el HS. En latitudes medias del HN sobre los océanos, se observan más altas concentraciones que sobre el HS, tanto en invierno como en verano, y estas aumentan con la latitud debido al mayor aporte estratosférico y a la fotoquímica que se produce en esta zona, así como a los procesos de transporte intercontinental dentro de la troposfera. Sin embargo, en la MBL de las

regiones tropicales, las concentraciones de ozono son menores, debido al papel que juegan los halógenos en los procesos de oxidación y en la carga de ozono en estas zonas remotas [Wang et al., 2008].

Sobre los continentes y océanos próximos se observan niveles más elevados de ozono, dependiendo de la zona. En verano en el HN, los niveles más elevados de ozono se observan sobre Estados Unidos, Europa y el este de Asia, provocado por las actividades industriales. Sobre los trópicos se observan regiones con elevadas concentraciones de ozono debido fundamentalmente a la quema de biomasa.

### 1.2.5.2 Ciclos estacionales

Las observaciones de ozono muestran un pronunciado ciclo anual y su forma depende de la latitud y de la altitud. [Oltmans, 1981; Logan, 1999; Monks, 2000a]. Este comportamiento está controlado por los procesos explicados anteriormente, que actúan en diferentes escalas temporales y espaciales. En cada una de las escalas, hay que tener en cuenta la contribución de cada uno de estos factores para entender su importancia en el ciclo observado.

En regiones remotas del HS, el máximo en el comportamiento estacional del ozono se observa durante los meses de invierno. En estas regiones, la evidencia del control fotoquímico de ozono es clara [Ayers et al., 1992]. Al ser zonas con bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , la teoría fotoquímica establece una destrucción neta de ozono, que se observa durante los meses de verano, cuando la radiación es máxima. Es decir, cuando la fotoquímica es máxima, la concentración de ozono muestra entonces sus niveles mínimos. En invierno, cuando la fotoquímica es mínima, la concentración de ozono muestra sus valores máximos. Durante estos meses de invierno, son los procesos de STE los que modulan el ozono. Esta situación también se observa en regiones remotas en el HN a bajas latitudes [Monks et al., 2000b].

Un comportamiento contrario se observa en las estaciones continentales del HN influenciadas por la contaminación atmosférica. En este caso, el máximo se observa durante los meses de verano [Logan, 1989; Scheel et al., 1997]. El máximo está asociado a la producción fotoquímica de ozono.

La existencia de un máximo en los niveles de ozono durante la primavera y al principio del verano es un fenómeno observado en estaciones de fondo del HN y la magnitud del máximo se ha incrementado durante el último siglo [Monks, 2000a]. Las

series históricas como las de Montsouris también mostraban este ciclo estacional característico del HN. Este hecho parece contradictorio, ya que el máximo no ocurre durante el máximo de radiación solar, cuando la fotoquímica es máxima, ni en el mínimo de radiación solar, cuando la vida media fotoquímica se supone que es más larga. La existencia del máximo en primavera se debe al balance entre los procesos de STE y los procesos de formación fotoquímica del ozono y el problema reside principalmente en la interacción entre ambos procesos, que ocurren a diferentes escalas, desde escalas locales a escalas globales [Monks, 2000a]. Es importante resaltar que los procesos de transporte, tanto local como intercontinental, de ozono y contaminantes que se producen durante la primavera, también contribuyen a la existencia de máximo.

El comportamiento del máximo en primavera varía con la latitud y la longitud. Respecto a la latitud, el máximo se observa entre los 10 y 60° N durante el mes de mayo y su concentración máxima aumenta con la latitud en dirección de sur a norte. A latitudes más altas de 60° N, la concentración del máximo se reduce y se desplaza a meses posteriores. Sin embargo, en estaciones árticas cubiertas de hielo, otros mecanismos químicos de destrucción de ozono producidos por el bromo (véase apartado 1.3.4) durante la primavera pueden producir valores mínimos de ozono durante la primavera. En cuanto a las variaciones con la longitud, en EEUU, se incrementan de oeste a este, y en Europa, de noroeste al sureste, donde además el máximo también se desplaza al final del verano [Virganzen, 2004].

### 1.2.5.3 Ciclos diarios

La evolución de la concentración de ozono a lo largo del día varía dependiendo de las características del lugar. Entre los factores que regulan el comportamiento diario del ozono están: la proximidad a focos de emisión de contaminantes, proximidad al mar, meteorología de la zona. La orografía y la composición química de la atmósfera también pueden inducir comportamientos específicos en la evolución del ozono.

En áreas afectadas por producción fotoquímica, el ozono tiende a presentar un ciclo diario con máximos durante el día debido a la producción de ozono en presencia de radiación solar, y mínimos durante la noche, ya que en ausencia de producción fotoquímica se produce únicamente destrucción química de ozono y deposición seca sobre superficie. En regiones continentales, este ciclo también se observa en lugares de alta montaña, contaminados como consecuencia del transporte de contaminantes hasta

zonas altas favorecidos por los vientos anabáticos. En lugares de alta montaña en regiones remotas el comportamiento es contrario. En este caso, los vientos anabáticos no transportan contaminantes desde niveles inferiores, por lo que la concentración de ozono disminuye durante el día, debido a que el aire procede de niveles limpios, y aumenta durante la noche, debido a que la subsidencia nocturna transporta ozono desde niveles más altos.

En zonas marítimas sin montaña, con una atmósfera limpia, el ozono muestra un ciclo diario con mínimo durante el día, el cual es atribuido a la destrucción de ozono debido a las bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$  en presencia de radiación solar.

Otros tipos de ciclos muestran los efectos de la destrucción de ozono local por el NO recién emitido. Podría observarse en zonas poco contaminadas dos mínimos diarios correspondientes a dos máximos diarios de NO producidos por el patrón de tráfico. En estas zonas, posteriormente el flujo de vientos restaura los niveles de ozono fuera de las horas de máximo tráfico.

Los ciclos diarios de ozono observados en estaciones de fondo polares se tratarán en la sección 1.3.2.3.

### **1.2.6 Incremento de los niveles de ozono troposférico y tendencias**

A nivel global, la concentración de ozono en la troposfera se ha, cuando menos, duplicado desde la época preindustrial (véase apartado 1.1.4) y la mayor parte del aumento de ozono puede atribuirse al incremento en la emisión de sus precursores fotoquímicos producido en el siglo pasado [Lamarque et al., 2005]. Se estima que a nivel del mar, la concentración media de ozono troposférico en la época preindustrial variaba entre 10 y 15 ppbv [Marengo et al., 1994]. Muchas estaciones de fondo registran actualmente valores entre 30 y 40 ppbv [Vingarzan 2004; Oltmans et al., 2007].

Sin embargo, a diferencia de otros gases efecto invernadero, el aumento que ha desarrollado el ozono es difícil de cuantificar, principalmente por dos motivos. En primer lugar, porque al ser un gas muy reactivo, no se ha conservado en muestras de hielo, y como consecuencia, no existe información acerca de su concentración en una época anterior a su medida. En segundo lugar, los complejos procesos que intervienen en la formación y destrucción de ozono provocan que su concentración sea muy variable tanto a escala temporal como espacial.

Para el cálculo de tendencias es necesario disponer de una serie de medidas continuas, o prácticamente continuas, durante un largo periodo de tiempo, y por supuesto, que estas medidas sean fiables. Existe un número muy limitado de observatorios en la Tierra que dispongan de series largas de ozono útiles para el estudio de tendencias. Además, su distribución espacial no es homogénea ya que la mayoría se localizan en el HN. En las zonas tropicales y en el HS existen grandes áreas que no han sido muestreadas.

Los estudios de tendencias de ozono troposférico ponen de manifiesto que en general, el ozono está aumentando. Sin embargo, este incremento varía bastante de unas regiones a otras, así como también en los distintos niveles de la troposfera, ya existen diferencias entre las tendencias en superficie y en la troposfera libre. El IPCC 2013 (capítulo 2) realiza una recopilación detallada de los últimos estudios de tendencias realizados en distintos observatorios y del estudio se resume:

En la mayor parte de las estaciones no urbanas del HN, en el análisis de las series desde los años setenta se muestra una tendencia de ozono en superficie de 1 a 5 ppbv por década, (incremento del 55% desde 1970). En el HS, aunque las estaciones disponibles son muy pocas y la incertidumbre es alta, se observa un incremento de aproximadamente 2 ppbv por década [Oltmans et al., 2013].

En las últimas dos décadas, la emisión de precursores de ozono ha descendido en Europa y Norte América, mientras que ha aumentado en Asia [Granier et al., 2011]. Esto ha tenido un impacto sobre la producción de ozono a nivel regional e interhemisférica [Skeie et al., 2011]. El descenso de los precursores se ha visto reflejado en las tendencias de ozono en Europa a partir del año 2000, en las que se observa que el ozono se ha mantenido e incluso ha descendido en algunas estaciones rurales y de montaña. Sin embargo, en Canadá, el ozono ha aumentado en el este y en el Ártico Canadiense. En la costa oeste de Estados Unidos ha aumentado debido a mayor frecuencia de transporte de masas de aire con mayor concentración de ozono. En general, en el este de Asia, el ozono está aumentando [Oltmans et al., 2013]. En el HS, el ozono ha aumentado en los 8 observatorios disponibles, aunque en cuatro de ellos las tendencias no son significativas [Helmig et al., 2007b; Oltmans et al., 2013].

La instrumentación satélite proporciona valores de concentración de la columna troposférica a nivel global, y muestra que esta ha aumentado desde 1979 sobre gran parte de las regiones tropicales del sur de Asia, así como sobre el sur y el norte del

Océano Pacífico en latitudes medias (tendencia del 2 a 9% por década) [Ziemke et al., 2005; Beig y Singh, 2007].

En cuanto a la troposfera libre, los datos de ozonosondeos desde los años setenta parecen indicar que la tendencia es menos pronunciada que en superficie, de 1 a 3 ppbv en el oeste de Europa, Japón y en la costa antártica, pero no a todos los niveles. El análisis desde 1998 muestra que el ozono en troposfera libre ha descendido en Europa y se ha mantenido sobre Japón. En Norte América, el norte del Pacífico y el HS, las tendencias son siempre positivas y dependientes de la altura [Logan et al., 2012; Oltmans et al., 2013].

### **1.2.7 Impacto del ozono en la salud y el medio ambiente**

En las últimas décadas, debido al incremento de emisiones de precursores de ozono, existen regiones donde el ozono constituye un verdadero problema. Son zonas con un alto grado de industrialización y urbanización, altamente afectadas por la contaminación, tales como Europa, este de Estados Unidos, este Asiático y en determinadas regiones de Latinoamérica. En algunas regiones de Sudamérica, África y del sudeste Asiático, padecen problemas de ozono debido a los frecuentes incendios forestales ya que estos liberan grandes cantidades de CO, COVs y NO<sub>x</sub>.

El ozono en superficie en concentraciones elevadas es dañino para la salud [WHO, 2006] y la vegetación [Fowler et al., 2009]. Además de estos daños, el ozono es considerado un importante gas efecto invernadero [IPCC, 2007]. El peligro que supone el aumento en la concentración de ozono ha llevado no solo a potenciar su estudio, sino también a la elaboración y ejecución de políticas de control de emisión de contaminantes. Actualmente estas acciones están teniendo un impacto positivo en la regulación de los niveles de ozono en algunas regiones, como Europa y Norte América, aunque el problema de contaminación está aun lejos de ser resuelto.

#### **1.2.7.1 En la salud y la vegetación**

Por encima de los 50 ppbv (valor máximo diario calculado a partir de medias de 8 horas, WHO, 2006) se considera que el ozono puede afectar seriamente a la salud. Los efectos están principalmente relacionados con el aparato respiratorio, pudiendo producir irritación en los pulmones, reducir su actividad, y en casos extremos, puede

causar mortalidad. Niveles de ozono excediendo este límite pueden observarse en la mayoría de las estaciones continentales europeas casi todos los años [EEA, 2014].

El impacto sobre la vegetación generalmente ocurre por encima de los 40 ppbv, dependiendo de las especies vegetales y de las condiciones ambientales en las que se encuentran. Concentraciones altas de ozono hacen que las plantas cierren sus estomas. La planta, al cerrar sus estomas, ralentiza la fotosíntesis reduciendo así su crecimiento y por tanto los cultivos [Fiscus et al., 2005].

### 1.2.7.2 Forzamiento radiativo del ozono

Los gases de efecto invernadero y los aerosoles afectan al clima al alterar la radiación solar entrante y la radiación (térmica) infrarroja saliente, que forman parte del equilibrio energético del sistema Tierra/atmósfera. La variación de la concentración de gases en la atmósfera o las propiedades de estos gases y partículas, puede conducir a un calentamiento o enfriamiento del sistema climático. Desde el comienzo de la era industrial, el efecto general de las actividades humanas sobre el clima ha sido provocar el calentamiento global.

El indicador usado para cuantificar el impacto de un determinado gas sobre el aumento de la temperatura del aire es el forzamiento radiativo<sup>7</sup> (FR). El FR constituye, una medida de cómo el equilibrio del sistema atmosférico de la Tierra se comporta cuando se alteran los factores que afectan al clima. El FR se cuantifica por lo general como la “tasa de cambio de energía por área de unidad del planeta medida en la parte superior de la atmósfera” y se expresa en  $Wm^{-2}$ .

El cálculo del FR del ozono es una tarea compleja en la que se tienen en cuenta multitud de factores. En primer lugar, la función del ozono en el balance de la radiación atmosférica es altamente dependiente de la altitud a la cual se producen los cambios en la concentración de ozono. Además, la distribución de la concentración de ozono es altamente variable en el espacio. En segundo lugar, porque el ozono es un gas que no se emite directamente a la atmósfera, sino que se forma en la troposfera por reacciones fotoquímicas con sus especies precursoras. Una vez formado el ozono, el tiempo de residencia en la atmósfera es a su vez muy dependiente de la época del año y de la

---

<sup>7</sup> Forzamiento radiativo: La palabra radiativo proviene del hecho de que estos factores cambian el equilibrio entre la radiación solar entrante y la radiación infrarroja saliente dentro de la atmósfera terrestre, resultando en un cambio en la temperatura de la superficie terrestre. El término forzamiento se utiliza para indicar que el equilibrio radiativo de la Tierra está siendo desplazado de su estado normal.

altura. Su rango varía desde unos pocos días en la capa límite tropical, hasta más de un año en la alta troposfera. Estudios recientes obtienen una vida media global de ozono de  $23.4 \pm 2.3$  días [Young et al., 2013].

El ozono es un importante gas de efecto invernadero y un cambio su distribución o concentración contribuye a una modificación del FR de la atmósfera [IPCC 2007] y, en consecuencia, a un aumento de la temperatura [Gauss et al., 2006]. Actualmente se estima que el FR medio mundial debido a los incrementos del ozono troposférico desde la época preindustrial ha aumentado el FR de los gases de efecto invernadero antropogénicos en  $0.4 \pm 0.2 \text{ Wm}^{-2}$  [IPCC 2013, capítulo 8]. Esto convierte al ozono troposférico en el tercer gas efecto invernadero en importancia, después del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{CH}_4$ .

## 1.3 EL OZONO EN LAS REGIONES POLARES

Las regiones polares son zonas de especial interés para la investigación del ozono superficial ya que se encuentran alejadas de los focos de emisión de origen antropogénico. El ozono en superficie en estas regiones está determinado principalmente por procesos fotoquímicos de origen natural y por fenómenos de transporte horizontal o vertical desde la estratosfera. Las concentraciones registradas en regiones remotas se consideran valores de fondo, ya que no están influenciadas por masas de aire contaminadas con ozono u otros gases de origen antropogénico. Los valores de fondo son un excelente indicador tanto de las tendencias como de los cambios que se producen a nivel global.

### 1.3.1 Ozono de fondo

Se define valor de fondo de ozono como la fracción de ozono presente en un área determinada que no es atribuible a las fuentes antropogénicas de origen local. Los niveles de fondo en superficie en una región así como sus tendencias asociadas determinan el límite inferior de concentración de ozono que con el control de sus precursores antropogénicos no podría reducirse. Los niveles de fondo son útiles como nivel de referencia a los cambios globales y hemisféricos en las concentraciones y tendencias de ozono. La existencia de un valor de ozono de fondo en la atmósfera es evidente, pero los factores naturales y antropogénicos que influyen en su concentración hacen que este sea difícil de determinar. Las fuentes del ozono de fondo incluyen:

- Intrusión estratosférica a través de la troposfera libre hacia la superficie.
- Producción *in situ* de ozono a partir del metano emitido por pantanos y humedales que reaccionan con  $\text{NO}_x$  de origen natural (procedente de fuentes naturales como el transporte vertical de NO de la estratosfera, relámpagos, incendios forestales, vegetación...).
- Producción *in situ* de ozono a partir de reacciones de COVs biogénicos con  $\text{NO}_x$  de origen natural.
- Transporte casi horizontal de medio y largo recorrido de ozono procedente de lugares contaminados.

Es difícil encontrar una región en la Tierra totalmente libre de la influencia antropogénica, sin embargo, regiones remotas como las regiones polares y en particular la Antártida, menos afectada por la actividad del hombre, puede indicar una referencia de valores de fondo de ozono y es por eso por lo que su estudio es de gran interés. Los procesos que allí tienen lugar son causados principalmente por procesos naturales, transporte sinóptico y transporte vertical desde la estratosfera.

### 1.3.2 Comportamiento del ozono en las regiones polares

La atmósfera polar es única y está caracterizada por frías temperaturas y una capa límite estable y estratificada. Otra característica importante son unas condiciones inusuales de luz, es decir, bajos niveles de radiación solar durante gran parte del año. Este hecho, junto con las bajas concentraciones de vapor de agua, conlleva a que apenas existan sumideros de ozono, por lo que el tiempo de vida media de ozono es más largo que en el resto del planeta, alcanzando los 100 días durante los meses de invierno en ausencia de fotoquímica [Liu y Ridley, 1999]. Bajo estas condiciones, la pérdida de ozono por deposición en la superficie de nieve, siendo esta relativamente baja comparada con otras superficies (véase apartado 1.2.2.3), tiene gran influencia en las concentraciones de ozono [Helmig et al., 2007a].

Sin embargo, la química del ozono en las regiones polares se complica debido a procesos químicos únicos que tienen lugar como consecuencia de la interacción de la capa de nieve/hielo y el aire bajo la acción de la radiación solar [Grannas et al., 2007]. Investigaciones recientes muestran que las reacciones químicas existentes entre la atmósfera y la nieve en precipitación, la nieve reciente y la placa de nieve o hielo son más importantes e influyentes en la atmósfera polar de lo que se suponía. Procesos como la captura de gases y partículas por la nieve en precipitación, la deposición seca de los constituyentes atmosféricos y la sublimación del agua de la cubierta de nieve, conducen a la acumulación de contaminantes sobre la nieve en la superficie. La irradiancia solar desencadena una serie de reacciones químicas de estos constituyentes de la nieve, dando lugar a la formación de gases, que pueden incluir  $\text{NO}_x$ , especies halogenadas, componentes orgánicos y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estos compuestos pueden liberarse en la atmósfera y perturbar el balance químico natural.

Sobre la superficie de nieve tiene lugar un proceso químico relacionado con la activación fotoquímica de los depósitos de nitrato contenidos en la nieve. El resultado

de la fotodesnitrificación del nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es la liberación  $\text{NO}_x$  en la capa límite generando una producción de ozono. En la estación Polo Sur de la Antártida, en primavera y verano, con la llegada de la radiación solar, los valores de  $\text{NO}_x$  en superficie pueden exceder en ocasiones los 500 pptv, pudiendo aumentar la concentración de ozono hasta en 25 ppbv sobre el valor de fondo [Davis et al., 2001, 2004; Helmig et al., 2008; Neff et al., 2008]. Estos eventos son frecuentes en estaciones del interior del continente antártico pero también ocurren en otras estaciones principalmente por transporte de masas de aire ricas en ozono.

Una de las observaciones más espectaculares dentro de la capa límite polar son los eventos de disminución de ozono durante los cuales, la concentración de ozono superficial se reduce drásticamente pasando de valores normales a concentraciones muy reducidas, incluso por debajo del límite de detección. Este descubrimiento realizado durante los años ochenta fue, al igual que es descubrimiento del agujero de ozono estratosférico, una sorpresa. Los ODEs tienen lugar únicamente en primavera, durante el amanecer solar, y son más pronunciados en estaciones costeras. El mecanismo más importante identificado que lleva a la destrucción de ozono es la reacción del ozono con los halógenos originados en la superficie de hielo.

Tanto los eventos de producción de ozono por reacción con los  $\text{NO}_x$  como los ODEs, son en ocasiones tan pronunciados que alteran los valores medios de ozono de fondo durante los meses en los que se producen. Estos dos procesos químicos que, en mayor o menor medida, tienen lugar en las regiones polares, serán tratados en detalle más adelante en este capítulo.

### **1.3.2.1 Ciclo estacional del ozono superficial en las regiones polares**

La atmósfera antártica se caracteriza por la baja concentración de precursores de ozono como son los  $\text{NO}_x$ . El ciclo estacional de ozono muestra sus valores mínimos entre los meses de diciembre a febrero, durante el verano austral. Los altos niveles de radiación solar hacen que la destrucción de ozono por radiación ultravioleta sea dominante sobre la producción fotoquímica, y en consecuencia, los niveles de ozono son bajos. Durante los meses de poca intensidad de radiación o nula, entre los meses de junio a agosto, la actividad fotoquímica es menor, o incluso inexistente. Por tanto, la producción y destrucción fotoquímica de ozono es baja o nula, favoreciéndose la acumulación de ozono durante estos meses. Los procesos de transporte dominan sobre la fotoquímica y contribuyen al aumento de su concentración. El nivel máximo se

alcanza normalmente durante la noche polar, en particular, al inicio del amanecer, por lo que depende de la latitud [Oltmans, 1981].

En el Ártico el comportamiento estacional del ozono es diferente y está claramente influenciado por los altos valores de ozono y precursores existentes en latitudes más bajas. Los valores máximos de ozono se observan entre los meses de diciembre a mayo, alcanzando el máximo en primavera. Los niveles más bajos se observan durante los meses de junio a agosto. El incremento de las emisiones antropogénicas de  $\text{NO}_x$  en el HN, y el transporte sinóptico de ozono y precursores procedente de latitudes más bajas hacia latitudes polares, han provocado que durante el invierno y la primavera, la química del ozono pase de una destrucción neta típica en estas latitudes a una producción neta de ozono durante estos meses.

Las amplitudes de los ciclos anuales son del orden de 9-20 ppbv en ambos polos (Helmig et al., 2007b), observándose una menor amplitud del ciclo en las estaciones árticas. Ya se ha mencionado previamente que en ambientes con bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , durante los meses de verano se produce un descenso en los niveles de ozono debido al resultado neto negativo entre la producción y destrucción de ozono. La menor amplitud observada en los ciclos anuales del Ártico está relacionada con un mayor transporte sinóptico de ozono durante el verano del HN.

### **1.3.2.2 Concentración media de ozono superficial en regiones polares**

La concentración media anual de ozono es más elevada en las estaciones árticas que en las antárticas, con un valor medio de 5 ppbv. Los valores medios en el Ártico varían entre 28.8 - 33.7 ppbv y en la Antártida entre 21.6 - 29.4 ppbv [Helmig et al., 2007b]. Existen varias razones que contribuyen a que el ozono en las estaciones de fondo sea más elevado en las estaciones del HN que en las del HS. En primer lugar está la mayor proporción tierra/mar existente en el HN, ya que se produce más ozono sobre tierra que sobre los océanos. En segundo lugar, la mayor industrialización y densidad de población en el HN, y por consiguiente, el transporte horizontal de ozono y precursores desde estas regiones industrializadas. Además, en el HN, la producción fotoquímica de ozono en la baja y media troposfera es máxima en primavera, lo que contribuye al máximo observado en primavera del HN. Por otro lado, durante la primavera y el verano, el Ártico está sujeto a una mayor frecuencia de eventos de intrusión estratosférica que transportan aire rico en ozono a la media y baja troposfera.

Tanto en el Ártico como en la Antártida se observan niveles más elevados de ozono en aquellas estaciones de mayor altitud. En regiones remotas, y por tanto también en las regiones polares, el aire en la troposfera libre es más rico en ozono que el ozono superficial, y las estaciones de altura están sujetas a un mayor aporte de ozono desde la troposfera libre.

En cuanto al valor medio de ozono obtenido en las estaciones de fondo continentales de baja altura, se obtienen valores entre 14 - 43 ppbv [Oltmans y Levy, 1994; Vingarzan, 2004], superiores a los registrados en las estaciones polares.

Al comparar los niveles de ozono de las estaciones polares con estaciones remotas de ozono de la MBL tropical, se obtiene que los niveles de ozono son menores que en las estaciones polares, registrando una media anual entre 8 - 28 ppbv [Vingarzan, 2004]. A pesar de que las regiones polares se encuentran más alejadas de las fuentes de contaminación, en las estaciones de fondo de la MBL tropical, además de los bajos niveles de  $\text{NO}_x$  que allí se registran, tiene gran influencia la química de destrucción de ozono por halógenos [Lee et al., 2009].

### 1.3.2.3 Ciclo diario del ozono

La amplitud de los ciclos diarios de ozono en las regiones polares calculados en los meses de máxima radiación es relativamente pequeña (entre 0 - 1.5 ppbv) si se comparan con otras estaciones remotas de la MBL tropical (entre 2 - 3 ppbv) [Helmig et al., 2007b].

En condiciones de atmósfera limpia el ozono es eliminado principalmente por deposición en superficie, por fotólisis de ozono y por las reacciones químicas de destrucción por OH y  $\text{HO}_2$ . Los  $\text{HO}_x$  se forman fotoquímicamente durante el día lo que contribuye al ciclo diario observado de ozono [Monks et al., 2000b] y da lugar a que en estaciones de fondo de la MBL tropical se observen mínimos de ozono durante el día y máximos durante la noche. En las regiones polares, los bajos niveles de vapor de agua existentes conducen a que la producción de  $\text{HO}_x$  sea limitada, y en consecuencia, la destrucción de ozono fotoquímica que se produce es menor.

Por otro lado, en el ciclo diario del ozono en estaciones de fondo se observa además un comportamiento estacional determinado por los cambios estacionales de la radiación solar incidente [Oltmans, 1981]. El ciclo diario y anual de la irradiancia solar es dependiente de la latitud, por lo que el comportamiento diario y estacional del ozono

también depende de la latitud y su magnitud disminuye con el aumento de la latitud de la estación.

La deposición de ozono en la superficie de nieve contribuye de manera significativa a la destrucción de ozono en las regiones polares. Este proceso depende a su vez del ciclo diario de la radiación solar, observándose mayores flujos de deposición durante las horas de sol [Helmig et al., 2007c].

Observaciones realizadas en diferentes estaciones polares del HS y del HN, muestran una mayor amplitud del ciclo diario en las estaciones del HN. En un análisis realizado con el modelo químico y de transporte MOZART-2<sup>8</sup>, las estaciones del HN muestran el máximo de ozono diario entre 4 y 6 horas después del máximo de radiación. En las estaciones analizadas del HS, la amplitud del ciclo es menor e inverso [Helmig et al., 2007c]. En el HS el ozono disminuye durante el día y el mínimo se encuentra entre 4 y 8 horas después del máximo solar. Esto es resultado de la diferente química del NO<sub>x</sub> que se da en ambos hemisferios.

Este comportamiento general no es observado en todas las estaciones ya que el ciclo de ozono está condicionado por las características específicas de cada estación. Por ejemplo, las estaciones de costa, el ciclo está condicionado por efectos locales como pueden ser los ciclos diario de los régimen de brisas marinas, que pueden enmascarar la señal de la fotoquímica local [Oltmans, 1981; Oltmans y Levy, 1994].

### 1.3.3 Eventos de producción de ozono por NO<sub>x</sub>

Históricamente se han realizado medidas de NO<sub>x</sub> en las regiones polares con distintos propósitos. En primer lugar, con el objetivo de estudiar la química de una atmósfera limpia. El papel que juega el NO<sub>x</sub> en la química troposférica, sus fuentes, concentración, y la química asociada al NO<sub>x</sub> es importante para determinar su influencia en la composición de la capa de mezcla de latitudes altas. En segundo lugar, con la intención de estudiar la evolución de la atmósfera con el tiempo por medio de medidas del ión nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en testigos hielo. Las impurezas de nitrato en el hielo son producto de la deposición atmosférica de óxidos de nitrógeno activo, NO<sub>y</sub>, y potencialmente contienen información de la concentración de NO<sub>x</sub> en el pasado y de cómo la atmósfera ha evolucionado a escalas de tiempo interglaciares.

---

<sup>8</sup> MOZART: acrónimo de Model for Ozone and Related Chemical Tracers, versión 2

Los primeros registros de  $\text{NO}_x$  en las regiones polares se realizaron en Barrow, una estación ártica de costa, [Honrath y Jaffe, 1992], e indicaban bajos valores de proporción de mezcla de  $\text{NO}$ , con algunos episodios de aumento, atribuibles al transporte desde latitudes más bajas. En la Antártida, en la estación de costa de Palmer, Jefferson et al. [1998] registran valores de concentración de  $\text{NO}$  en torno a 5 pptv, por debajo del límite de detección del instrumento.

En 1999, Honrath et al. publican por primera vez registros elevados de proporción de mezcla de  $\text{NO}_x$  en el aire intersticial de la superficie de la placa de nieve en Summit, Groenlandia. Los registros de  $\text{NO}_x$  en la placa de nieve eran entre 3 y 10 veces superiores al registrado en el aire ambiente. Observaron también una variación diaria de  $\text{NO}_y$ , pudiendo indicar que el reservorio en la nieve de especies nitrogenadas, fundamentalmente de  $\text{NO}_3^-$ , se fotoliza con la radiación solar generando  $\text{NO}_x$  en el aire intersticial de la placa de nieve y que este podría liberarse a la superficie.

Posteriormente, diversas campañas de investigación con el objeto de medir  $\text{NO}_x$  en superficie en distintas estaciones polares, tanto del HN como del HS, concluyeron que la acción de la luz sobre la placa de nieve produce una rápida liberación de  $\text{NO}_x$  [Jacobi et al., 2004; Jones et al., 2000]. El flujo de liberación de  $\text{NO}_x$  a la atmósfera colindante depende de la intensidad de la radiación solar y del nivel de turbulencia. Otros estudios realizados a menor latitud muestran que este fenómeno ocurre a nivel global.

Desde el descubrimiento de la liberación de  $\text{NO}_x$  por la placa de nieve, las observaciones realizadas en estaciones cubiertas de nieve muestran por lo general valores de pocas decenas de pptv durante los meses de luz, aunque la concentración local de  $\text{NO}_x$  podría estar también modulada por mecanismos de transporte.

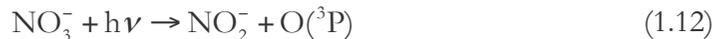
En la estación antártica de Polo Sur se registran durante el verano y primavera altas concentraciones  $\text{NO}_x$  llegando a alcanzando los 500 pptv. La producción de  $\text{NO}_x$  está vinculada a la estabilidad atmosférica, con una capa de mezcla estable y delgada, vientos en calma y situación de radiación solar intensa. Investigaciones posteriores muestran que las altas emisiones de  $\text{NO}_x$  por la placa de nieve inicialmente observadas en Polo Sur son extensibles a una gran parte de la meseta antártica [Wang et al., 2008]. Los niveles que alcanza la concentración de  $\text{NO}_x$  son suficientes como para la producción local de ozono al igual que ocurre en atmósferas contaminadas (aumentos de hasta 25 ppbv en Polo Sur) [Helmig et al., 2007b]. La consecuencia de este proceso fotoquímico es la producción de elevadas concentraciones de ozono próximas a la superficie en

situación de viento suave y capa de mezcla estable y estratificada. La implicación de estas concentraciones elevadas de ozono en la carga total de ozono es un factor importante a tener en cuenta. En la estación Polo Sur, el incremento en el valor medio de ozono anual está entre 0.6-0.8 ppbv [Helmig et al., 2007b].

Las estaciones costeras antárticas han registrado en ocasiones eventos de aumento en la concentración de ozono, en este caso siempre relacionados con la llegada de masas de aire ricas en ozono procedentes del interior del continente antártico.

### Procesos químicos que intervienen

De manera simplificada se exponen a continuación los principales canales de producción de  $\text{NO}_x$  a partir de la fotólisis del  $\text{NO}_3^-$  que tienen lugar dentro de la placa de nieve. La fotólisis del nitrato se produce a longitudes de onda superiores a 290 nm y puede ocurrir por dos vías:



La reacción (1.12) se completa con la fotólisis de nitrito  $\text{NO}_2^-$  generando NO como producto secundario, o bien puede reaccionar con oxidantes como el ozono o el OH proporcionando otro camino de formación de  $\text{NO}_2$ :



El producto principal es el  $\text{NO}_2$  en fase gaseosa, aunque solo el  $\text{NO}_x$  generado cerca de la interfase nieve/aire alcanzará la superficie. Tanto el NO como el  $\text{NO}_2$  son poco solubles en agua y su interacción con el hielo es débil. El  $\text{NO}_x$  debe en primer lugar escapar de la placa de nieve y posteriormente separarse de la proximidad de la superficie de nieve. Para ello debe competir con los procesos de mezcla vertical próxima a la superficie de nieve (siendo estos débiles sobre las superficies cubiertas de nieve) y evitar las reacciones con los  $\text{HO}_x$ , que llevarían a la formación de los ácidos  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ . Estos últimos se depositan en la nieve más rápidamente que los  $\text{NO}_x$ , con un tiempo de deposición del orden de pocas horas en la estación Polo Sur.

Tanto el  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  pueden fotolizar y generar  $\text{NO}_x$ , iniciando el ciclo otra vez [Grannas et al., 2007].

En algún momento antes de su deposición, el transporte vertical podría cerrar el ciclo y algo del  $\text{NO}_x$  emitido por la nieve alcanza niveles más altos en la atmósfera y ser exportado a otras regiones [Davis et al., 2008].

### 1.3.4 Eventos de disminución de ozono (ODEs)

#### 1.3.4.1 Descubrimiento de los ODEs

La primera vez que fueron observados los ODEs en superficie fue durante la década de los ochenta en Barrow, Alaska, a principios de la primavera [Oltmans, 1981; Oltmans y Komhyr, 1986]. Episodios similares fueron detectados posteriormente en Alert, al norte de Canada [Bottenheim et al., 1986; Barrie et al., 1989], y en otras estaciones en el Ártico. Observaciones similares fueron realizadas algunos años después en la Antártida [Kreher et al., 1997; Roscoe et al., 2001; Tarasick y Bottenheim, 2002].

A continuación se expone un breve resumen de cómo fue el desarrollo de la investigación tras el descubrimiento de estos eventos de disminución de ozono denominados *Ozone Depletion Events* por Oltmans et al., [1989].

Poco después del descubrimiento de los ODEs, en el año 1986, se llevó a cabo en el Ártico la segunda campaña Arctic Gas and Aerosol Sampling Program (AGASP). Había sido previamente observado un exceso de *filterable bromine*<sup>9</sup> (f-Br) durante la primavera ártica y no se entendían sus fuentes y por este motivo se decidió realizar un estudio sobre el bromo en el ártico. En esta campaña, se midieron ozono y f-Br de manera simultánea, observando por primera vez una coincidencia entre valores de ozono bajos y altas concentraciones de f-Br [Barrie et al., 1988].

Se propuso entonces que el ozono pudiera estar destruyéndose a través de ciclos de reacciones catalíticas en las que forman parte átomos de bromo (Br) y monóxido de bromo (BrO). Además, la fotólisis del bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ) podría ser la fuente de los átomos de bromo. [Barrie et al., 1988; Fan y Jacob, 1992; McConnell et al., 1992; Hausmann y Platt, 1994]. Se especuló entonces que la química heterogénea sobre la

---

<sup>9</sup> Filterable bromine: especies de bromo solubles en agua que pueden ser recogidas con filtros de aerosoles.

superficie de hielo podría estar implicada en la formación de los ODEs. La primera reacción de destrucción de ozono por átomos de bromo fue propuesta por Barrie en 1988 y es la siguiente:



La investigación en este campo se intensificó para tratar de dar una explicación a este fenómeno; se programaron otras campañas de investigación en el ártico, así como estudios de laboratorio y modelización.

En 1988, uno de los objetivos principales de la campaña Polar Sunrise Experiment (PSE88) [Bottenheim et al., 1990] en Alert, Canadá, era el de validar la hipótesis de Barrie, es decir, que la fotólisis del  $\text{CHBr}_3$  fuera la fuente de bromo causante de la destrucción de ozono. La correlación negativa que había sido observada entre el ozono y el  $\text{CHBr}_3$  fue confirmada, al igual que en posteriores campañas como fue la PSE92, también en Alert y en la campaña AGASP III (1989), en Barrow, Alaska. Sin embargo, la hipótesis de Barrie fue descartada ya que se detectaron concentraciones muy reducidas de  $\text{CHBr}_3$  [Yokouchi et al., 1996] que no producirían el suficiente bromo activo para explicar la destrucción de ozono observada. A día de hoy no se ha encontrado una explicación satisfactoria sobre la anticorrelación observada entre el bromoformo y el ozono.

En la campaña PSE92 [Barrie et al., 1994] medidas realizadas con un Long Path DOAS<sup>10</sup> confirman por primera vez el papel del bromo [Hausmann y Platt, 1994] en el proceso de destrucción de ozono.

Otros descubrimientos casuales en este periodo como la emisión por la nieve de HCHO en fase gaseosa [Fuhrer et al., 1996] durante la campaña PSE98 y la producción de  $\text{NO}_x$  por la nieve iluminada por el Sol [Honrath et al. 1999], provocaron que la química de la nieve fuera cobrando importancia. Posteriores campañas de investigación tanto en el Ártico como en la Antártida dieron lugar a descubrimientos importantes relacionados con los halógenos y el ozono. Se confirma que el ozono sobre la cobertura de nieve tiene un tiempo de vida corto [Bottenheim et al., 2002] y que halógenos moleculares ( $\text{Br}_2$  y  $\text{BrCl}$ ) junto con otros compuestos ( $\text{NO}_x$ , HONO y COVs) se encuentran en la nieve [Foster et al, 2001].

---

<sup>10</sup> DOAS: Differential Optical Absorption Spectroscopy

Todos estos procesos fueron en mayor o menor medida también observados en la Antártida. Los eventos de disminución de ozono en la capa límite antártica fueron por primera vez observados a mediados de la década de los noventa [Kreher et al., 1997; Wessel et al., 1998; Roscoe et al., 2001], así como la presencia de BrO. Años después, el reanálisis de los datos de ozono superficial registrados durante el IGY en 1957-1958 demuestra la presencia de eventos periódicos de destrucción de ozono ya en aquella época [Roscoe y Roscoe, 2006].

En la actualidad es aceptado que los procesos catalíticos de destrucción de ozono que incluyen halógenos, en especial la química heterogénea del bromo, son los causantes principales de los ODEs.

La principal fuente de especies de bromo reactivo (Br y BrO) son los iones de bromo (Br<sup>-</sup>), un componente natural de la sal del mar, que se desprenden por medio de reacciones fotoquímicas y heterogéneas conocidas con el nombre de *Bromine Explosions* (BE) o explosiones de bromo [Platt y Lehrer, 1996; Wennberg, 1999; Simpson et al., 2007].

La investigación acerca de las fuentes productivas de bromo ha cobrado interés ya que, además de los aerosoles, existen otros medios también importantes para que bajo la acción de la radiación solar se produzcan reacciones heterogéneas [Simpson et al., 2015]. Estos pueden ser: la placa de nieve [Toyota et al., 2011], las *frost flowers*<sup>11</sup> (FF) [Kaleschke et al., 2004; Piot y von Glasow, 2008] y la salmuera o *brine*<sup>12</sup>, formada en el hielo marino de primer año [Simpson et al., 2007]. En los últimos años, se ha sugerido que las ventiscas de nieve o *blowing snow*<sup>13</sup> (BS) son una fuente de bromo [Jones et al., 2009; Yang et al., 2010; Frieß et al., 2011]. Pratt et al. [2013] realiza una serie de experimentos *in situ* y propone que las BE podrían ocurrir en el aire intersticial de la placa de nieve, con la posterior liberación del bromo reactivo a la capa límite.

Las observaciones realizadas desde satélite muestran grandes zonas tanto en el Ártico como en la Antártida cubiertas por las denominadas “nubes” de BrO,

---

<sup>11</sup> Las frost flowers son cristales de hielo se encuentran habitualmente en crecimiento la superficie del mar helado joven en situación de calma. Miden entre 3 y 4 cm de diámetro. Tienen una alta concentración de sales y de otros compuestos químicos propios de agua de mar. Debido a su gran extensión en la superficie helada marina, liberan gran cantidad de estos químicos a la atmósfera [Kaleschke et al., 2004].

<sup>12</sup> Salmuera o *brine*, solución con alto contenido en sal.

<sup>13</sup> La nieve reciente sobre la placa de hielo es una fuente de sales de bromo. El viento levanta la nieve con alto contenido en bromo y la eleva, transportando de esta forma el bromo a otras regiones.

consistentes en amplias áreas con elevada concentración de BrO. A pesar de que los satélites solo proporcionan información de la columna total de BrO, la combinación de estos datos con los obtenidos desde otras plataformas como pueden ser: aviación, tierra, barcos, e incluso modelos, ha permitido determinar la contribución troposférica, concluyendo que la concentración de BrO existente en la capa límite es suficiente para el desarrollo de un ODE.

### 1.3.4.2 Los halógenos y su destrucción catalítica del ozono.

En este apartado se exponen las reacciones químicas y ciclos de reacciones que actualmente se consideran principales en los procesos de destrucción de ozono y los mecanismos más importantes de liberación de halógenos. Estos ciclos están dominados por átomos de halógenos (Cl, Br, I, denotados como X e Y en adelante) y sus ciclos hacia la conversión a óxido (OCl, BrO, IO, denotados como XO) están involucrados de manera directa en la destrucción catalítica del ozono.

Los halógenos son especies químicas muy reactivas, y su evolución natural en la atmósfera es reaccionar con el ozono formando un óxido de halógeno a través de la siguiente reacción:



Los átomos de halógenos se forman a partir de la fotólisis del XO



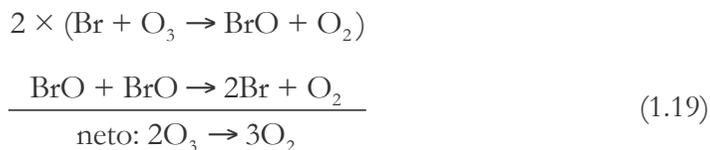
La destrucción catalítica del ozono se produce a partir de tres ciclos de reacciones principales que a continuación se exponen:

#### Ciclo I:

Para que se produzca una destrucción catalítica del ozono, el XO debería reciclarse a X sin producción de ozono en el proceso. Las principales reacciones implicadas en la destrucción de ozono son las reacciones con óxidos halogenados o con HO<sub>2</sub>. En las regiones polares las reacciones con los XO son más relevantes y son las que se consideran primeras. A partir de las reacciones de recombinación entre dos XO se obtienen átomos de halógenos o moléculas de halógenos que fotolizan con rapidez liberando dos átomos de halógenos:

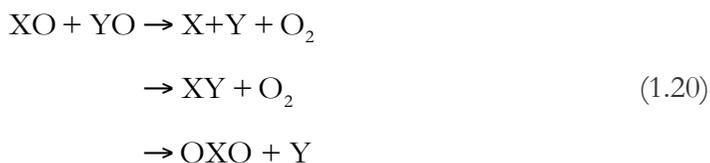


En el caso en que X=Br, el ciclo propuesto por Barrie et al. [1988] para explicar los ODEs sería combinando los ciclos de reacciones (1.16) y (1.18):



**Ciclo II:**

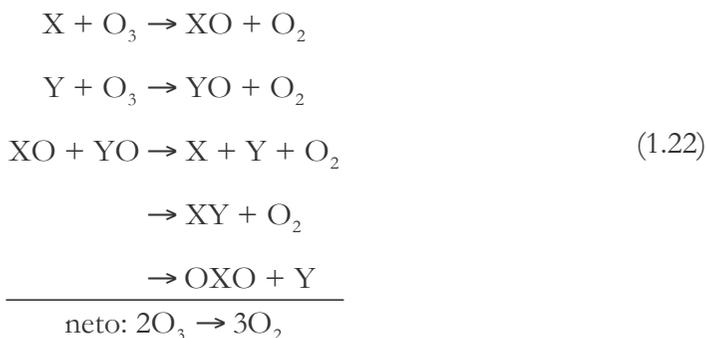
Sin embargo, XO puede reaccionar con un óxido de otro halógeno (en adelante YO). Para concentraciones superiores a 3 pptv, las reacciones que pueden producirse son:



En caso de que se forme XY, este se fotoliza rápidamente:



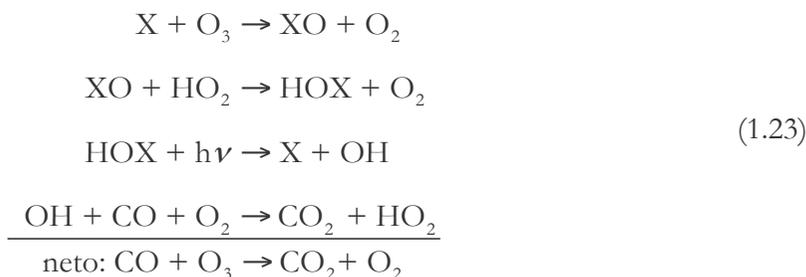
De nuevo, la combinación de las reacciones (1.16) y (1.20) llevaría a un ciclo catalítico destructor de ozono.



La presencia de otros compuestos halogenados en la atmósfera, (ClO o IO) y sus reacciones interhalógenas con el BrO, incrementarían los procesos de destrucción catalítica del ozono, ya que las velocidades de las reacciones interhalógenas son de un orden de magnitud mayores que la reacción BrO+BrO [Solomon et al., 1994]. Las reacciones BrO+ClO son de gran importancia en la química estratosférica, pero no hay evidencia de suficiente ClO en la capa límite polar. Sin embargo, la reacción BrO + IO sí podría jugar un papel importante. En la costa antártica se han observado altas concentraciones de IO procedente de las algas existentes bajo el hielo [Sainz López et al., 2007a], y datos de satélite que muestran concentraciones altas de IO en otras zonas antárticas [Sainz López et al., 2007b]. También se ha detectado yodo reactivo en el Ártico, pero en bajas concentraciones y de forma esporádica [Mahajan et al., 2009].

### Ciclo III:

Para niveles bajos de BrO, otro ciclo de reacciones que implican destrucción de ozono es la reacción de los óxidos de halógeno con el HO<sub>2</sub> mediante la siguiente secuencia:

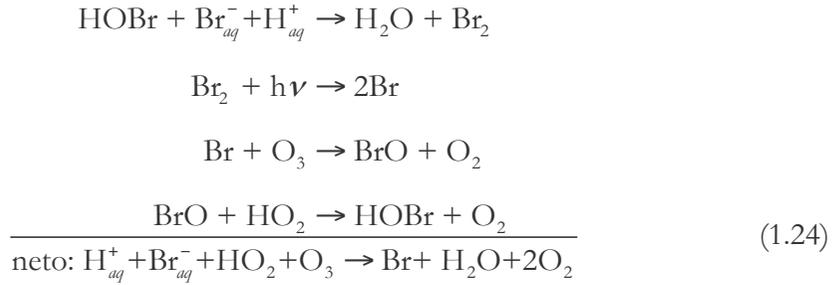


Este ciclo es responsable de la destrucción de ozono en regiones remotas en la MBL.

### Explosión de Bromo:

Estos tres ciclos de reacciones son reacciones catalíticas destructoras de ozono siempre y cuando haya átomos y óxidos de halógenos presentes en la atmósfera. Sin embargo, estos ciclos no llevan a un incremento de halógenos en la atmósfera. La secuencia de reacciones denominada BE podría producir gases halógenos activos en concentración suficiente (hasta concentraciones de 50 pptv de BrO en pocos días) como para ser el origen de los halógenos causantes de la destrucción de ozono

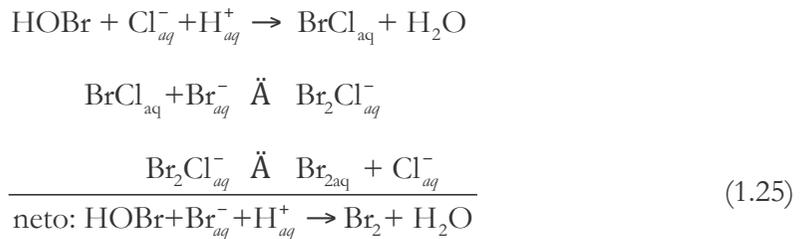
observada durante los ODEs. Se denomina como BE a la liberación catalítica de las especies reactivas del bromo procedente de la superficie del mar helado. La secuencia de reacciones que produce la destrucción de ozono es la siguiente:



La primera reacción de esta serie es una reacción heterogénea en la que el bromo inactivo ( $\text{Br}^\cdot$ ), un componente natural de la sal marina que se encuentra en la superficie helada, y que la mayoría de las veces se presenta en disolución o en cristales de hielo, libera en fase gaseosa  $\text{Br}_2$ .

Posteriormente, en presencia de luz solar y con el consumo de una molécula de ozono, se produce  $\text{BrO}$ . El resultado neto del ciclo es la liberación de dos átomos reactivos de bromo a partir de un átomo de bromo inactivo ( $\text{Br}^\cdot$ ) y una especie de bromo activo ( $\text{HOBr}$ ). Este proceso lleva a un crecimiento exponencial de la concentración de bromo activo en fase gaseosa en la atmósfera con el consumo de una molécula de ozono en el proceso.

La sal marina es una fuente natural de haluros como el  $\text{Cl}^\cdot$  y  $\text{Br}^\cdot$ , siendo la concentración de  $\text{Cl}^\cdot$  generalmente varios órdenes de magnitud mayor que la de  $\text{Br}^\cdot$  en la nieve polar sobre el mar helado o sobre tierra cerca de la costa [Simpson et al., 2007]. La primera reacción del ciclo anterior es una abreviación de diversos pasos siendo posible el siguiente mecanismo:



En la superficie, sobre la cobertura de nieve, se han registrado concentraciones superiores a 30 pptv de Br<sub>2</sub> y BrCl.

Concluyendo, el bromo activo (Br y BrO) actúa como sustancia catalítica para la destrucción de ozono. Una generación de bromo autocatalítica a partir de la superficie marina de hielo, la llamada explosión de bromo, proporciona suficiente bromo en fase gaseosa para que se produzcan los ODEs observados.

#### **1.3.4.3 Características de ODEs. Relación con las variables meteorológicas**

De acuerdo con el conocimiento actual, los ODEs se producen de manera regular en la capa límite polar en primavera, tanto en el Ártico como en la Antártida, cuando la luz solar regresa a las latitudes altas pero las temperaturas son aun bajas. En el Ártico, los ODEs se producen durante los meses marzo a mayo [Tarasick y Bottenheim, 2002; Bottenheim y Chan, 2006] y en la Antártida durante los meses de agosto a noviembre [Simpson et al., 2007].

La ausencia de estos eventos durante el verano y el otoño está relacionada con la estabilidad de la capa de mezcla y la disponibilidad de una superficie con alto contenido en sal sobre el hielo marino (esta puede ser salmuera o FF). La figura 1.5 es un esquema extraído de Lehrer et al., 2004 donde se muestran que requisitos deben darse para la producción de un ODE y que, únicamente durante la primavera, con la llegada de la radiación solar, se cumplen todos estos requisitos.

La superficie de hielo no solo disminuye durante el verano, sino también disminuye la cantidad de sal marina sobre la superficie de hielo, ya que el agua derretida transporta la sal en superficie de nuevo al océano. Por otro lado, debido a la asimetría del ciclo anual de temperatura y hielo marino comparado con el ciclo de la radiación solar, en primavera se observa una mayor inversión de la temperatura que en otoño, y por consiguiente, una capa límite más estrecha. La radiación solar es simétrica con respecto a los solsticios, sin embargo, la temperatura y los ciclos de hielo marino están desplazados. En primavera, la temperatura es significativamente menor y hay más cobertura de hielo marino. En otoño se observa menos cobertura de hielo marino y temperaturas más elevadas. Todo esto conduce a una mayor activación de halógenos en primavera que en otoño [Lehrer et al., 2004].

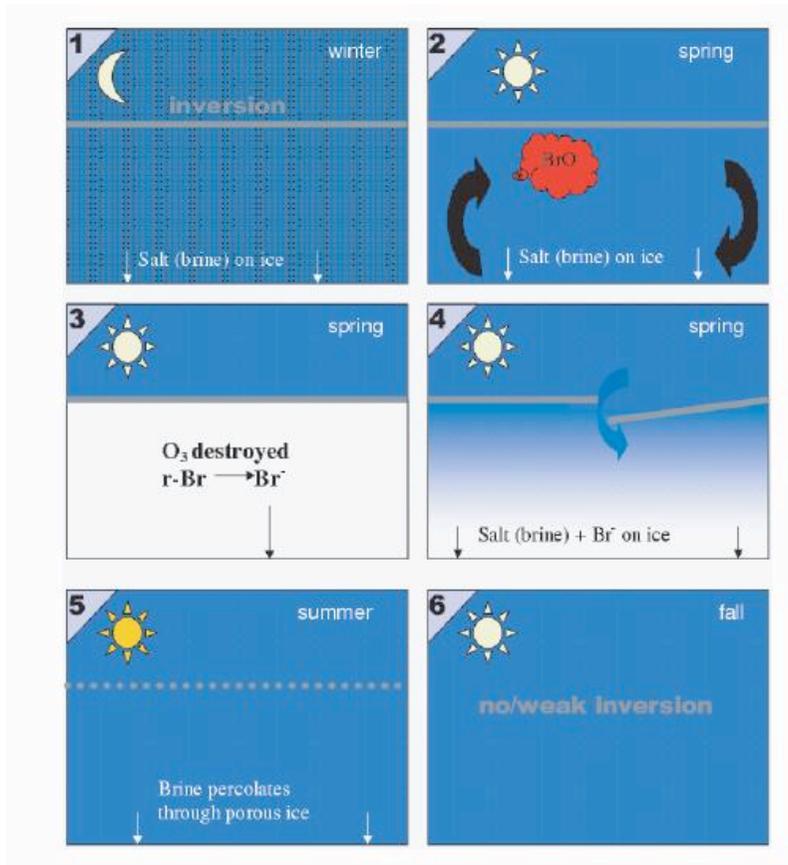


Figura 1.5. Cambios estacionales de los factores que influyen en las BE y en los ODEs. Solo en primavera se cumplen todos los requisitos. Gráfico obtenido de Lehrer et al., 2004.

La mayoría de las observaciones de ODEs se han registrado en zonas costeras cuando el océano está helado y cubierto de nieve. Sin embargo, también pueden registrarse estos eventos debido al transporte de masas de aire de baja concentración de ozono a otras regiones. En el estudio de ODEs es importante distinguir entre los ODEs registrados en la estación que provienen de una masa de aire pobre en ozono, los debidos a procesos de destrucción química de ozono *in situ*, o los que son producto de una combinación de ambos procesos. La formación del ODEs será diferente en función del mecanismo que lo origine [Simpson et al., 2007]:

**Caso A.** Se denomina ODEs físicos o de transporte a los ODEs asociados al transporte de masas de aire pobres en ozono procedentes de otras regiones, siendo la disminución en la concentración de ozono detectada muy rápida, del orden de horas, y normalmente elevada. Estos episodios en general están asociados a cambios de la velocidad y dirección del viento [Jones et al., 2006]. Durante el tiempo en el que se produce el evento, la capa límite es estable y la velocidad del viento es baja, inferior a 5 m/s [Jones et al., 2009]. La recuperación del ozono viene asociada a un cambio en la dirección del viento y a un aumento en su velocidad, dando lugar a una ruptura de la capa límite mezclándose el aire pobre en ozono de la superficie con el aire más rico el ozono de las capas superiores.

**Caso B.** Los ODEs químicos tienen lugar cuando la destrucción de ozono por bromo es *in situ*. En este caso la disminución en la concentración de ozono observada es normalmente más lenta y no tan intensa, del orden de días [Jones et al., 2006], aunque en ocasiones se han registrado destrucciones químicas de ozono drásticas del orden de horas [Jacobi et al., 2006; Halfacre et al., 2014]. La destrucción de ozono se produce por reacción con el bromo presente en la estación. La existencia de radiación solar es esencial para que la reacción de destrucción tenga lugar, por lo que este tipo de ODEs solo ocurren en periodos de luz. Además, durante este tipo de episodios pueden observarse variaciones en la destrucción de la concentración de ozono producidas por el ciclo de radiación diaria. Durante el tiempo de duración de ODE, la velocidad del viento es normalmente baja. Sin embargo, esto no es condición indispensable ya que han sido detectados ODEs con velocidades de viento superiores a 12 m/s con BS, una situación de capa límite no estable y estratificada [Jones et al., 2009 y 2010; Frieß et al., 2011].

**Caso C.** También es posible que se produzca una combinación de ambos casos. Un proceso de transporte de masas de aire con poco contenido en ozono podría amplificarse debido al bromo presente en la estación, produciendo descenso adicional de ozono debido a la destrucción química *in situ*.

Desde el conocimiento de estos eventos ha habido un gran interés por estudiar la influencia de las condiciones meteorológicas en el desarrollo de los mismos. En cuanto a la temperatura existen evidencias que indican que temperaturas bajas dan lugar a ODEs más intensos por varios motivos. En primer lugar, la existencia de una capa límite estable y fría efectivamente impide o reduce el intercambio de aire entre la masa de aire pobre en ozono con las capas superiores, ricas en ozono [Tarasick y

Bottenheim, 2002; Lehrer et al., 2004], además incrementa la eficiencia de la destrucción de ozono por bromo [Jacobi et al., 2010]. Es segundo lugar, cuando una masa de aire fría proveniente del continente y se mueve sobre la superficie del océano, más caliente y con hielo en formación, se genera un incremento del gradiente de temperatura que potencia el intercambio atmosférico, permitiendo una mayor liberación del bromo del océano a la atmósfera [Pöhler et al., 2010] y en consecuencia, la formación del ODEs es más frecuente.

Aun habiéndose registrado ODEs más intensos a bajas temperaturas, estos se pueden producir en un amplio rango de temperaturas [Zeng et al., 2003; Bottenheim et al., 2009; Neuman et al., 2010]. Koo et al. [2012] encuentra en el Ártico una relación directa con los cambios de temperatura, es decir, el ODE ocurre en periodos de descenso de temperatura, lo que podría ser un reflejo de los cambios de presión relacionados con cambios en las condiciones sinópticas [Jacobi et al., 2010].

#### **1.3.4.4 Escala temporal y espacial de los ODEs**

El conocimiento sobre el papel de los halógenos en la producción de los ODEs ha aumentado estos últimos años, sin embargo, existen todavía incertidumbres sobre las características básicas de estos, tanto en su escala espacial como temporal.

La duración típica de un ODE es del orden de dos o tres días, aunque se hayan registrado ODEs de mayor duración, hasta semanas de duración en el Ártico. El final del ODE con la recuperación del ozono depende en gran medida de las condiciones meteorológicas. La mezcla vertical u horizontal con aire rico en ozono es un mecanismo eficaz para que se restablezca el ozono perdido, ya que los valores observados de  $\text{NO}_x$  en la atmósfera polar son bajos y no garantizan la producción química de ozono.

Las estaciones de medidas son escasas, tanto en el Ártico como en la Antártida, y sus registros únicamente nos proporcionan una idea de la existencia esporádica de un ODE sobre la estación. Las medidas de BrO de satélite sobre el Ártico y la Antártida muestran grandes “nubes” de BrO sobre los océanos. La superficie del Océano Ártico, iluminada durante la primavera, cubierta de hielo y estable frente a la mezcla vertical, es una situación ideal para la destrucción de ozono. Surge entonces la hipótesis de que el aire pobre en ozono podría ser es una norma común de la capa límite ártica durante la primavera, y que el ozono solo es observable en situaciones de mezcla vertical o

transporte horizontal, llevando a la superficie de forma temporal el ozono existente en los niveles más altos o de otras regiones de latitudes más bajas. De hecho, los datos obtenidos de la expedición ártica con la goleta “TARA” en 2006-2008, confirman largos periodos en primavera de hasta semanas con ausencia total de ozono sobre el Océano Ártico [Bottenheim et al, 2009; Jacobi et al., 2010].

Jones et al., en 2013 realizan un estudio de los eventos de destrucción de ozono mediante la instalación de una red de medidores portátiles autónomos de ozono en la Antártida. En su estudio utiliza además medidas de instrumentación permanente en algunas estaciones donde se realizan medidas rutinarias de ozono, entre ellas Belgrano. El objetivo de la investigación es estudiar la extensión horizontal de estos eventos mediante los registros de un año completo de medidas. La red cubre un área de 1200 km a lo largo de la costa, introduciéndose hasta 300 km hacia el interior del continente y hasta 2000 m sobre el nivel del mar. Del estudio se deduce que algunos eventos son exclusivos de una sola estación, implicando una destrucción local de ozono, mientras que otros son recogidos por todos los analizadores pertenecientes a la red de manera simultánea, sugiriendo que la extensión de estos eventos puede ser de al menos la extensión de la red de analizadores, esto es 1200 km. Los resultados demuestran que durante la primavera antártica, grandes áreas sobre el mar de Weddell (MW) se encuentran empobrecidas en ozono. Estas masas de aire pobres en ozono pueden ser observadas o no en las diversas estaciones dependiendo en gran medida del transporte de las mismas, es decir, si la estación se ve afectada por un flujo procedente del MW o si se ve afectada por flujos continentales.

#### **1.3.4.5 Extensión vertical**

La mayor parte de los estudios sobre la distribución vertical de los ODEs se han focalizado en la capa marina ártica y tienen una extensión vertical entre la superficie y 100 - 400 m [Tarasick y Bottenheim, 2002; Bottenheim et al., 2002; Strong et al., 2002; Tackett et al., 2007]. Su extensión vertical puede aumentar a medida que avanza la primavera, variando entre los 100 y 200 m a comienzo de la primavera hasta los 1-2 km al final de la estación [Bottenheim et al., 2002; Ridley et al., 2003]. Solberg et al. [1996] registró algunos episodios de destrucción de ozono de extensión hasta 2 km sobre el Ártico noruego. En la Antártida los estudios son más escasos. Aun así se ha observado que su extensión varía desde algo menos de 100 m hasta varios kilómetros de altura.

Además, medidas de BrO realizadas con instrumentación DOAS en Alert [Hönninger y Platt, 2002], Hudson Bay [Hönninger et al., 2004], y Neumayer, Antártica [Frieß et al., 2004] muestran que aire rico en BrO a menudo se observa en superficie e incluso puede elevarse hasta los 4 km [Frieß et al., 2004].

#### **1.3.4.6 Tipos de observaciones realizadas**

El estudio de los ODEs está basado en diferentes tipos de observaciones realizadas desde tierra, avión [Ridley et al., 2003], barcos rompehielos [Jacobi et al., 2006] y barcos [Botenheimer et al., 2009]. Las observaciones de satélite son de gran utilidad ya que proporcionan información de BrO con una gran cobertura espacial. Las medidas reflejan la presencia de BrO, principalmente sobre la superficie de agua helada, permitiendo de nuevo establecer la relación con las reducciones de ozono observadas sobre la superficie de mar helado [Richter et al., 1998; Wagner y Platt, 1998; Wagner et al., 2001].

#### **1.3.5 Implicaciones de los ODES en la atmósfera**

Los eventos de destrucción de ozono se producen de manera natural y no son consecuencia del efecto de la contaminación antropogénica. Sin embargo, su frecuencia e intensidad en el futuro está en gran parte motivada por la influencia antropogénica en el sistema climático. El calentamiento global tiene gran repercusión en la frecuencia e intensidad de estos eventos, ya que estos están asociados a mecanismos relacionados con el hielo marino. Numerosos trabajos han puesto de manifiesto la influencia del calentamiento sobre la extensión y espesor de la cobertura del hielo de las regiones polares. Estos trabajos exponen una serie de consecuencias que el calentamiento global puede ocasionar en los ODEs. No todos los efectos repercuten de la misma manera, algunos inducen a un incremento y otros a una disminución. Globalmente parece que el efecto total es hacia una mayor frecuencia de ODEs como consecuencia del incremento de la temperatura [Simpson et al., 2007], aunque será necesario un mayor conocimiento de los mecanismos relacionados para confirmar este efecto.

Debido a las características físico-químicas del ozono, este gas juega un papel muy importante en el balance radiativo del sistema climático. Los cambios en su concentración en la troposfera modifican los flujos de radiación de onda corta y larga. Por lo tanto es de gran interés estimar el impacto que puede tener en la radiación las

modificaciones en la concentración de ozono producida por los denominados ODEs en las regiones polares. La consecuencia que produce una variación en la concentración de ozono depende de la altura donde se produzca. Un cambio en la proporción de mezcla en superficie produce una variación despreciable en la radiación infrarroja, sin embargo, un aumento de ozono en la alta troposfera conlleva un calentamiento en la superficie [Lacis et al., 1990]. Por lo tanto, la disminución de ozono que se produce en los primeros kilómetros de la troposfera como consecuencia de los ODEs puede afectar a la troposfera libre debido a la mezcla vertical y producir un enfriamiento.

Algunos autores empleando distintos modelos radiativos han estimado el impacto que supone una variación en la columna troposférica de ozono de 3 DU (Unidades Dobson) en el forzamiento radiativo, concluyendo que el cambio es pequeño. Sin embargo, la frecuencia e intensidad de estos eventos podrían suponer destrucciones mayores debido al aumento de temperatura producido por el cambio climático.

Al igual que los ODEs pueden alterar el balance radiativo, también los cambios en el flujo radiativo modifican la intensidad de estos eventos. Uno de los fenómenos antropogénicos que alteran el flujo radiativo en las regiones polares es el conocido “agujero de ozono”. La destrucción de ozono en la estratosfera afecta a la radiación solar en el rango 280 - 315 nm, con importantes implicaciones en fotoquímica de la troposfera.

Actualmente existe incertidumbre sobre la influencia de ciertos factores en el futuro de los ODEs, en particular, si la frecuencia e intensidad de los mismos puede aumentar como consecuencia del calentamiento global. Otro tema en debate es el estudio de la alteración de la química troposférica como consecuencia de la disminución de ozono durante estos fenómenos. Los modelos químicos, las simulaciones en laboratorio y las medidas *in situ* de ozono y otros gases relacionados con su equilibrio son las claves para mejorar el conocimiento de estos fenómenos. Los resultados de los trabajos presentados en esta memoria contribuyen de manera significativa a entender los mecanismos involucrados en los eventos de destrucción de ozono en las regiones polares.

### 1.3.6 Observaciones de ozono en la Antártida

Las observaciones de ozono superficial en la Antártida son escasas y dispersas, comparadas con otras áreas de la Tierra, incluido el Ártico. La tabla 1.2 muestra las estaciones documentadas en las que se realizan medidas en continuo de ozono. El número de estaciones es muy limitado y además, no proporcionan una cobertura global del continente antártico. La mayoría de las estaciones son de costa, a excepción de Polo Sur y Concordia, que son continentales. En definitiva, no existe una climatología completa del comportamiento del ozono troposférico en el amplio continente Antártico.

Los instrumentos de satélite, aunque posean una cobertura cuasi-global aun no han conseguido medir con exactitud el ozono troposférico. La columna total de ozono en la troposfera se obtiene a partir de la extracción de la columna estratosférica (determinada mediante sensores de orientación al horizonte) a la columna total (medida con sensores orientados al nadir) [Fishman et al., 1990]. La alta concentración de ozono en la estratosfera hace que sea difícil la discriminación del ozono troposférico en sensores de orientación al horizonte.

Además de la investigación de ozono superficial en las estaciones de observación permanente, se realizan estudios de ozono superficial en campañas cortas de medida, ya sea con la instalación temporal de monitores en estaciones de verano [Cristofanelli et al., 2008], o la instalación de instrumentación autónoma en zonas no monitorizadas [Bauguitte et al., 2011; Jones et al., 2013], con la realización de expediciones por tierra [Frey et al., 2005] o en campañas aeroportadas [Slusher et al., 2010], pero siempre durante los meses de verano. También se realizan estudios de ozono troposférico con el uso de sondeos de ozono en aquellas estaciones, también escasas, en las que se realizan ozonosondeos [Tarasick y Bottenheim, 2002], permitiendo obtener información sobre la extensión vertical de los ODEs.

Estación	Coordenadas y Elevación	País	Instrumento operado por:	Desde
Marambio	64° 14' S, 56° 38' O 198 m a.s.l	Argentina	SMNA	2013
Dumont d'Urville	66° 40' S, 140° 01' E 40 m a.s.l	Francia	IPEV	2004
Syowa	69° S, 39°35' E 21 m a.s.l	Japón	JMA	1998
Zhongshan	69° 22' S, 76° 21' E 18 m a.s.l	China	CAA	2008
Newmayer	70° 37' S, 08° 22' O 42 m a.s.l	Alemania	AWI	1982
Sanae	71°40' S, 2° 15' O 851 m a.s.l	Sudáfrica	SAWS	2003
Concordia	75° 06' S, 123° 20' E 3220 m a.s.l	Francia/Italia	ISAC	2006
Halley	75° 33' S, 26° 32' O 30 m a.s.l	Reino Unido	BAS	2003
Arrival Height	77° 48' S, 166° 46' O 184 m a.s.l	Nueva Zelanda	NOAA/ESRL	1986
Belgrano II	77° 52' S, 34° 37' O 30 m a.s.l	Argentina	INTA	2007
South Pole	89° 59' S, 24° 48' O 2810 m a.s.l	EEUU	NOAA/ESRL	1976

*Tabla 1.2. Estaciones de medida de ozono superficial en la Antártida y el año en que se comenzó la monitorización. Se incluye el país que opera la base y el instituto que opera el instrumento. SMNA: Servicio Meteorológico Nacional (Argentina); IPEV: L'Institut polaire français Paul-Émile Victor, (Francia); JMA: Japan Meteorological Agency (Japón); CAA: Chinese Arctic and Antarctic Administration (China); AWI: Alfred Wegener Institute (Alemania); SAWS: South African Weather Service, Sudáfrica; ISAC: Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima (Italia); BAS: British Antarctic Survey (Reino Unido); NOAA/ESRL: Earth System Research Laboratory, NOAA (Estados Unidos).*

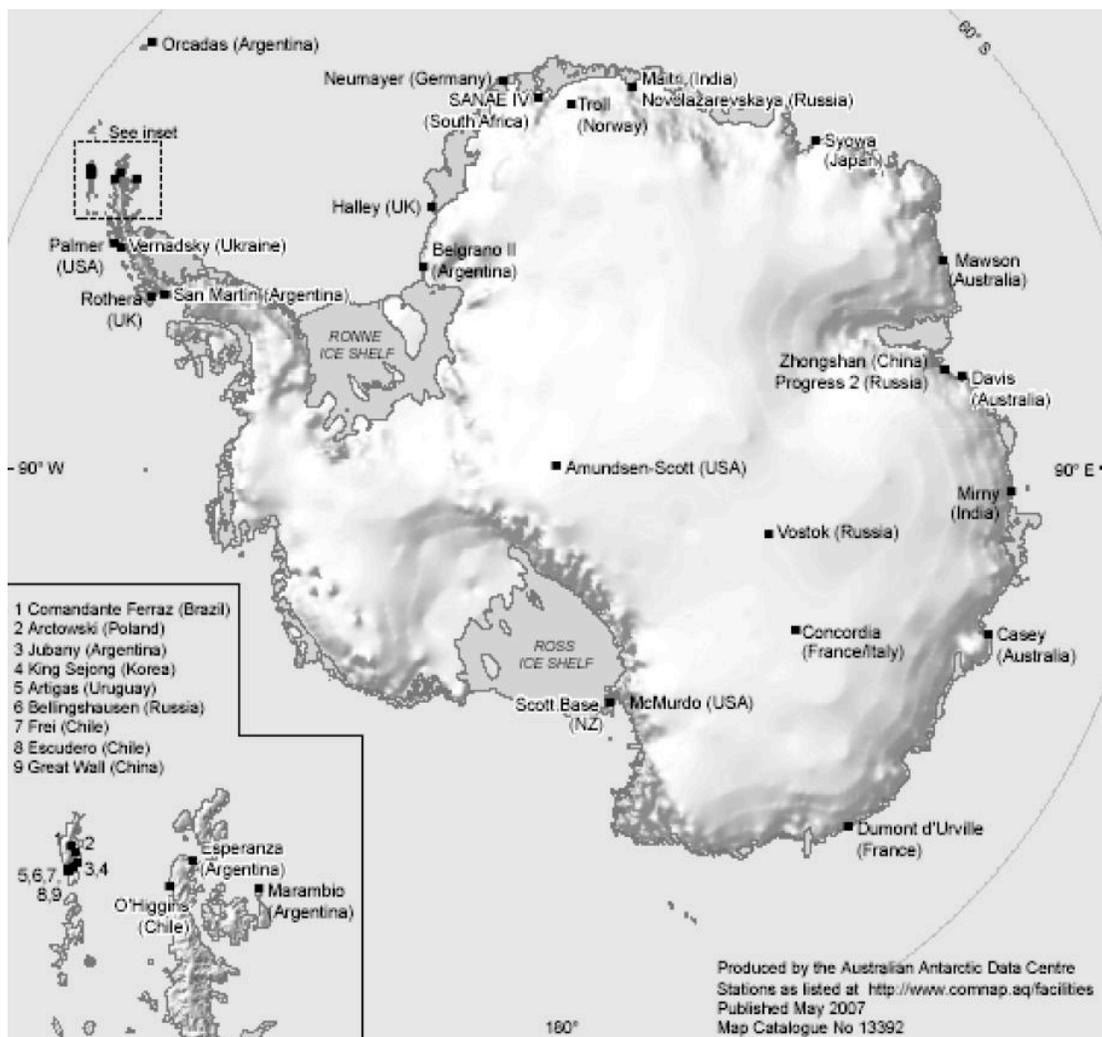


Figura 1.6. Mapa de estaciones permanentes en la Antártida (no necesariamente con instrumentación de medida de ozono superficial).

## **PARTE II. INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA**

### **Capítulo 2**

#### **Estación de Belgrano**



## 2.1 GEOGRAFÍA Y METEOROLOGÍA DE LA ANTÁRTIDA

La Antártida juega un papel fundamental en sistema climático global al ser el principal sumidero de calor de la Tierra, de modo que ejerce un papel fundamental en la circulación atmosférica global a diferentes latitudes. Debido a la gran radiación solar reflejada por la nieve y el hielo y a la noche polar, el balance radiativo da lugar a un enfriamiento de las latitudes altas. Por otro lado, la Antártida es una región cubierta permanentemente de nieve y hielo. La presencia del hielo y la nieve influye de manera considerable en el régimen de vientos, temperatura y los sistemas sinópticos sobre y alrededor del continente. Las características de los océanos y en particular el comportamiento de la Corriente Circumpolar Antártica, junto con la presencia del hielo y los distintos papeles que desempeña, añaden complejidad al clima de la región.

### 2.1.1 Características físicas de la Antártida y el hielo marino

El continente antártico se encuentra en la zona más austral de la Tierra y está situado prácticamente en su totalidad dentro del Círculo Polar Antártico (66° 33' 39" S). El continente se encuentra aislado completamente del resto de los continentes y rodeado del Océano Glacial Antártico. Este aislamiento le da unas características climáticas muy singulares que no se observan en otros lugares.

Es un continente prácticamente circular de no ser por la Península Antártica y por dos amplias bahías, la del mar de Weddell y la del mar de Ross. Sus características topográficas permiten dividir el continente en dos partes, cuya frontera son las Montañas Transantárticas que atraviesan el continente de norte a sur. El continente queda de esta forma dividido en la Antártida Oriental y la Antártida Occidental, quedando la península Antártica incluida dentro de la Antártida Occidental. La Antártida Occidental posee además dos plataformas de hielo permanentes muy importantes, que son la de Ronne y la de Ross, en el mar de Weddell y mar de Ross respectivamente. La altura promedio del continente antártico es de 2200 m<sup>14</sup>. El área más elevada del continente es la Meseta Antártica, situada en la Antártida Oriental. Una característica importante de la Antártida Oriental, es el gran desnivel que existe en gran

---

<sup>14</sup> Es espesor del casquete de hielo varía entre los 2000 y 2500 metros, llegando a los 4000 m en algunas zonas.

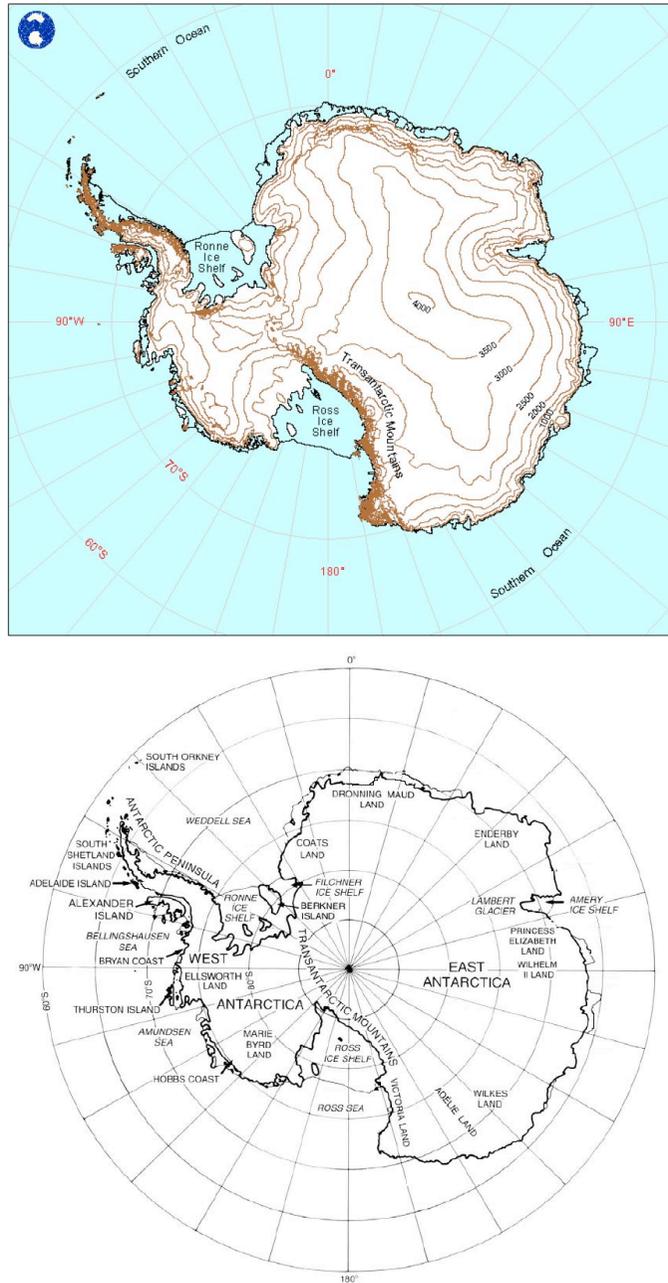


Figura 2.1. Panel superior: mapa orográfico de la Antártida. Panel inferior: principales regiones del continente antártico. Mapas elaborados por el BAS obtenidas del "The International Antarctic Weather Forecasting Handbook".

parte de esta región; la superficie de hielo se eleva de forma abrupta desde la costa hacia el interior alcanzando los 2000 m de altura en tan solo 400 km (véase figura 2.1).

La superficie del continente antártico es de  $14 \times 10^6$  km<sup>2</sup>, y está prácticamente cubierta de nieve y hielo (98% del continente). En esta extensión se incluyen las plataformas de hielo permanente de Ronne y de Ross y algunas zonas de hielo marino permanente unido al continente. Las plataformas de hielo de Ronne y de Ross se extienden varios cientos de kilómetros desde la costa con un espesor variable de entre 100 y 500 m. En el resto de la costa, las plataformas de hielo son menos extensas, de solo unas decenas de kilómetros.

En cuanto a la superficie del continente, hay que tener en cuenta los mares que rodean la Antártida, ya que al congelarse parcialmente durante el invierno y la primavera representan una gran extensión adicional. Su extensión tiene una variación estacional de aproximadamente  $17 \times 10^6$  km<sup>2</sup> [Comiso et al., 1997]. Al final del invierno la superficie de hielo marino o banquisa logra su máxima extensión, llegando a alcanzar los  $20 \times 10^6$  km<sup>2</sup>. Este hielo se denomina hielo de primer año<sup>15</sup>, no tiene más de un invierno de crecimiento y un espesor máximo de 2 m. La superficie de hielo marino que se mantiene tras el invierno<sup>16</sup> es de aproximadamente  $3 \times 10^6$  km<sup>2</sup> y se haya concentrada principalmente en la zona del mar de Weddell, del mar de Ross y al este de la península Antártica. En menor proporción también el hielo marino perdura unas pocas decenas de kilómetros adheridas a la costa del resto continente. La mayor parte del *multiyear ice* existente en la Antártida cubre la zona del mar de Weddell.

La superficie del océano alcanza su máxima temperatura en los meses de enero y febrero. A este periodo se le denomina periodo de mar abierto. Posteriormente, el océano comienza a enfriarse dando comienzo a un complejo proceso de formación de hielo marino o banquisa cuando la temperatura alcanza el punto de congelación (-1.8 °C). En este punto, el océano se va cubriendo gradualmente de un hielo salado. Este proceso que comienza en las latitudes más altas, principalmente en las regiones de los mares de Weddell y de Ross, y continúa posteriormente alrededor de toda la costa antártica. La banquisa de esta forma va avanzando gradualmente desde la costa hacia mar adentro formándose una capa aproximadamente de 1.5 m de espesor. Algunas

---

<sup>15</sup> Término inglés *first year ice*.

<sup>16</sup> Término inglés *multiyear ice*.

áreas se cubren de polinias<sup>17</sup> costeras durante algún tiempo debido a los fuertes vientos continentales dirigidos hacia el exterior de la costa. El hielo marino alcanza su máxima extensión durante los meses de septiembre a octubre. Sin embargo, solo una pequeña fracción de hielo marino cercana al continente antártico permanece inmóvil junto a la costa. La mayor parte del hielo consiste en una extensa banda alrededor del continente denominada hielo a la deriva o *pack* de hielo, formando piezas rotas<sup>18</sup> con un amplio rango de tamaños, edades o grosor. Existen frecuentemente áreas abiertas o canales<sup>19</sup> entre las piezas de hielo y es común que exista hielo marino en distintos estados de desarrollo en una misma área. El *pack* de hielo se mueve generalmente de Oeste a Este dentro de la corriente Circumpolar Antártica, alcanzando en ocasiones una velocidad de deriva 0.2 m/s (18 km /día).

Al congelarse el agua del mar, se libera una gran proporción de sal. Esto conlleva un incremento de la salinidad y un aumento de la densidad del agua justo por debajo del hielo recién formado. La presencia de la banquisa puede aumentar el albedo del océano a altas latitudes de un 10% hasta un 80% o más. El aumento del albedo implica una mayor radiación reflejada hacia el espacio, así como una menor transferencia de calor entre el océano y la atmósfera, manteniendo así el aire frío y seco característico de la Antártida. A medida de que la superficie del océano se va cubriendo de hielo, el albedo aumenta, descendiende la radiación absorbida por la superficie y la temperatura es más fría, lo que conduce a la formación de nuevo hielo.

Pasado el invierno, llega el proceso de fundido del hielo. La capa límite marina (aproximadamente unos 200 m de espesor) tiende a calentarse entre 1 y 2 °C por encima del punto de congelación del agua del mar. El proceso de descongelación ocurre principalmente desde la base y los costados del hielo, ya que estos están en contacto con el océano. El movimiento del *pack* de hielo crea más aguas abiertas y al aproximarse el verano el océano absorbe más radiación solar, se calienta la superficie del océano y aumenta la velocidad de fusión del hielo. Durante los meses de enero a marzo es el periodo de aguas abiertas, cuando la superficie del océano alcanza su máxima temperatura como ya se ha mencionado<sup>20</sup>.

---

<sup>17</sup> Polinias: aberturas en forma irregular entre el hielo a la deriva y la costa o entre el hielo a la deriva y el frente de hielo costero que pueden contener escombros de hielo o hielo nuevo. Se producen cuando el agua relativamente caliente alcanza la superficie.

<sup>18</sup> Término inglés *floes*.

<sup>19</sup> Término inglés *leads*.

<sup>20</sup> Información sobre el hielo marino obtenida del "The International Antarctic Weather Forecasting Handbook", 2003.

Este proceso descrito sobre la evolución estacional de la formación de hielo marino y su descongelación juega un papel muy importante en los mecanismos de destrucción de ozono superficial, objeto de estudio en esta memoria.

### 2.1.2 Papel del hielo en la destrucción de ozono

El papel del hielo marino así como los procesos de formación de este y las distintas estructuras que presenta, son de gran importancia para la liberación de bromo, responsable de la destrucción de ozono producida en las estaciones costeras antárticas. Como ya se ha expuesto en el capítulo anterior, la mayor fuente de especies bromadas reactivas (Br y BrO) es el bromo procedente de la sal del agua del mar que se libera a la atmósfera a través de una serie de reacciones fotoquímicas y heterogéneas conocidas como “explosiones de bromo” (véase el apartado 1.3.4.2).

Las observaciones de satélite muestran elevadas columnas verticales de BrO sobre el hielo marino de reciente formación, mientras que sobre el hielo marino de varios años apenas se observa, y este hecho es reflejo de que el hielo joven, al tener mayor salinidad que el hielo de varios años, libera a la atmósfera una mayor proporción de BrO [Wagner et al., 2001]. Los procesos de interacción entre la superficie de hielo y de nieve con la atmósfera juegan un papel importante. La investigación sobre las fuentes de bromo y el medio donde el bromo inactivo pasa a convertirse en bromo reactivo, como son por ejemplo: la superficie de hielo marino y la nieve caída sobre el hielo, los aerosoles marinos, la salmuera, las FF o la BS, está en auge en la actualidad [Simpson et al., 2015].

Durante el proceso de formación del hielo, la sal marina es expulsada de los cristales de hielo en formación hacia la superficie en un proceso denominado *brine rejection*, en el que una capa de salmuera, altamente salina se forma sobre el hielo reciente [Richardson y Keller, 1966]. El motivo que justifica que la salinidad del hielo marino que ha sobrevivido al verano o hielo de varios años sea menor que la del hielo joven recién formado, es que la salmuera desaparece completamente durante el verano filtrándose hacia el océano por el hielo en el proceso de derretimiento.

La capa de salmuera es el medio sobre el que se forman las FF. Las FF consisten en múltiples y delicadas estructuras cristalinas de hielo que se desarrollan bajo condiciones de bajas temperaturas y viento en calma. Comienzan su crecimiento en zonas donde el hielo marino, que se está formando, alcanza un espesor de entre 5 - 8 mm [Martin et al.,

1995]. Se ha observado que la capa de salmuera persiste a temperaturas inferiores a las necesarias para la formación de las FF, temperaturas entre -10 y -20 °C [Cho et al., 2002]. En el Ártico se ha medido la salinidad de las FF, dando un valor de 115 g/kg, tres veces mayor que la salinidad medida en el océano [Rankin et al., 2002]. Las FF pueden cubrir áreas extensas sobre el hielo pero solo persisten unos pocos días ya que son destruidas por el viento o la nieve o transportadas a otros lugares. Las FF proporcionan una amplia superficie donde las especies bromadas se liberan a la atmósfera en las BE.

La nieve caída sobre la superficie marina helada también constituye una fuente de bromo. Esta nieve tiene un alto contenido en sal y la ha obtenido a través de diversos procesos. Estos pueden: el transporte de los aerosoles marinos por el viento del mar helado o de las políneas próximas, o de las FF hacia la nieve, o a través ser la migración ascendente de la sal desde la salmuera sobre el hielo marino hacia a la superficie [Dominé et al., 2004].

El viento intenso eleva la nieve con alto contenido en sal y la transporta a otros lugares proporcionando una fuente de bromo activo durante los eventos de BS [Yang et al., 2010; Jones et al., 2009; Frieß et al., 2011]. Obbard et al. [2009] sugieren que la BS podría haber adquirido su contenido en sal a través del contacto con las FF y, como consecuencia, una combinación de BS y FF podrían ser la mayor fuente de bromo en la atmósfera.

La figura 2.2 presenta un esquema de los posibles procesos de liberación de bromo activo en las distintas estructuras que presenta el hielo marino de primer año. Los procesos que se muestran son los siguientes:

1. Liberación de bromo activo ( $Br_x$ ) a la atmósfera a partir de la salmuera o las FF de manera directa.
2. Captación de bromo por la nieve durante un evento de BS y la subsiguiente liberación de bromo activo a la atmósfera..
3. Dispersión de las FF salinas a la atmósfera y la subsiguiente liberación de bromo activo.
4. Deposición de nieve o cristales de hielo altamente salinos sobre el bloque de nieve, con la subsiguiente liberación de bromo activo a la atmósfera.





Figura 2.3. Imagen de “frost flowers”. <http://www.antarcticglaciers.org/>

### 2.1.3 Meteorología y clima de la Antártida

Desde un punto de vista energético, en las zonas ecuatoriales de la tierra se produce un balance positivo de energía, mientras que las zonas polares el balance es negativo, es decir, la Tierra y su atmósfera se calientan en la franja subtropical y se enfrían en las zonas polares. Esta diferencia de temperatura entre el ecuador y las zonas polares hace que las masas de aire frío viajen hacia el ecuador y las masas de aire cálido se desplacen desde el ecuador hacia los polos, manteniendo así el balance energético del sistema y haciendo de la atmósfera un sistema en constante movimiento. La combinación de este transporte de masas de aire en combinación con la fuerza de Coriolis da lugar a la circulación meridiana hemisférica en la troposfera formada por tres células denominadas célula de Hadley, de Ferrel y Polar.

La célula de Hadley consiste en una circulación en la que el aire asciende en el ecuador, creando el cinturón tropical de bajas presiones. Cuando el aire alcanza la tropopausa es desviado principalmente hacia latitudes más altas, en dirección a los polos, llegando hasta una latitud aproximada de 30°. Entre 25° y 30° de latitud se produce subsidencia que conlleva la formación del cinturón subtropical de altas presiones. El aire en superficie se separa en dos ramas, creando los vientos alisios en el

ecuador y vientos hacia el polo hemisférico. Los vientos alisios de ambos hemisferios se encuentran cerca del ecuador, en una región llamada zona de convergencia intertropical, y contribuyen a la elevación de las masas de aire caliente.

La célula de Ferrel se encuentra situada a latitudes medias. Desde la célula de Hadley, parte del flujo que converge en superficie se dirige hacia latitudes medias, dando lugar, debido al efecto de Coriolis, a vientos del Oeste. Por otra parte, este flujo de aire se encuentra con las masas de aire frío que provienen de los polos. El aire polar, más frío y denso, interactúa por debajo del aire subtropical cálido y obliga de nuevo a estas masas de aire a ascender, entre 60° y 65°, creando una zona de bajas presiones subpolares originando el frente polar en latitudes medias-altas.

La célula Polar comprende la región entre 90° y 60°. El aire frío de niveles superiores en las zonas polares, genera subsidencia sobre los polos, produciendo un sistema altas presiones en los niveles bajos. Este sistema de altas presiones origina un flujo de aire en superficie desde los polos hacia latitudes subpolares, que desviado por la fuerza de Coriolis, genera un sistema de vientos de dirección Este (Oeste) en el hemisferio sur (norte). Alrededor de los 60° se produce convección y el aire asciende hasta llegar a la tropopausa, donde este aire se mueve hacia el polo, cerrándose el sistema de circulación de esta célula.

La Antártida se encuentra ubicada dentro de la célula Polar del hemisferio sur. El interior del continente se encuentra sometido de manera permanente a un régimen de altas presiones, y régimen de vientos en superficie en dirección Este. El continente, se encuentra rodeado de un sistema bajas presiones, llamada Baja Circumpolar Antártica, con fuertes vientos en dirección Oeste al norte de 60°.

La baja circumpolar que rodea la Antártida, que en promedio se encuentra situada entre los 60° y 74° S, es resultado de la actividad de centros de bajas presiones que se desplazan desde latitudes medias y se estacionan próximos al mar de Ross, los mares de Amundsen y Bellingshausen y al sector del mar de Weddell. La actividad ciclónica determina la posición de la baja Circumpolar Antártica que contempla una variación semi-anual. La baja es más intensa y se sitúa cerca del continente durante los equinoccios, cuando el gradiente horizontal de temperatura entre latitudes altas y latitudes medias, necesario para la formación de bajas a gran escala, muestra su máximo [Schlosser et al., 2011]. Por el contrario, se observa más débil y desplazada hacia el norte en los meses marzo y septiembre.

Como se ha comentado anteriormente, la superficie de la Antártida se caracteriza por la existencia de una fuerte inversión térmica. Este hecho se debe a las características singulares de su superficie. La superficie de nieve que cubre prácticamente la totalidad del continente y el alto albedo de la superficie hace que la mayoría de la radiación solar incidente en verano sea reflejada, y muy poca absorbida. Por otro lado, la superficie de nieve emite radiación infrarroja, lo que hace que la atmósfera inmediatamente adyacente se enfríe y la capa de la atmósfera entre los 100 y 500 m de altura absorba parte de la radiación infrarroja, produciéndose un calentamiento en esta capa de la atmósfera. Como resultado, la temperatura en la capa límite en la Antártida aumenta con la altura, es decir, se produce una inversión térmica, y esta es más pronunciada hacia el interior del continente. Esta inversión, más intensa durante el invierno debido a la ausencia de radiación solar, se debilita durante los meses de verano y puede desaparecer debido a la presencia de nubes o por la acción de mezcla producida por los vientos fuertes. El valor de la inversión térmica al este de la meseta antártica es en promedio en invierno de 25° C y está concentrada en unas pocas decenas de metros próximos a la superficie<sup>21</sup>. En las estaciones de costa del mar de Weddell se ha estimado una altura media anual de esta capa de inversión de 300 m [Zhang et al., 2011].

Otra de las características meteorológicas de la Antártida es la existencia de fuertes vientos catabáticos que se generan en el interior del continente favorecidos por el enfriamiento radiativo. Durante el descenso por las laderas de la meseta antártica se intensifican hasta converger en la costa. Allí se debilitan y se disipan en dirección al océano. Durante el invierno, la ausencia de radiación solar asociada con un mayor enfriamiento de la superficie, hace que el gradiente de temperatura a lo largo del continente sea mayor. Esto conlleva una circulación más intensa y vientos más fuertes. Los vientos catabáticos pueden además interactuar con los sistemas de bajas presiones cerca de la costa Antártica, alcanzando velocidades superiores a los 100 km/h durante días, en incluso se han medido vientos superiores a 200 km/h. Bajo condiciones de vientos fuertes, la nieve sobre la superficie se eleva hasta varios metros reduciendo la visibilidad. Este fenómeno es la denominada BS y puede ocurrir cuando la velocidad del viento es superior a los 40 km/h.

En el interior del continente se registran muy bajas temperaturas debido en parte a su gran elevación, ausencia de nubes y vapor de agua atmosférico, y a su aislamiento

---

<sup>21</sup> Información obtenida del "The International Antarctic Weather Forecasting Handbook", 2003

respecto de las masas de aire procedentes de los océanos circundantes, más húmedas y calientes. Es decir, la meseta Antártica es una región con muy bajas temperaturas a lo largo de todo el año y el aire es muy seco. Por lo tanto, la nubosidad en esta zona es baja y las precipitaciones escasas. A pesar de esto, las bajas temperaturas previenen de la evaporación y sublimación, y la capa de hielo aumenta cada año.

Por el contrario, en la costa, la humedad es mayor, y los sistemas de bajas presiones hacen que la nubosidad sea común, sobre todo en la Península Antártica. Las temperaturas son menos extremas que en el interior del continente, y prácticamente en todas las estaciones antárticas se registran durante el verano temperaturas por encima del punto de congelación. La precipitación sobre la Antártida es normalmente en forma de nieve o cristales de hielo.

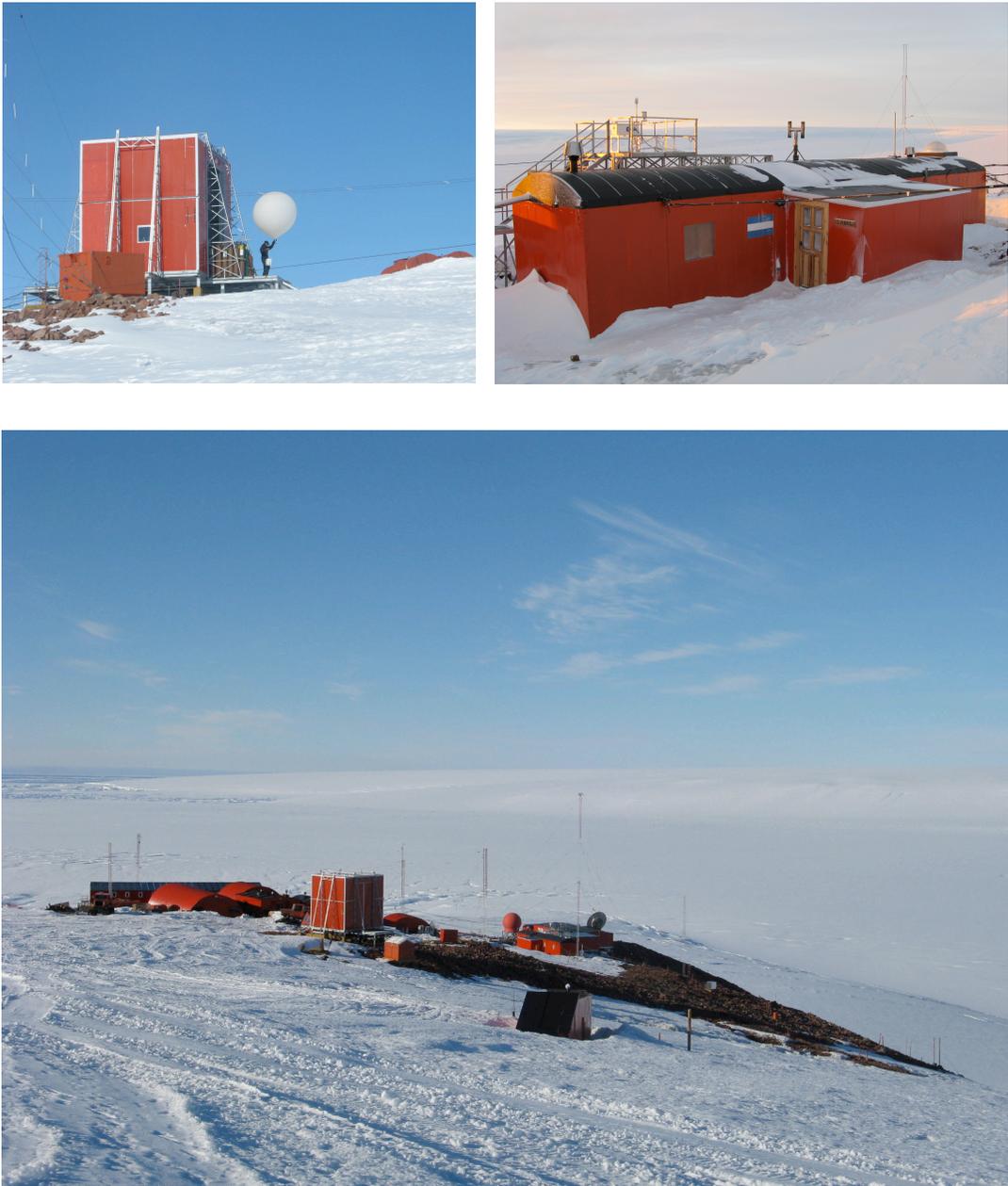
## 2.2 ESTACIÓN DE OBSERVACIÓN: BASE BELGRANO II

### 2.2.1 Convenio de colaboración DNA Argentina / INTA España

En el año 1992, el INTA y la DNA de Argentina firmaron un convenio de colaboración científica con el objetivo de formalizar las relaciones entre ambas instituciones que se iniciaron en 1988. El objetivo fundamental de las actividades que se vienen desarrollando desde entonces es la caracterización de la atmósfera antártica desde el punto de vista químico y de transporte desde tres estaciones Argentinas de la región antártica y subantártica. En concreto, las estaciones son: base Belgrano II (77° 52' S, 34° 37' O), base Marambio (64° 14' S, 56° 38' O) y Ushuaia (54° 49' S, 68° 19' O).

En 1994 se instalan de manera permanente tres espectrómetros basados en la técnica DOAS, que operando en el rango visible proporcionan las columnas verticales de ozono y NO<sub>2</sub>. Esta red de observación que se mantiene operativa en la actualidad ha sido ampliada con la incorporación de nuevos instrumentos en estas estaciones. En particular, la instrumentación instalada por el AIIA en Belgrano desde entonces se expone a continuación:

- En 1999, se instala un ozonosondeador con el objeto de obtener los perfiles verticales de ozono, presión, temperatura, humedad y viento.
- En 2004 se instala un medidor de ozono superficial con un doble objetivo. En primer lugar, el de calibrar las ozonosondas en superficie momentos antes de su lanzamiento. En segundo lugar, el de la monitorización del ozono superficial.
- En enero de 2009 se instala un Lidar MPL-4, con el objeto de estudiar la formación de las nubes estratosféricas polares (PSC en inglés) durante el invierno austral y su relación con la destrucción de la columna total de ozono que tiene lugar en primavera.
- En febrero de 2009 se instala una estación meteorológica.
- En diciembre de 2010, se ponen en marcha dos espectrógrafos DOAS multi-axis (MAXDOAS), uno de ellos operando en el rango de absorción del BrO y OCIO, y el otro en el rango del NO<sub>2</sub>, ozono e IO.



*Figura 2.4. Panel superior izquierdo: Lanzamiento de ozonsonda desde el galpón de inflado. Panel superior derecho: Vista del 'Laboratorio Belgrano' (LABEL), donde está instalada la instrumentación científica. Panel inferior: Base de Belgrano II.*

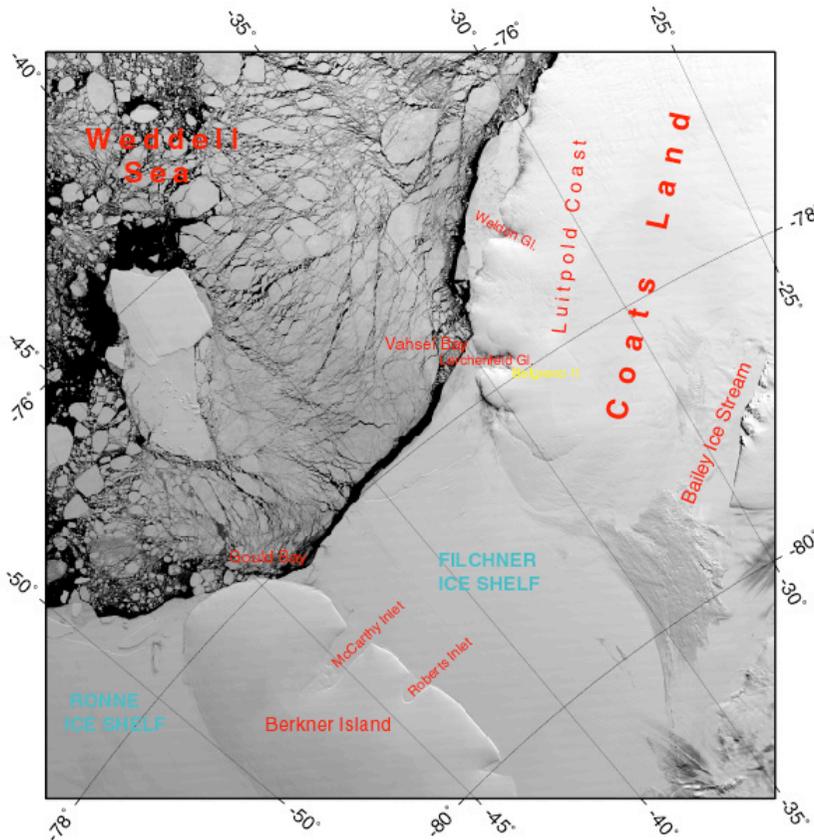


Figura 2.5. Imagen de Google Earth donde se muestran los principales accidentes geográficos y regiones de interés próximas a la Base Belgrano II (en amarillo).

La investigación realizada por el AIIA en la Antártida, ha sido financiada por fondos propios del INTA y con proyectos financiados por el Plan Nacional de I+D+i, ESA (European Space Agency) y la Comunidad Europea en sus diferentes Programas Marco, algunos de ellos han sido MARACA (2004 - 2007); VIOLIN (2011 - 2013); HELADO (2014 - 2016); QUOBI (2002 - 2004); QUILT (2001 - 2003); TASTE (2004 - 2007); MULTITASTE (2008 - 2011); CEORACLE-O3 (2006 - 2009); GEOMON (2007 - 2010) y NORS (2011 - 2014).

En este trabajo se utilizan datos procedentes de parte de la instrumentación instalada en la estación de Belgrano. En el capítulo 3 se trata en detalle aquellos instrumentos que han utilizados en la elaboración de esta memoria.

### 2.2.2 Características del emplazamiento

La base antártica Belgrano II pertenece a la República Argentina y fue fundada en 1978 reemplazando a la antigua Base General Belgrano, cuando esta fue desactivada. La base está operada por el Instituto Antártico Argentino (IAA). La estación está situada a latitud 77° 52' 29" S y longitud 34° 37' 37" O, ubicada en la Bahía Vahsel, posicionada sobre la Tierra de Coats. Se encuentra a una elevación de 256 m a.s.l, muy cerca de la plataforma de Hielo Filchner y a 25 km de la costa sur del mar de Weddell. La figura 2.5, es una imagen que muestra los principales accidentes geográficos de la región alrededor de la estación.

Una ventaja sobre otras estaciones antárticas es que se mantiene operativa durante todo el año, requisito imprescindible para los estudios atmosféricos que se realizan en ella. Además, el hecho de que sea una estación costera permite la investigación de los eventos de destrucción de ozono superficial, objetivo central en este trabajo.

El grupo responsable de la instrumentación científica (LABEL) está formado por dos o tres operadores con perfiles técnicos que han sido seleccionados por la DNA. Durante los meses previos a su estancia en Belgrano, se les imparte un curso de formación sobre la instrumentación científica que van a operar.

El acceso a la base es por mar o aire, y solo es posible durante los meses de verano, cuando las condiciones meteorológicas lo permiten. En algunas ocasiones, el suministro se lanza en paracaídas, por lo que es de suma importancia que todo esté debidamente protegido para que no se produzcan desperfectos.

Una de las características de la estación es que, al estar situada al sur del Círculo Polar, está influenciada por el efecto del día y la noche polar. Durante cuatro meses, entre los días 26 de octubre y 18 de febrero, el Sol no se llega a ocultar, es el día polar. La noche polar dura otros cuatro meses, entre el 24 de abril y 23 de agosto. Existe un periodo intermedio de cuatro meses de crepúsculo durante los cuales a medio día el Sol se ve cerca del horizonte. En la figura 2.6 se muestran las horas de luz en superficie con fondo amarillo. Se han superpuesto los ángulos de máxima elevación solar, en rojo, y mínima elevación solar en azul. En la estación de Belgrano, el Sol alcanza su máxima elevación aproximadamente a las 14 h UTC, y aproximadamente a las 02 h UTC el Sol alcanza su mínima elevación solar.

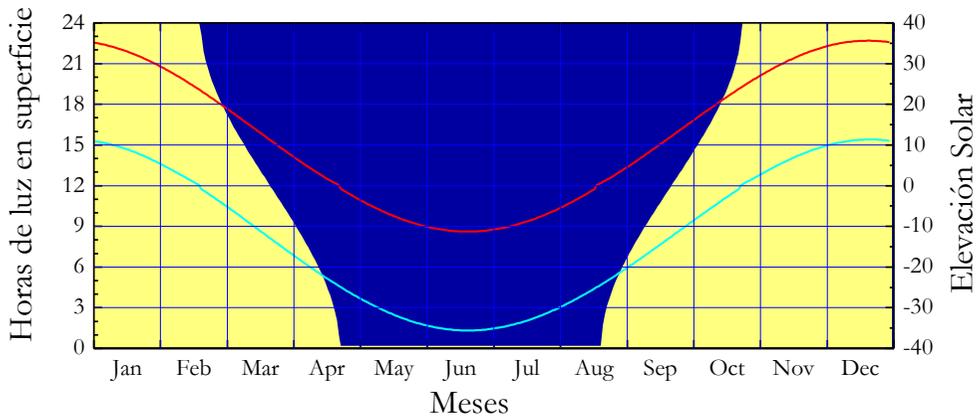


Figura 2.6. Eje izquierdo: horas de luz (amarillo) y oscuridad (azul) en superficie en la latitud a la que se encuentra situada la estación. Eje derecho: ángulos de elevación solar. La línea roja representa la máxima y la línea azul la mínima elevación diaria.

### 2.2.3 Meteorología de la estación

Como se ha comentado anteriormente, la estación de Belgrano se encuentra en el mar de Weddell, región afectada por un sistema de bajas presiones casi estacionario. Climatológicamente se encuentra dentro del régimen de vientos catabáticos de gran escala que influye a gran parte del continente antártico. En ocasiones, el sistema de bajas presiones en el mar de Weddell puede incrementar el flujo de vientos catabáticos originados en el interior del continente provocando vientos con fuerza de tormenta, en especial durante los meses de invierno y de primavera.

Las temperaturas en superficie oscilan entre los  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  en enero, y entre  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el mes de julio. Las más extremas registradas han sido  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las temperaturas son fuertemente dependientes de la cubierta de nubes, siendo esta bastante variable, con períodos de gran nubosidad o nubes asociadas a los sistemas de baja presión, alternando con intervalos libres de nubes. Durante los meses de verano, la nubosidad es más extensa que en invierno, debido a la humedad más alta causada por las abundantes políneas en el borde de la plataforma de hielo. La precipitación asociada a la nubosidad en Belgrano cae en forma de nieve.

Los valores medios mensuales entre los años 2007 y 2014 de velocidad del viento en superficie, así como los de temperatura en superficie, calculados a partir de los datos extraídos de la estación (véase apartado 4.2.2) se muestran en la tabla 2.1. Más información sobre la meteorología en la estación se encuentra en algunos de los apartados que componen este trabajo.

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
T (°C)	-4.1	-7.4	-13.6	-15.9	-17.6	-17.8	-20.9	-20.5	-18.1	-14.6	-8.4	-4.7
v (m/s)	3.0	4.2	4.3	4.8	4.6	5.3	5.2	5.2	5.3	5.0	4.7	3.5

Tabla 2.1. Medias mensuales de temperatura y velocidad del viento calculadas entre 2007-2014.

#### 2.2.4 Trayectoria de las masas de aire que llegan a la estación

Otro aspecto meteorológico fundamental para la interpretación de los datos de ozono en la baja troposfera ha sido la trayectoria de la masa de aire que llega a la estación en el momento en el que se realiza la medida. La clasificación de las masas de aire que llegan a la estación ha sido estudiada en detalle por el AIIA en el marco del proyecto VIOLIN [Adame et al., 2015]. Las trayectorias han sido calculadas utilizando el modelo de dispersión Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT, véase apartado 4.2) utilizando como ficheros de entrada los campos meteorológicos globales procedentes del European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF). El trabajo se ha realizado empleando la técnica de conglomerados a las trayectorias de las masas de aire que llegan a la estación de Belgrano para un periodo de 12 años (2000 - 2011) a distintas alturas (100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 y 4000 m). El objetivo es identificar las rutas principales de las masas de aire que llegan a la estación de Belgrano y analizar los escenarios meteorológicos asociados a cada tipo de trayectoria. En último lugar se analiza la variación estacional de las trayectorias encontradas.

Tipo de Transporte	Distribución Isobárica	Grupo	Nombre
Local	Débil gradiente isobárico	Continental	Continental Sur (C-S)
			Tierra de Coats (C-CL)
		Marino	Mar de Weddell (M-WS)
Largo recorrido	Anticiclónica	Continental	Tierra de Enderby (C-EL)
			Tierra de Wilhelm (C-WL)
	Ciclónica	Marino/ Continental	Península Antártica (MC-AP)
			Mar Amundsen (MC-AS)
			Océano Atlántico Sur (MC-SO)

Tabla 2.2. Rutas principales de las masas de aire que llegan a la estación de Belgrano [Adame et al., 2015].

El estudio identifica ocho rutas principales que podrían estar asociadas a distintos escenarios meteorológicos. Los recorridos encontrados son: marino (M), marino-continental (MC) y continental (C), con diferente distancia recorrida en función de su naturaleza. La figura 2.7 muestra la procedencia y recorrido de las rutas identificadas y la tabla 2.2 resume la clasificación de las trayectorias encontradas en función del tipo de transporte, recorrido realizado por la masa de aire y configuración isobárica.

Las masas de aire locales se atribuyen a un débil o ausente gradiente isobárico, situación, no favorable para el transporte de largo recorrido. En este caso se pueden presentar trayectorias marinas o continentales, y se observan únicamente en los niveles bajos (100 y 500 m). En esta situación el anticiclón se encuentra el interior del continente pero con un débil gradiente isobárico. Si el gradiente isobárico es nulo en el mar de Weddell y en la península Antártica pero existe un débil gradiente en el continente, los flujos procedentes del continente (C-S) son frecuentes. Cuando un centro de bajas presiones débil afecta al mar de Bellingshausen y a la península Antártida, las masas de aire son puramente marinas y procedentes del mar de Weddell (M-WS). Al aumentar el gradiente isobárico ligeramente en la meseta, los flujos locales provendrían de la Tierra de Coats (C-CL). Se observa que los flujos locales son más frecuentes en primavera y verano.

En cuanto a las masas de largo recorrido, se han identificado cinco rutas diferentes, que pueden ser agrupadas en trayectorias continentales y marítimas/continentales. Las

masas de aire con origen puramente continental son masas de aire procedentes de la meseta antártica, más frecuentes en capas bajas (entre la superficie y los 1000 m), y su ocurrencia disminuye con la altura. A escala sinóptica, están asociadas a situaciones anticiclónicas, mientras que, a escala local se producen bajo flujos catabáticos. Estas masas de aire ocurren con mayor frecuencia en invierno.

Las masas de aire con recorrido marino-continental (es decir, con origen en el mar) ocurren con mayor frecuencia en capas altas (por encima de los 1000 m), son de largo transporte y están asociadas a escenarios ciclónicos. Estas trayectorias no muestran un patrón estacional claro y pueden desarrollarse en cualquier época del año puesto que están asociadas a diferentes células ciclónicas que rodean el continente antártico. Sin embargo, los flujos procedentes del norte son más frecuentes en otoño e invierno, mientras que los del sur en primavera y verano.

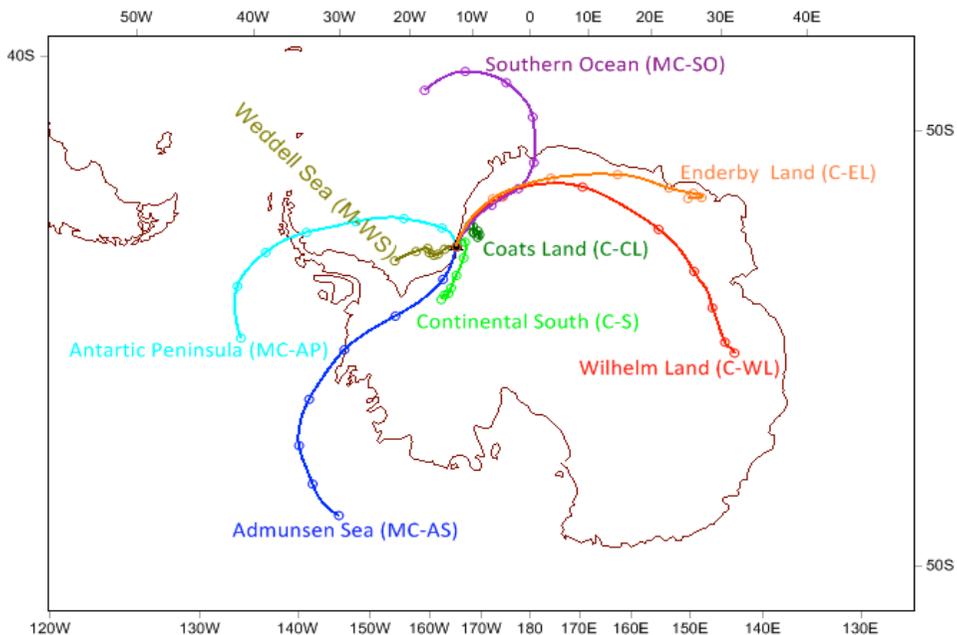


Figura 2.7. Procedencia y recorrido de las principales rutas de masas de aire que llegan a la estación de Belgrano [Adame et al., 2015].



## **Capítulo 3**

# **Instrumentación y Datos Empleados**



### 3.1 DATOS OBSERVADOS: OZONO SUPERFICIAL

En este apartado del capítulo de instrumentación se realiza una descripción detallada del instrumento de análisis empleado para la obtención del ozono superficial en la estación así como del procesado de los datos obtenidos. Se explica el principio de análisis del instrumento, así como su descripción física y funcionamiento interno. Se detalla como es la instalación del equipo en la estación, su sistema de adquisición de datos y el mantenimiento y calibraciones periódicas que se le practican al equipo. Los siguientes apartados están dedicados al control de calidad y procesado de los datos así como del periodo de medida utilizado en este trabajo.

#### 3.1.1 Instrumento de medida de ozono superficial

La instrumentación utilizada para la medida de ozono superficial analiza la concentración de ozono del aire ambiente *in situ*. El instrumento más común empleado es el fotómetro ultravioleta y su técnica de análisis está basada en la absorción UV. Existen otros instrumentos basados en técnicas diferentes, tales como la quimioluminiscencia y *wet chemical analysers* pero su utilización ya está en desuso ya que sus métodos de análisis no son tan precisos como la técnica de absorción UV, método recomendado por el Scientific Advisory Group for Reactive Gases del GAW<sup>22</sup>. El analizador de ozono utilizado es un fotómetro ultravioleta de la firma Thermo Environmental Instruments Inc (TEI) modelo TEI 49C (en lo sucesivo, TECO).

Para asegurar la calidad y homogeneización de las observaciones en las distintas estaciones que componen la red, el GAW proporciona guías y recomendaciones para el mantenimiento y calibraciones de la instrumentación. A pesar de que la estación de Belgrano no pertenece a esta red de observación, se han seguido las recomendaciones del GAW en el mantenimiento e instalación del instrumento y así asegurar la calidad de los datos observados.

---

<sup>22</sup> El GAW es un programa coordinado por la OMM con el objetivo de proporcionar datos relacionados con la composición química de la atmósfera y sus características físicas, requeridas para el estudio del comportamiento de la atmósfera y su interacción con la biosfera y los océanos. Este objetivo lo lleva a cabo contribuyendo en la creación, mantenimiento y vigilancia de una red de observación global de constituyentes químicos atmosféricos.

### 3.1.2 Principio de medida

El ozono presenta una fuerte banda de absorción en el ultravioleta, con un máximo a 254 nm. Basándose en esta propiedad y aplicando la ley de Lambert Beer, se puede obtener la concentración de ozono de la muestra de aire que pasa a través de una celda de longitud L a partir de:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha L C_{O_3}} \quad (3.1)$$

donde:

I = intensidad de la radiación después de atravesar la celda de absorción emitida por una lámpara cuasi monocromática de 253.7 nm.

$I_0$  = intensidad de referencia, es decir, la intensidad de la radiación en ausencia de ozono en la celda de absorción.

$\alpha$  = coeficiente de absorción del ozono ( $\alpha=308 \text{ atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $0^\circ \text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ ,  $\lambda=254 \text{ nm}$ )

L = longitud de la celda de absorción (37.84 cm)

$C_{O_3}$  = concentración de ozono (en atmósferas)

Despejando la concentración de ozono de la ecuación anterior:

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha \cdot L} \text{Ln} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.2)$$

El valor de  $\alpha$  debe corregirse en función de las condiciones de presión (P) y temperatura (T) de la celda de absorción. El analizador dispone de un sensor de presión y de temperatura instalados con el fin de proporcionar estos parámetros. La concentración de ozono superficial suele expresarse en proporción de mezcla, en particular en unidades de partes por billón (ppbv). Conocidos por tanto T y P y expresando la concentración ppbv quedaría:

$$C_{O_3} (\text{ppbv}) = \frac{10^6 (T + 273)}{273 \cdot P \cdot \alpha \cdot L} \text{Ln} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.3)$$

En general, las medidas realizadas con un fotómetro UV son muy estables, ya que se trata de una técnica relativa, pues compara la absorción que se produce en una celda con ozono y otra sin ozono presente, por tanto la medida no se ve afectada por las variaciones o modificaciones de la sensibilidad del detector o intensidades de la lámpara. Información acerca de la incertidumbre en la medida de ozono superficial utilizando este método puede encontrarse en Klausen et al. [2003].

### 3.1.3 Descripción física del instrumento y funcionamiento interno

El instrumento TECO está constituido principalmente por las siguientes partes:

- **Lámpara:** Una lámpara de vapor de mercurio que genera una radiación ultravioleta en un 92% alrededor del 253.7 nm.
- **Banco óptico:** El banco óptico consiste en una celda doble, cada una de las cuales tiene una longitud de 37.84 cm.
- **Detector y electrónica del detector:** Dos detectores, uno en cada celda, con sus componentes electrónicos correspondientes.
- **Transductor de presión y sensor de temperatura:** El analizador dispone de un sensor de presión y de temperatura instalados próximos a las celdas de absorción que se emplean para medir la temperatura y la presión del banco óptico. Los datos proporcionados por ambos sensores son utilizados para obtener la concentración de ozono de la muestra a las condiciones de presión y temperatura de las celdas.
- **Electrónica digital:** La electrónica digital convierte la energía eléctrica en impulsos y efectúa los cálculos proporcionando la concentración de ozono en partes por billón. También es posible obtener una salida analógica en tensión.
- **Componentes de flujo:** Una bomba aspira el aire ambiente al interior de equipo y dos capilares controlan el flujo de muestreo a través de las celdas. Dos válvulas solenoides de teflón controladas electrónicamente hacen pasar mediante conmutaciones periódicas el aire muestreado o bien directamente a la celda de absorción o bien por un filtro destructor de ozono antes de pasar por la celda de absorción. A partir del aire que atraviesa el filtro de destructor de ozono calcula la intensidad de referencia.

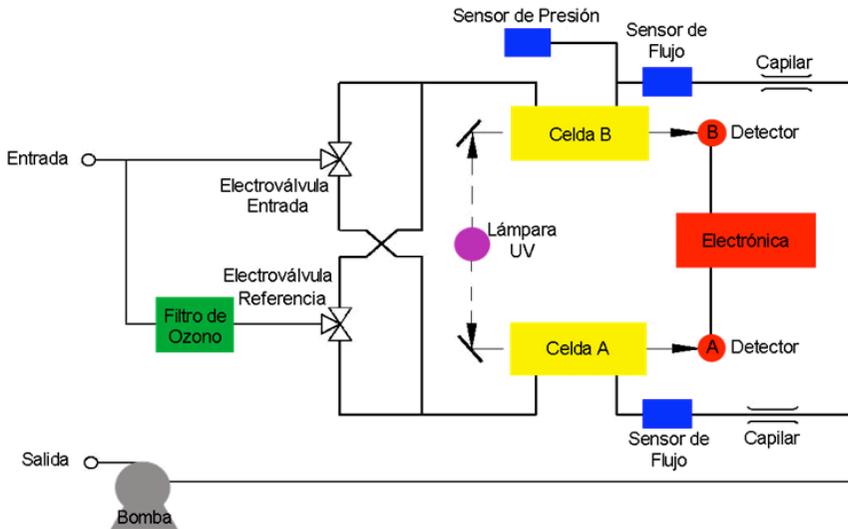


Figura 3.1. Diagrama de flujos del instrumento TECO.

- **Ozonizador:** El analizador de ozono está dotado de un sistema de auto-calibración que consiste en un generador de ozono interno que produce dos niveles de ozono en función de la intensidad de una lámpara ultravioleta. Estos dos niveles de ozono y un *cero* proporcionado por un equipo de aire cero se utilizan para realizar las verificaciones de *cero* y *span* que se exponen en el apartado 3.1.7.4.

El funcionamiento interno del equipo es el siguiente: el aire entra al equipo por “Entrada” o “sample”, y se divide en dos flujos. Uno de ellos pasa a través del filtro destructor de ozono y será el flujo de referencia ( $F_0$ ) y llega a la válvula solenoide de referencia. El otro ( $F$ ) proporciona el valor de la intensidad de la muestra  $I$  (gas de muestra) y llega a la válvula solenoide de muestra. Ambas válvulas alternan los flujos a través de las celdas A y B de manera que si la celda A contiene el gas de referencia ( $F_0$ ) la B contendrá la muestra ( $F$ ). Así durante 10 segundos. Luego, alternarán los flujos. Los detectores medirán la intensidad de la radiación ultravioleta que llega a ellos ( $I$  e  $I_0$ ). Después de cada activación de las válvulas, las intensidades medias son ignoradas para permitir la renovación del aire de las celdas. Finalmente, el analizador calcula la concentración de ozono para cada celda y ofrece el promedio de ambas concentraciones como valor de salida. El diagrama de funcionamiento interno del equipo se muestra en la figura 3.1.

### 3.1.4 Especificaciones técnicas y correcciones automáticas

Las especificaciones técnicas del instrumento se exponen en la tabla 3.1.

El instrumento dispone de una serie de correcciones automáticas y los valores de concentración proporcionados estarán modificados por el software del instrumento en función de estos coeficientes introducidos por el operador:

- Corrección del background de ozono o coeficiente *cero*. Se define como la cantidad de señal leída por el equipo mientras el analizador está registrando aire cero. Es una señal de ruido electrónico y se determina durante la calibración multipunto.
- Corrección del coeficiente de *span*. El coeficiente de *span* se utiliza para corregir las medidas de ozono registradas por el equipo y se calcula durante la calibración multipunto.
- Corrección de temperatura y presión. Permite compensar cualquier cambio en la señal de salida del equipo debido variaciones de la temperatura y presión del gas de muestra.

Especificación	Valor
Rango de medida	0 - 0.05 a 200 ppbv. Seleccionado a 100 ppbv
Ruido cero	0.5 ppbv RMS
Límite mínimo detectable	1 ppbv
Desviación del cero	< 1 ppbv/24 h
Desviación de la pendiente	±1% mensual
Linealidad	±1% máximo de escala
Precisión	1 ppbv
Tiempo de respuesta	20 seg
Flujo de operación	1-3 l/min
Temperatura de operación	20-30 °C (podría operar hasta 0-45 °C)
Tiempo medio de medida	1 a 300 segundos. Seleccionado a 1 minuto

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas del instrumento



Figura 3.2. Izquierda: instrumento instalado en el interior del LABEL. Derecha: detalle del filtro de partículas conectado a la entrada ‘Sample’

### 3.1.5 Instalación del equipo

Dado que el ozono es un gas muy reactivo y se destruye rápidamente al contacto con casi cualquier superficie, para su instalación, todas las conexiones, tubos y materiales que están en contacto con la muestra de aire han de estar fabricados en Teflón-PTFE, acero inoxidable 316, vidrio borosilicato, o cualquier otro material inerte al ozono. En este caso se utilizan tubos de teflón para introducir la muestra de aire en el instrumento y para las conexiones entre todas las partes que constituyen la toma de aire.

#### 3.1.5.1 Instalación en el interior del laboratorio

En el laboratorio (figura 3.2) el equipo está conectado a un ordenador para la transferencia de datos y comandar el instrumento o controlar la electroválvula de toma de *ceros* (véase sección 3.1.6).

En el panel trasero del instrumento se encuentra la entrada “Sample”, por donde entra el aire muestra para ser analizado. Es muy importante que la muestra de aire pase por un filtro de partículas antes de entrar en el analizador (figura 3.2 derecha) puesto que es necesario proteger el interior del instrumento de posibles partículas contenidas en el aire. El filtro de partículas debe ser también de material inerte para el ozono y así evitar su destrucción en su paso.



Figura 3.3. Izquierda: toma de aire exterior sobre el techo del edificio. Derecha: detalle de la entrada de aire.

A continuación del filtro, está instalada una electroválvula también de teflón que, controlada por el ordenador, determina que la muestra de aire que entra en el instrumento provenga directamente del exterior, o atraviese un filtro de carbón activo (véase en la figura 3.2 izquierda) que destruye el ozono y se utiliza para la toma de *ceros* diaria del instrumento (sección 3.1.7.1). Es importante que las condiciones de medida sean idénticas durante la toma de *ceros* y durante las medida de datos ozono, por tanto de esta electroválvula saldrán al exterior dos tubos de teflón independientes. En la pared del edificio se ha practicado un pequeño orificio por donde salen los tubos.

### 3.1.5.2 Instalación en el exterior del laboratorio

La entrada de aire se debe montar de manera que el aire muestra sea representativo de la atmósfera local y debe de estar al menos a 3 m de altura. En la estación de Belgrano se encuentra a 4.75 m de la superficie. La instalación exterior del sistema de entrada de aire consiste en un tubo de acero inoxidable que a modo de mástil se eleva fijado a la pared del edificio hasta sobrepasar su altura en 0.85 m (figura 3.3 izquierda). Para la localización del mástil se eligió una zona libre de la influencia de fuentes contaminantes de la estación. En su extremo, dispone de una toma de aire (figura 3.3 derecha) también construida en acero inoxidable, con forma cilíndrica y un volumen de 0.25 L, dimensiones necesarias para que el flujo de aire sea el adecuado durante la toma de medidas. Esta toma de aire protege a los tubos de la lluvia, nieve, viento y suciedad.

Los dos tubos de teflón que salen del edificio van unidos al tubo de acero inoxidable y se introducen parcialmente en la toma de aire cilíndrica. Inicialmente los tubos estaban en el interior del mástil, pero esto daba lugar a errores en las medidas debido al estrangulamiento del tubo de teflón, ya que el diámetro interno del mástil es demasiado estrecho. Los tubos de teflón deben mantenerse limpios y tener la menor longitud posible para asegurarse de que el ozono no se destruya en el recorrido hasta llegar al analizador. La longitud del tubo es inferior a la máxima permitida, que son 5 m.

### 3.1.6 Sistema de adquisición de datos

Los datos del analizador así como medidas asociadas necesarias para su control deben de ser almacenadas *in situ* con un sistema de adquisición de datos adecuado. En este caso, la conexión es digital.

#### 3.1.6.1 Software de transferencia de datos

El software de transferencia de datos que se utiliza ha sido diseñado por TEI exclusivamente para comunicar con el instrumento y con otros analizadores de la misma serie. El equipo se comunica con un ordenador a través de un puerto RS232. El operador utiliza este software para descargar los datos registrados y almacenados en el instrumento. La descarga de datos se realiza diariamente. Este programa también permite visualizar y modificar los parámetros del equipo.

### **3.1.6.2 Software de control de la electroválvula externa**

Una tarjeta de relees encargada de activar la electroválvula externa al equipo es utilizada para la toma de *ceros* y se controla a través del programa ADQRELES630. Este programa ha sido desarrollado por el grupo responsable del programa de monitorización de gases del Observatorio de Izaña perteneciente a la Agencia Estatal de Meteorología. El software se programa para activar la electroválvula de manera que durante una hora al día esté midiendo a través del filtro de carbón activo.

### **3.1.7 Control de calidad del instrumento**

Con el objeto de que los datos registrados por el instrumento sean fiables así como poder detectar a tiempo anomalías en el funcionamiento del instrumento, es necesario que se efectúen una serie chequeos preventivos y calibraciones al equipo y a su instalación. Este mantenimiento se realiza de manera periódica por los operadores de la base y consiste en lo siguiente:

#### **3.1.7.1 Mantenimiento diario**

Cada día es necesario el registro de *ceros* del instrumento en las mismas condiciones de la configuración de medida. Para ello la medida se realiza haciendo pasar el aire muestra por un filtro de carbón activo (figura 3.2 izquierda) que elimina el posible ozono presente antes de entrar al instrumento. Este proceso se realiza de manera automática durante una hora cada día y es controlado por el ADQRELES630. La figura 3.4 muestra la evolución de los *ceros* desde que se registran datos con el TECO y como puede observarse, se encuentran siempre por debajo de 1 ppbv.

#### **3.1.7.2 Mantenimiento mensual**

Mensualmente se realiza un chequeo preventivo con el objeto de mantener el instrumento en condiciones óptimas. Este mantenimiento se basa en la comprobación del estado del sistema de toma de aire y de las componentes internas principales del equipo, permitiendo detectar una posible degradación de componentes y además poder llevar un registro de su evolución.

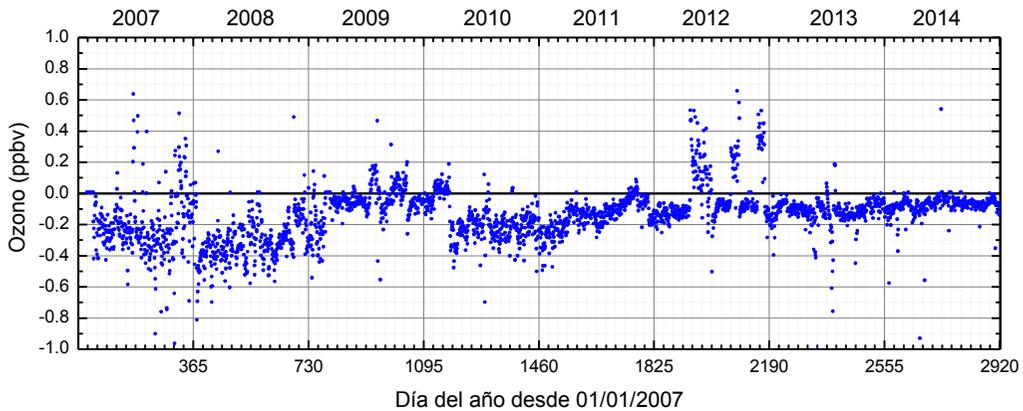


Figura 3.4. Evolución de los ceros diarios (medias horarias) desde la instalación del instrumento.

### Comprobación del sistema de toma de aire

Una de las principales fuentes de error de estos analizadores es la destrucción que se pueda producir de ozono a lo largo del tubo de entrada de aire y del filtro de partículas. Este error puede evitarse asegurándose de que tanto el tubo de teflón como el filtro de partículas están secos y limpios. Por tanto, como parte del mantenimiento mensual está la comprobación de la limpieza de los tubos de teflón que conducen el aire al interior del instrumento, procediendo a su limpieza en el caso de encontrar suciedad, y la comprobación del estado del filtro de teflón de partículas situado a la entrada del instrumento, sustituyéndolo en caso de encontrar suciedad.

### Comprobación de los componentes internos

Es necesario comprobar el estado y la evolución de algunos componentes internos del equipo para evaluar el grado de degradación de estos y en caso de mal funcionamiento, proceder a su sustitución o reparación. Esto se hace siguiendo unos procedimientos previamente establecidos basados en el manual del equipo. Como mantenimiento preventivo, se comprueba lo siguiente:

- Valores de frecuencia de la lámpara ultravioleta. Si se observa que los valores no alcanzan el límite necesario para el funcionamiento del equipo, puede indicar suciedad en el sistema óptico del instrumento o una degradación de la lámpara.

- Valores de presión y temperatura que registran los sensores internos mediante un barómetro y termómetro externos.
- Fugas externas e internas, es decir, si hay intercambio de aire entre los tubos y electroválvulas internas del equipo y el exterior.

### 3.1.7.3 Calibración multipunto

El uso continuado del equipo analizador, a pesar del mantenimiento que se le efectúa periódicamente, provoca que la exactitud y la precisión de las medidas realizadas varíen gradualmente, principalmente a causa del desgaste de las partes internas del equipo. Por ello, es necesario validar de manera rutinaria las medidas realizadas por medio de una calibración multipunto, y corregirlas en caso necesario. Para llevar a cabo este tipo de calibraciones es necesario un equipo calibrador y una fuente generadora de aire cero.

La estación de Belgrano dispone desde enero de 2008 de un equipo calibrador de la misma firma que el equipo analizador y modelo 49i Primary Standard. Se trata de un fotómetro ultravioleta, con el mismo el principio de medida y similar funcionamiento que el instrumento analizador. La diferencia principal es que no dispone de entrada de aire ambiente con lo que este equipo no puede utilizarse nunca como analizador. Se utiliza para calibrar al analizador de ozono con una periodicidad de un año, o cuando el estado del equipo lo requiera. Es recomendable calibrar y revisar los calibradores cada dos años, sin embargo, por problemas logísticos obvios en la Antártida, y además, teniendo en cuenta el poco uso y desgaste del calibrador, este aún no ha sido calibrado.

Las calibraciones multipunto se realizan generando diferentes cantidades de ozono que son medidas de forma simultánea por el analizador y por el calibrador. Posteriormente se calcula la recta de regresión entre las concentraciones medidas por el equipo analizador con respecto a las concentraciones producidas por el calibrador y se evalúa el estado del equipo.

El World Calibration Centre EMPA (WCC-EMPA, Suiza) establece para el ozono superficial un criterio de evaluación de los resultados de una calibración. En función de este criterio, se valora como "bueno" o "suficiente" el estado del analizador. Este equipo ha realizado 9 calibraciones desde su instalación con resultados satisfactorios, lo que indica el buen funcionamiento del analizador desde su instalación.

#### 3.1.7.4 Mantenimiento bimensual. Verificación ‘cero’ y ‘span’

Para evaluar la estabilidad de la calibración multipunto, cada dos meses se realiza lo que se denomina verificación del *cero* y *span* del equipo

Este analizador dispone de un generador interno de ozono u ozonizador (véase sección 3.1.3) que permite obtener dos niveles prefijados de ozono. Con esos dos niveles de ozono generados internamente y el equipo externo de aire cero, es posible realizar chequeos de tres puntos (*cero*, nivel 1 y nivel 2) y comprobar la evolución de la recta de calibración del equipo entre dos calibraciones multipunto.

Los valores de *cero* y *span* obtenidos no se utilizan para calibrar el equipo, únicamente nos indican un mal funcionamiento del instrumento. Si al realizar la verificación a tres puntos se obtuviera una recta de calibración fuera de los criterios de confianza establecidos, se lleva a cabo la calibración multipunto para verificar los valores obtenidos.

Conocidos el *cero* y el *span*, el siguiente paso es obtener la variación con el tiempo de ambas magnitudes. Una variación del *cero* mayor que  $\pm 4\%$  del rango de operación del instrumento es indicativo de un mal funcionamiento ya sea del equipo o de la fuente de aire cero. Una variación los niveles 1 y 2 que exceda el  $\pm 6\%$  de rango de operación del instrumento sería indicativa de un mal funcionamiento, ya sea de la fuente de aire cero, fuente de ozono o el analizador.

La figura 3.5 muestra los resultados de las verificaciones *cero* y *span* que se han realizado al instrumento. No se muestran los resultados obtenidos durante el año 2007 ya que se cometió un error en el procedimiento y los resultados obtenidos no son correctos.

La gráfica superior de la figura muestra la variación del *cero* del equipo durante todo el periodo de funcionamiento. Se observa que el *cero* se ha mantenido entre los valores permitidos.

La gráfica inferior muestra la variación de los niveles 1 y 2 a lo largo del tiempo. Debido a una degradación de la lámpara del ozonizador, en cuatro ocasiones señaladas en el gráfico con círculos magenta, se modificaron las intensidades de la lámpara. El primer nivel (alrededor de 20 ppbv) es el que más información aporta sobre la precisión de la medida en el rango de valores que se observan en la estación y en este nivel se ha mantenido salvo en una ocasión, entre los valores permitidos.

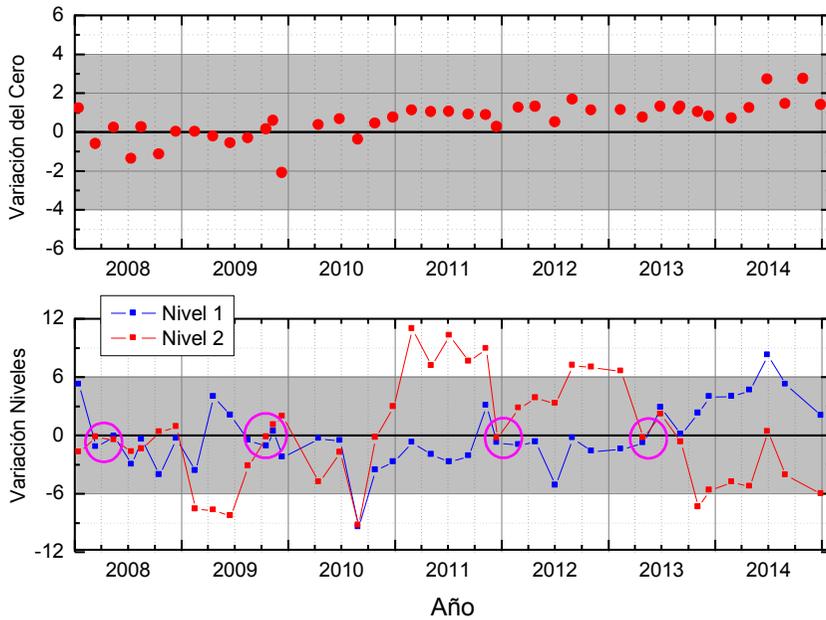


Figura 3.5. Variación del 'cero' y de los dos niveles suministrados por el generador de ozono interno.

### 3.1.8 Período de estudio

El analizador de ozono fue instalado en la Base Belgrano II en febrero de 2004. Diversos problemas en la instalación del instrumento, en la toma de muestras e interferencias con otros equipos de la estación, así como la falta de toma de tierra en el laboratorio, dieron lugar a que los datos registrados los primeros años no fueran coherentes. En febrero de 2007, el equipo fue instalado en un nuevo laboratorio construido en la estación que dispone de toma de tierra. En la instalación se modifica el sistema de entrada de aire, sacando los tubos de teflón del mástil de aluminio (véase la sección 3.1.5) y comienza a obtener los primeros datos válidos.

Desde febrero de 2007, salvo algunas interrupciones provocadas por cortes de luz, tormentas o reparaciones de alguna pieza del instrumento, el equipo ha estado midiendo de manera continua. El período de medidas analizado en este trabajo es de casi 8 años, desde febrero de 2007 a diciembre de 2014.

### 3.1.9 Control de calidad y procesado de los datos

Diariamente el operador descarga los datos brutos registrados al ordenador y se envía el fichero de ese día a AIIA donde es procesado. Los ficheros enviados contienen además de los datos de ozono con la fecha y hora, otros datos auxiliares del instrumento para detectar posible anomalías. Estos son: intensidades de ambas celdas, flujos a través de las celdas, y los valores de temperatura y presión.

Los datos brutos del instrumento deben ser depurados con el fin de eliminar de la serie aquellos registros no válidos<sup>23</sup> derivados de fallos instrumentales o producto de eventos que han ocurrido en la estación. El ozono superficial en ocasiones muestra variaciones bruscas en su comportamiento, es por tanto muy importante discernir entre estos datos reales y otros no válidos derivados de un fallo instrumental. Por lo tanto, cualquier información adicional de lo ocurrido en la estación y con el instrumento es necesaria en el proceso de depuración de datos.

El operador del instrumento rellena diariamente una plantilla de control anotando en ella los valores de ozono registrados a la hora de bajada de datos, los vientos predominantes que ha habido ese día y un campo de observaciones. En el campo de observaciones se anotan los eventos más significativos ocurridos al instrumento, que posteriormente puedan ser necesarios en la interpretación de los datos, tales como: cortes de energía, fallos en la toma de ceros, fallos en la bajada de los datos, problemas con la hora, realización de calibraciones o chequeos, quemas de basuras, etc. Esta plantilla de control se envía mensualmente al AIIA.

Cuando se dispone de un mes completo de datos, el primer paso consiste en la generación automática de los ficheros mensuales completos de resolución temporal de un minuto, a los que se aplicará el control de calidad y depuración. La depuración de datos consiste en una minuciosa inspección visual de la serie. Basándose en las observaciones de la plantilla de control diaria se eliminarán los siguientes datos:

- Los datos que han sido registrados durante el transcurso de una calibración multipunto o una verificación *cero* y *span*.
- Los datos registrados por el instrumento en situaciones en las que la entrada de aire estaba obstruida.

---

<sup>23</sup> Se considera un dato como no válido cuando un registro individual o varios registros sucesivos se desvían de manera drástica de su comportamiento habitual.

- Datos negativos o datos aislados muy altos, fuera del rango de medida del instrumento.

Tras la depuración de los datos, se generan, utilizando un software específico desarrollado para ello, los ficheros diarios de resolución un minuto y sin errores. A partir de ellos, se generan ficheros con las medias horarias, con medias diarias y con medias mensuales, así como sus desviaciones estándar y el número de datos utilizados en el cálculo de las medias. A continuación se expone los criterios considerados en el cálculo automático de las medias:

- Se eliminan los datos entre las 16:00 y 17:00 de cada día, hora establecida para la toma de *ceros* diarios. Adicionalmente, se genera un fichero con los valores medios de los *ceros* diarios con su desviación estándar.
- Se calculan los valores medios horarios, a partir de los datos minutales, siempre que esa hora contenga más del 75% de datos válidos. Se corrigen estos ficheros con el *cero* registrado ese día. Se utilizan únicamente aquellos *ceros* cuyas desviaciones estándar asociadas a él sean menores a un valor fijado. Este valor se ha establecido en 0.25 ppbv ya que se ha comprobado que los *ceros* registrados por encima de este límite no han sido medidos correctamente. En este caso, el dato se corrige con el valor de *cero* interpolado de un ajuste lineal entre los dos *ceros* registrados el día antes y después.
- Se calculan los valores medios diarios a partir de las medias horarias, siempre que ese día contenga más del 75% de las horas.
- Se calculan los valores medios mensuales a partir de los datos diarios, siempre que ese mes contenga más del 75% de días válidos.

## 3.2 DATOS COMPLEMENTARIOS

Este apartado se presenta una revisión de los datos complementarios utilizados para los distintos objetivos llevados a cabo en el trabajo.

### 3.2.1 Ozono troposférico. Sondas electroquímicas

#### 3.2.1.1 Descripción de las sondas

Actualmente existen varios tipos de sondas para la medida de perfiles verticales de ozono. Entre ellas, las dos más fiables son la Brewer-Mast desarrollada por Brewer y Milford [1960], y la Electrochemical Concentration Cell (ECC), desarrollada por Komhyr [1969]. Ambas se fundamentan en el mismo principio, siendo las diferencias más significativas entre ambas las características del sensor que utilizan. Las ECC son consideradas en la comunidad internacional como más fiables y son las utilizadas en la estación de Belgrano.

El equipo de sondeos está formado por varias partes que a continuación se describen:

- **Sistema de vuelo:** El sistema de vuelo consta de un sensor de ozono, conocido como ozonosonda. Este se conecta por medio de una tarjeta electrónica a una radiosonda meteorológica para adecuar la señal de ozono al protocolo de la radiosonda para su envío a tierra. La radiosonda está provista de un sensor para medir la temperatura, la humedad y la presión. Dispone de un sistema GPS que permite conocer los datos de velocidad y módulo del viento. Todo el conjunto vuela suspendido de un globo de helio. Normalmente ascienden a una velocidad de 6 m/s lo que permite obtener un perfil vertical de ozono, temperatura, humedad y viento desde la superficie hasta unos 30 - 35 km con una resolución de 10 - 15 m.
- **Sistema de recepción de señal:** El equipo de recepción de tierra esta conectado a una antena que recoge los datos de la radiosonda y el sensor de ozono y a una antena GPS para la recepción de las señales de una red de satélites de navegación. La información es enviada a un ordenador con un software específico que

decodifica los datos, los convierte en unidades físicas y realiza correcciones de vuelo.

- **Equipo auxiliar.** La instrumentación del sistema de vuelo tiene la peculiaridad de ser material fungible, es decir, cada uno de los elementos que componen el conjunto de vuelo se utiliza una única vez. Este hecho implica que, para asegurarse que la serie de datos proporcionados sea homogénea e independiente de cada una de las sondas lanzadas, debe realizarse un control de calidad sobre ellas antes de ser lanzadas. Para ello, el equipo auxiliar empleado consta de un calibrador de ozono, que se emplea para preparar la sonda y comprobar funciona correctamente antes de que sea lanzada, y un equipo calibrador para los valores de temperatura, humedad y presión proporcionados por la radiosonda. Los factores de corrección obtenidos se introducen en el software para corregir las medidas.

### 3.2.1.2 Principio de medida

El sensor de ozono de las sondas electroquímicas consta de dos electrodos de platino inmersos en una disolución de yoduro potásico (KI), en diferentes concentraciones en la cámara del ánodo y del cátodo. Dichas cámaras están fabricadas en Teflón-PTFE e interconectadas por un puente de iones para la transferencia iónica entre ambas cavidades. El electrolito de cada cámara contiene bromuro potásico y otros compuestos, cuya función es mantener el PH, puesto que la reacción química que se genera es fuertemente dependiente de la acidez de la disolución. Este tipo de sensores no requiere para su funcionamiento una fuerza electromotriz externa, ya que esta se genera debido a la diferencia de concentraciones de KI que hay en ambas celdas.

Cuando el ozono contenido en el aire entra en la cámara del cátodo reacciona con la disolución y entre ambas cámaras se genera una corriente eléctrica. Por cada molécula de ozono se liberan dos electrones, de forma que midiendo la intensidad de corriente puede conocerse el contenido de ozono que entra en el sensor.

La relación entre la concentración de ozono que entra en el cátodo (C) y la intensidad de corriente que se genera (I) viene dada por la siguiente expresión:

$$C = \frac{I \cdot t}{2 \cdot F \cdot 100} \quad (3.4)$$

donde:

C = Concentración de ozono ( $\text{mol l}^{-1}$ )

F = Constante de Faraday =  $9.6487 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

I = Corriente medida en  $\mu\text{A}$ .

t = Tiempo requerido por la bomba para hacer fluir 100 ml de aire.

Utilizando la ecuación de los gases perfectos, la presión parcial de ozono sería:

$$P_{O_3} = C \cdot R \cdot T_{\text{air}} = \frac{n \cdot R \cdot T_{\text{air}}}{V} \quad (3.5)$$

donde  $C = \frac{n}{V} = \frac{\text{moles de } O_3}{\text{volumen de la disolución}}$  y  $R = 8.31431 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Sustituyendo el valor de C de la ecuación (3.5) se obtiene:

$$P_{O_3} = \frac{R}{2 \cdot F \cdot 100} I \cdot T_{\text{air}} \cdot t \quad (3.6)$$

En el sensor, cuando se le hace pasar aire libre de ozono, se detecta una pequeña intensidad debida a otros oxidantes, principalmente  $O_2$ , denominada corriente de fondo. Este valor se mide varias veces durante las fases de preparación de la ozonosonda haciendo pasar la muestra de aire a través de un filtro de carbón activo para destruir completamente el ozono antes de entrar a la cámara.

Otro de los parámetros que influyen en el cálculo de ozono es el caudal de la bomba, y este se cuantifica en el laboratorio el día del lanzamiento. El flujo de la bomba depende además de las condiciones de temperatura y humedad de la habitación donde se realizan las medidas, por lo que es necesario incluir estos datos para correcciones posteriores.

Para el cálculo de ozono es necesario conocer la temperatura de la bomba que impulsa el aire exterior a la celda electroquímica. Este dato se obtiene mediante un sensor de temperatura colocado en el interior de la caja de vuelo o en la base de la bomba.

### 3.2.1.3 Análisis de errores

La calidad de los datos obtenidos de sondeos es altamente dependiente del grado de conocimiento del instrumento por parte del usuario, del grado de rigurosidad en los criterios de preparación y del control en el análisis de los resultados. A continuación se exponen las principales fuentes de error que se pueden dar en los primeros kilómetros de altura de la sonda, por ser esta la región de interés en este trabajo.

#### **Errores producidos en la preparación y calibración de la sonda:**

Los errores inducidos son debidos a la incertidumbre de cada uno de los parámetros que intervienen en la ecuación (3.6): corriente de fondo, temperatura de la bomba y flujo de la bomba. El error aleatorio en la medida de la corriente de fondo en el laboratorio es lo suficientemente pequeño para considerarse despreciable, al igual que el flujo de la bomba. Por lo tanto, los errores vienen dados por la precisión de los parámetros que intervienen en el cálculo. Para una corriente de ozono típica de la troposfera de  $1 \mu\text{A}$ , el error inducido debido a la suma de estos factores es del 3%.

#### **Errores en el cálculo de la altura de las sondas:**

Los errores en la determinación de la altura a la cual se ha hecho la medida dependen del tiempo de respuesta del sensor de ozono y de la velocidad ascensional del globo. Para una velocidad ascensional de  $6 \text{ m/s}$  y un tiempo de respuesta medio de  $20 \text{ s}$ , la precisión con que se mide la altura de la sonda se estima en  $120 \text{ m}$ . En la troposfera este hecho puede dar lugar a una sobreestimación del 1% del contenido de ozono.

### 3.2.1.4 Periodo de estudio

En mayo de 1999 comenzó en la estación de Belgrano un programa rutinario de sondeos de ozono con una frecuencia de lanzamientos que ha variado a lo largo de los meses y de los años. Mientras que en los meses de febrero a abril se realizan dos sondeos mensuales, en los meses siguientes la frecuencia aumenta, siendo en la época del agujero de ozono (agosto-octubre) de uno o dos sondeos semanales, coincidiendo con la temporada de ODEs en la Antártida. De manera excepcional, durante los años 2003 y 2007, se realizaron dos campañas especiales en el marco de un proyecto europeo relacionado con la cuantificación de la destrucción química de ozono, y durante estas

campañas el número de sondeos durante la época del agujero de ozono aumentó considerablemente. Se dispone de una base de datos desde 1999 a 2014 consistente en 575 sondeos.

### **3.2.1.5 Control de calidad**

La sonda electroquímica, como cualquier otro instrumento de medida, debe cumplir ciertos requisitos para asegurar la calidad de los datos, sobre todo teniendo en cuenta que cada uno de los instrumentos que componen el conjunto de vuelo se utiliza una única vez. Los controles de calidad de un sondeo se llevan a cabo en las distintas fases del mismo, tanto en la preparación de la sonda, como en los datos generados.

El control de calidad del instrumento se realiza durante la preparación de la sonda a lo largo de la semana antes del lanzamiento. Las sondas deben de ser preparadas siguiendo los procedimientos definidos por el grupo.

Uno de los objetivos de la instalación de un medidor de ozono superficial en la estación fue la validación de las ozonosondas antes de ser lanzadas. Desde la puesta en marcha del medidor de ozono superficial se comparan los datos de ozono de ambos equipos en superficie. De la comparación se detectó que, en las primeras decenas de metros se estaban registrando valores incorrectos en los ozonosondeos, y esta es precisamente la región de interés de este trabajo. Debido a que el propósito inicial de la instalación del ozonosondeador en Belgrano era el estudio de ozono estratosférico, no fue hasta la instalación del equipo de medida de ozono en superficie cuando se detectó este error de procedimiento.

Estos errores se deben a que en el proceso de preparación y calibración de la sonda antes de ser lanzada, se instala un filtro de carbón activo para realizar la calibración del cero o corriente de fondo. El filtro debe retirarse antes del lanzamiento, y esperar cinco minutos hasta que la sonda de ozono se estabilice tras su retirada. El problema radica en que estos minutos de reposo no se han respetado en todos los lanzamientos y por este motivo, es muy frecuente que los primeros datos registrados no sean correctos. Se ha calculado que, dependiendo de la velocidad ascensional del globo, se pierden aproximadamente los primeros 200 metros de datos registrados por la sonda. Por tanto, en los sondeos donde se ha cometido este error, se ha perdido la estructura vertical de ozono en esta capa próxima a la superficie.



*Figura 3.6. Estación meteorológica en la terraza del LABEL.*

### **3.2.2 Datos Meteorológicos. Estación meteorológica**

Los datos meteorológicos utilizados en este trabajo son proporcionados por la estación meteorológica VAISALA instalada en la estación. El modelo es el Weather Transmitter WXT520 y consiste en un único equipo que proporciona seis parámetros meteorológicos en superficie registrados en tres módulos independientes de medida: valores de temperatura, presión, humedad relativa en el primer módulo, precipitación en el segundo y en el tercer programa dirección y velocidad del viento.

#### **3.2.2.1 Instalación de la estación meteorológica en la estación de Belgrano**

La estación meteorológica está instalada en la terraza del tejado del LABEL, sobre un mástil a 210 cm de altura sobre el suelo de la terraza (figura 3.6).

La estación meteorológica se conecta con el ordenador a través de un cable RS232. Está configurada para obtener la información meteorológica con una frecuencia de 1

min. Un software específico elaborado en el AIIA recoge los registros de la estación y los almacena en ficheros diarios en el ordenador. Diariamente y de manera automática se envían a un servidor del AIIA. A partir de los ficheros diarios con resolución de 1 min, se generan ficheros con medias horarias, y diarias, que son los que se utilizarán en este trabajo.

### 3.2.2.2 Periodo de estudio

La estación meteorológica fue instalada en febrero de 2009. Antes de esa fecha, en este trabajo se han utilizado las plantillas meteorológicas elaboradas por los operadores de la estación, con 8 registros diarios en el año 2007 y 5 registros diarios en el 2008.

### 3.2.3 Datos meteorológicos del ECMWF

El ECMWF es una organización intergubernamental independiente integrada por 34 Estados. Se constituyó en 1975 y tiene su sede en Reading, Inglaterra. La organización es a su vez un instituto de investigación y un servicio operacional, que produce y proporciona previsiones meteorológicas a los estados miembros. Información sobre la organización y los datos utilizados en este trabajo pueden encontrarse en [www.ecmwf.int](http://www.ecmwf.int)

El ECMWF utiliza sus modelos de predicción y sistemas de asimilación de datos para realizar un reanálisis de las observaciones generando bases de datos globales. El análisis global que se ha utilizado en este trabajo es el reanálisis ERA-Interim, que contiene información desde enero de 1979 hasta el presente. Están disponibles campos globales para las 00:00, 06:00, 12:00 y 18:00 horas cada día. La resolución espacial de los datos es aproximadamente de 80 km y proporciona información en 60 niveles verticales (desde la superficie hasta 0.1 hPa).

En este trabajo se han utilizado los siguientes campos de datos.

- Datos medios diarios de presión a nivel del mar (MSLP) a las 12:00 horas con una resolución espacial de 0.75° de latitud por 0.75° de longitud. Se ha utilizado un fichero diario para el periodo de tiempo comprendido entre los meses de agosto a noviembre para los años de 2007 a 2014.

- Datos medios diarios de las componentes U y V de la velocidad del viento a las 12:00 horas en una matriz de  $0.75^\circ$  de latitud por  $0.75^\circ$  de longitud. Se ha utilizado un fichero diario para el periodo de tiempo comprendido entre los meses de agosto a noviembre para los años de 2007 a 2014.
- Las retrotrayectorias utilizadas en este trabajo utilizan los campos meteorológicos proporcionados por el ECMWF. Estos contienen las variables meteorológicas necesarias para modelo *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT, véase sección 4.2). En función del estudio al que se dediquen, se han utilizado trayectorias a distintos niveles y con distintas longitudes en tiempo que se detallarán en su momento.

### 3.2.4 Medidas de BrO por el espectrógrafo MAXDOAS NEVA II

#### 3.2.4.1 Descripción del instrumento NEVA II

El instrumento NEVA II es un instrumento compuesto por dos espectrógrafos con funcionamiento automático. Cada uno de los espectrómetros mide en un rango espectral distinto, correspondiente a la absorción de distintas moléculas presentes en la atmósfera. Se denomina NEVA II O<sub>3</sub>, al espectrógrafo que mide en la región visible y NEVA II BrO al que lo hace en la región ultravioleta. Entre ambos espectrómetros se obtienen medidas de compuestos halogenados (OCIO, BrO e IO), de NO<sub>2</sub> y ozono presentes en la estratosfera y troposfera antártica. En este trabajo se utilizan los datos procedentes del NEVA II BrO.

Una imagen de la parte del instrumento que permanece en el interior del laboratorio puede observarse en imagen izquierda de la figura 3.7. En instrumento está compuesto por las siguientes partes:

- **Apuntador:** El apuntador es un sistema mecánico y electrónico cuya misión es apuntar la óptica de entrada con el ángulo deseado con respecto al cenit (imagen derecha de la figura 3.7).
- **Óptica de entrada:** La óptica de entrada está formada por dos colectores que alojan en su interior dos fibras ópticas, por las cuales la luz es guiada al interior de cada espectrógrafo.



Figura 3.7. Izquierda: fotografía del instrumento NEVA II. Derecha: fotografía del sistema apuntador del instrumento NEVA II.

- **Criostato:** El criostato introduce líquido refrigerante en el circuito del detector a una temperatura constante de  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  como apoyo al sistema refrigerante del mismo.
- **Baúles.** El instrumento consta de dos baúles, en el interior de cada uno se encuentra alojado un espectrógrafo. Cada baúl mantiene la estabilidad térmica de los elementos que se encuentran en su interior y que conforman el espectrógrafo: el monocromador, el detector, la electrónica de control.
- **Monocromador:** El monocromador es el mismo modelo para ambos instrumentos. Se trata de un TRIAX 180 de Jobin Yvon (19 cm de longitud focal) con una rendija de entrada de  $100\text{ }\mu\text{m}$ . La diferencia entre ambos radica en la red de difracción, que para el instrumento NEVA II BrO es de 900 líneas/mm, diseñado para el rango espectral comprendido entre 350 y 450 nm. La resolución del instrumento es variable en el rango espectral alrededor de 0.7 nm.
- **Detector y electrónica de control:** En el detector se encuentra el elemento sensor del sistema, en este caso se trata de un CCD<sup>24</sup>, de 1024 pixels x 256 líneas y un tamaño de píxel de  $24\text{ x }24\text{ }\mu\text{m}$ .
- **Electrónica de control y adquisición:** El sistema de control y adquisición ha sido diseñado y fabricado en el AIIA del INTA.

---

<sup>24</sup> CCD: Charge Coupled Device

- **Ordenador y software de control:** Un ordenador controla los dos equipos, el apuntador y el GPS. La adquisición de espectros y el control del apuntador se lleva a cabo mediante el software ACIA<sup>25</sup> desarrollado en el AIIA.
- **GPS:** El GPS es gestionado por el software de control ACIA, y es utilizado para obtener la hora de toma del espectro de manera precisa.

### 3.2.4.2 Técnica de análisis

La técnica de análisis utilizada por el NEVA II es la técnica DOAS [Platt y Stutz, 2008]. DOAS es una técnica espectrométrica que comenzó a utilizarse a mediados de los años 70 para la medida simultánea de gases atmosféricos. Sin embargo, es desde el descubrimiento del agujero de ozono en la Antártida en 1985 cuando surge la necesidad de conocer la evolución y la presencia de especies relacionadas con el equilibrio del ozono estratosférico. Este hecho motivó la mejora de la instrumentación relacionada con la técnica DOAS para dar cobertura a la medida de estas especies.

Mediante esta técnica se obtiene la concentración de determinadas especies absorbentes presentes en la atmósfera, comparando la intensidad de una fuente de luz conocida, en este caso el Sol, antes y después de que ésta haya atravesado dicho medio, aplicando para ello la ley de transferencia radiativa o ley de Lambert-Beer.

La ley de Lambert-Beer permite identificar cada absorbente presente en el medio mediante su espectro de absorción y cuantificar su concentración a partir de la atenuación que produzca en la radiancia incidente. La técnica se denomina diferencial porque en vez de utilizar la absorción absoluta del componente para obtener su concentración, utiliza la diferencia de absorción a distintas longitudes de onda, por lo que puede emplearse en gases cuyo espectro de absorción sea muy estructurado.

Mediante esta técnica se puede determinar la concentración de gases presentes en la atmósfera en muy bajas concentraciones, gases como O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OClO, ClO, ClONO<sub>2</sub>, BrO, OBrO, BrNO<sub>2</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> o IO. DOAS, inicialmente basada en la fotometría ultravioleta, se ha expandido a otros rangos donde las especies de interés son absorbentes, como el visible o el IR.

---

<sup>25</sup> ACIA: Aplicación de Control de Instrumentos de Atmósfera.

La técnica DOAS en su uso para observaciones estratosféricas, el sistema apuntador se orienta al cenit y mide durante los crepúsculos. En estas condiciones, la radiación que alcanza el instrumento procede de muy distintas alturas, y por lo tanto lo que registra es un valor integrado con información de absorción de distintos niveles. El resultado de la medida es el número de moléculas por centímetro cuadrado que se encuentra en un rayo ideal equivalente procedente del Sol que sufre una dispersión en sentido hacia el observador y según la vertical. El comportamiento sería equivalente, en términos de absorción, al efecto de la integración de todos los rayos que recibe el instrumento. Durante los crepúsculos, el punto de máxima probabilidad de dispersión está en la estratosfera y el camino óptico de este rayo ideal aumenta a medida que aumenta el ángulo cenital solar (SZA). Por debajo del punto de dispersión, la radiación procede de la vertical. Como consecuencia de esto, la contribución troposférica del gas es despreciable con respecto a la contribución estratosférica.

La ley de Lambert-Beer asume que la atenuación de la radiación solar cuando atraviesa una atmósfera ópticamente delgada puede descomponerse en la suma de las atenuaciones individuales producidas por dispersión o absorción de las partículas y gases presentes. Por lo tanto, la radiación que alcanza al instrumento situado en tierra puede describirse, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\sum \sigma_{abs_j} N_j L\right] \exp\left[-\sum \sigma_{disp_j} N_j L\right] \quad (3.7)$$

Siendo  $I_0(\lambda)$  intensidad de la radiación extraterrestre,  $I(\lambda)$  la intensidad de la radiación después de atravesar el medio difuso y  $L$  el camino recorrido por la radiación dentro del medio. La ecuación presenta dos términos: el primero cuantifica la atenuación por absorción, siendo la radiación atenuada exponencialmente proporcional a la concentración del absorbente presente en el medio ( $N_j$ ), al camino óptico ( $L$ ) y a la sección eficaz de absorción<sup>26</sup> de dicho absorbente  $\sigma_{abs}$ . El segundo término cuantifica la atenuación producida por dispersión elástica de las moléculas de aire o partículas muy pequeñas.

La técnica DOAS aplicada a observaciones desde tierra, permite trabajar sin conocer el espectro solar extraterrestre y normalmente se elige un espectro de referencia cuando el sol está cercano al cenit, para que el recorrido óptico de la

---

<sup>26</sup> La sección eficaz de absorción ( $\sigma_{abs}$ ) indica la capacidad de una molécula de absorber radiación a una longitud de onda determinada

radiación sea el menor posible. Lo que se obtiene es la densidad de las columnas sesgadas diferenciales ( $DSCD = N_{\lambda}L$  en el párrafo anterior), que es la diferencia entre la columna sesgada del espectro crepuscular y la del espectro que se utilice como referencia.

El proceso de obtención de la densidad de la columna vertical a partir de las DSCD consta de dos pasos. En primer lugar se estima la concentración del gas de interés en el espectro de referencia y se suma a DSCD con lo que se obtendría la densidad de la columna sesgada. En segundo lugar, la conversión a la columna vertical se lleva a cabo dividiendo por los coeficientes *Air Mass Factor* (AMF) o “factor de masa de aire” del gas de interés. Estos coeficientes cuantifican la relación entre la densidad de la columna del constituyente a lo largo de la línea de visión y según la línea vertical de observación. Para la obtención de los mismos, únicos para cada gas, SZA y longitud de onda, se requiere de un modelo de transferencia radiativa.

A pesar de que la técnica DOAS fue desarrollada para investigación estratosférica, actualmente está siendo utilizada para estudios troposféricos y episodios de contaminación. La técnica o aproximación MAXDOAS, permite la obtención de la distribución vertical de determinadas especies atmosféricas a través de medidas espectrométricas de la radiación dispersada a distintos ángulos de elevación (medidas OFFAXIS). Esta técnica de análisis, basada en la técnica DOAS, requiere que se realicen las observaciones fuera de los crepúsculos, ya que tiene como objetivo el estudio de la troposfera.

Cada medida está compuesta por la colección de espectros de radiación obtenidos a diferentes ángulos de elevación y un espectro cenital. A partir de una medida, es posible la obtención de perfiles verticales en la troposfera y se realiza mediante un algoritmo de inversión basado en la técnica *Optimal Estimation* [Rodgers, 2000] en combinación con un modelo de transferencia radiativa.

El análisis y procesado de los espectros se lleva a cabo utilizando un software desarrollado en el AIIA (LANA<sup>27</sup>) basado en la técnica DOAS estándar. Una explicación detallada de la rutina de análisis puede encontrarse en Gil et al., [2008]. Los datos de BrO utilizados en este trabajo han sido proporcionados por el grupo DOAS

---

<sup>27</sup> LANA: Acrónimo de Laboratorio de atmósfera ANálisis

del INTA. El método de obtención de los perfiles verticales de BrO en la estación de Belgrano ha sido desarrollado en el AIIA y actualmente está en proceso de validación.

### 3.2.4.3 Datos utilizados y periodo de estudio

En este trabajo se utilizan las DSCD obtenidas con el NEVA II BrO a diferentes ángulos de elevación (IEA) respecto a la horizontal: 2°, 5°, 30° y 90°. Las DSCD, a pesar de no ofrecer un valor la concentración en los distintos niveles de la troposfera, pueden servir de indicador de la distribución vertical de la misma. Las medidas al cenit durante los crepúsculos (IEA = 90°) proporcionan una estimación de la columna total de BrO, y las medidas OFFAXIS fuera de los crepúsculos a estas elevaciones nos proporcionan información acerca de la componente troposférica.

Se utilizarán los resultados del análisis de las medidas OFFAXIS para la temporada de ODEs en los años 2011, 2013 y 2014 y siempre y cuando se disponga de radiación solar en la estación para la obtención de las medidas. Las medidas del año 2012 no se han utilizado ya que debido a un desajuste instrumental, no presentan el nivel de calidad necesario para realizar el análisis.

### 3.2.5 Observación de BrO desde satélite: SCIAMACHY y GOME-2

La técnica DOAS fue originalmente desarrollada para observaciones cenitales desde tierra pero puede ser ampliada a observaciones desde el espacio siempre y cuando estas dispongan de suficiente nivel de señal como para que pueda ser utilizada. Es el caso de los instrumentos Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography (SCIAMACHY) y Global Ozone Monitoring Experiment-2 (GOME-2).

SCIAMACHY [Bovensmann et al., 1999] y GOME-2 [Callies et al., 2000] son espectrómetros que operan en la región UV-Visible y su objetivo principal se centra en la medida global de gases traza en la troposfera y en la estratosfera. Ambos sensores poseen una órbita sincrónica al sol y con su geometría de orientación al nadir detectan la radiación solar que ha sido retrodifundida por la atmósfera o la superficie terrestre. Por este motivo las observaciones no están disponibles en la Antártida hasta la llegada de la radiación solar al punto de observación. En la zona del mar de Weddell, las observaciones comienzan a finales del mes de agosto.

El amplio rango de operación cubierto por los instrumentos hace posible que sean capaces de detectar muchos constituyentes atmosféricos de interés ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $BrO$ ,  $OCIO$ ,  $ClO$ ,  $SO_2$ ,  $HCHO$ ,  $H_2O$ ,  $IO$  entre otros) incluso con bajas concentraciones, además de la detección de nubes y aerosoles.

El instrumento SCIAMACHY, operativo desde agosto de 2002 hasta abril de 2012, fue embarcado en el satélite ESA/ENVISAT<sup>28</sup>. El rango de longitudes de onda de operación comprende desde 240 a 2380 nm repartidos en 8 canales, con una resolución espectral que varía de 0.2 a 1.5 nm, dependiendo del canal. El SCIAMACHY opera con tres geometrías de visión diferentes: nadir, limbo, y ocultación solar o lunar. En el modo nadir de operación se puede observar la distribución global (valores de columnas totales) de gases y aerosoles. Además, también proporciona datos de nubes. En este modo de operación el instrumento barre la superficie en sentido normal al de avance del satélite, dando una anchura de píxel de hasta 30 x 60 km<sup>2</sup> y varía en función del tiempo de integración.

El GOME-2 forma parte de una serie de tres instrumentos idénticos que operan en plataformas MetOp<sup>29</sup>. El primero de esta serie de instrumentos y el utilizado en este trabajo, fue lanzado en octubre de 2006 a bordo de la plataforma orbital ESA/EUMETSAT<sup>30</sup> MetOP-A. El sensor dispone de 4 canales en el UV-Vis en la región comprendida entre 240 y 790 nm, a una resolución espectral de 0.2 a 0.4 nm dependiendo del canal. El tamaño de píxel es de 80 x 40 km<sup>2</sup>. Con esta resolución espacial, el instrumento proporciona una cobertura global en un día.

### 3.2.5.1 Datos utilizados y periodo de estudio

En este trabajo se han utilizado las imágenes de las columnas verticales totales (VC) de  $BrO$  de estos instrumentos obtenidas a través de la web: <http://www.iup.uni-bremen.de/>, y estas han sido generadas por el grupo DOAS del Institute of Environmental Physics, de la Universidad de Bremen.

Se han utilizado los mapas de las columnas verticales totales de  $BrO$  del SCIAMACHY entre los años 2007 y 2011, y del GOME-2 desde el 2012 al 2014.

---

<sup>28</sup> ENVISAT: acrónimo de Environmental Satellite.

<sup>29</sup> MetOp: acrónimo de Meteorological Operational Satellite Programme.

<sup>30</sup> EUMETSAT: acrónimo de European Organisation for the Exploitation of Meteorological Satellites.

Debido a la mayor resolución espacial del GOME-2 respecto al SCIAMACHY, los valores de las columnas verticales de BrO obtenidas con el GOME-2 son ligeramente menores a aquellas obtenidas con el SCIAMACHY [Richter, 2006].

Existen procedimientos precisos para obtener las columnas troposféricas a partir de las columnas totales. Un modo de obtención de la columna troposférica es mediante la eliminación de la columna total la contribución estratosférica, y esta puede ser calculada mediante la utilización de una climatología de BrO estratosférico. En Theys et al., [2009] se ha calculado mediante un modelo químico de transporte correlacionado con indicadores dinámicos y químicos. Sin embargo, en esta tesis, de manera aproximada se ha estimado la columna troposférica considerando que la contribución de la columna estratosférica en esta región y periodo oscila entre  $2.5$  y  $4.0 \times 10^{13}$  [Theys et al, 2009].

## Capítulo 4

# Herramientas Empleadas y Metodología



## 4.1 TRATAMIENTO DE LA SERIE DATOS DE OZONO

### 4.1.1 Series de datos. Filtrado e interpolado de los valores de ozono

El primer paso en cualquier tipo de estudio basado en una serie de datos es asegurarse de la calidad de los mismos y adecuar los datos a los objetivos que se plantean. Así por ejemplo, en esta memoria, basada fundamentalmente en los datos de ozono superficial obtenidas por el instrumento TECO, para analizar, entre otros objetivos las características que definen el comportamiento del ozono de fondo, es fundamental extraer de los datos observados aquellos que están afectados por factores locales de la estación. El viento en superficie es un factor que puede causar importantes fluctuaciones en los registros del ozono debido a la contaminación de la estación. Por lo tanto, como un primer paso en la elaboración de la climatología del ozono superficial en la estación, se ha llevado a cabo una selección minuciosa de los datos de ozono válidos y eliminar aquellos que están afectados por factores locales.

En este apartado, en primer lugar, se expondrá el filtrado automático que se le ha efectuado a la serie de datos para el cálculo de las medias horarias. Posteriormente se validará este tratamiento mostrando que tras haber aplicado el filtrado a los datos, se minimiza el efecto de la contaminación local en los resultados.

Los datos brutos del instrumento han sido sometidos a un primer filtrado manual en el que se han eliminado aquellos valores considerados como “no válidos” (véase sección 3.1.9). Estos datos se deben a situaciones que han ocurrido en la estación o con el instrumento, provocando que este registre valores erróneos o nulos. La serie obtenida tras el filtrado manual se ha denominado Serie Total y no contiene mediciones a las 16:00 h, ya que a esta hora se realiza diariamente la toma de ceros automática. A partir de esta serie, se calculan los valores medios horarios, diarios y mensuales en base a los criterios establecidos en el apartado 3.1.9.

Sin embargo, además de estos registros anómalos filtrados manualmente, se ha detectado al analizar los datos que, en numerosas ocasiones, los valores de ozono se ven alterados por contaminación local de la estación. En esta situación se registra una gran variabilidad, no real, en los valores de ozono. Estos casos son coincidentes con:

- Valores muy bajos de la velocidad del viento: en este caso el aire de la base no se regenera y el instrumento registra la contaminación localizada en la base.
- Viento de dirección Oeste: en este caso el viento procede del sector de los generadores eléctricos, situados al oeste del instrumento, produciendo una lectura errónea del instrumento.
- Quema de basuras en la base. En el momento de quema de residuos de la base, si el viento es procedente de esta dirección (dirección Oeste) y llega a la entrada de aire del instrumento, los valores de ozono están contaminados.

Estos casos son numerosos y es necesario utilizar un procedimiento automático con el fin de filtrar los valores no válidos y limpiar la serie. El filtrado se ha hecho en función del valor de la desviación estándar asociado a las medias horarias calculadas de la Serie Total. Se ha determinado que el valor medio horario será válido si la desviación estándar de la media es menor que 1 ppbv. Posteriormente, cada dato horario eliminado se calcula mediante una interpolación lineal con los valores medios horarios adyacentes a ese valor, y será posible si estos valores existen. Esta serie sí contiene valores a las 16:00 h y se denomina Serie I o Serie Filtrada.

Si no existe un valor horario inmediatamente antes o después del dato no válido, el software busca el primer dato valido en las cinco horas antes o en las cinco horas posteriores, y si encuentra dos valores no nulos en esa franja de 5 h, realizará la interpolación. Esta nueva serie así creada es la Serie II o Serie Interpolada.

Nombre	Descripción	Nº de Datos	% Datos
Datos Totales	Periodo Total: 042.2007 - 365.2014.	69144	100%
Serie Total	Serie Total. Filtro de calibraciones e incidencias en la estación.	64493	93%
Serie I	Serie Filtrada. Filtro $sd < 1$ ; Interpolación a 1 h.	57737	83%
Serie II	Serie Interpolada. Filtro $sd < 1$ ; Interpolación a 5 h.	66134	96%

*Tabla 4.1. Tipos de filtrados efectuados a la serie de datos.*

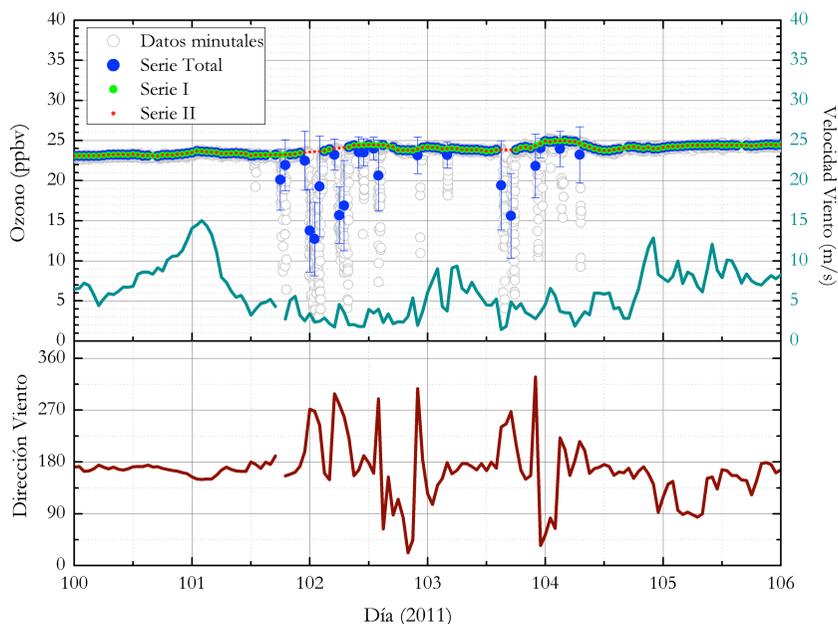


Figura 4.1. Ejemplo de la corrección aplicada a los valores de ozono.

La tabla 4.1 muestra los tipos de series que se han obtenido tras el filtrado y la interpolación de los datos brutos, el número de datos horarios disponibles para cada serie en el periodo total de medias y el porcentaje de datos válidos de los que consta cada una de las series.

En la figura 4.1 se muestra un ejemplo de la dispersión que se observa en los datos horarios pertenecientes a la Serie Total en un periodo en el que ocurren los eventos de contaminación anteriormente mencionados. En la gráfica superior se muestran en gris los datos originales minutales, y en azul, las medias horarias correspondientes a la Serie Total. En verde se representa la Serie I y en rojo la Serie II. Se observa como el filtrado aplicado en la Serie I elimina los valores dispersos no válidos pertenecientes a la Serie Total. El interpolado realizado en la Serie II rellena algunos de estos valores eliminados proporcionando una serie más completa. Las gráficas inferiores muestran los valores de velocidad y dirección del viento. En la figura puede observarse que la dispersión en los datos minutales registrados se produce para valores de velocidad del viento inferior a 5 m/s y cuando el viento procede del Oeste.

En este trabajo se utilizará una u otra serie en función del objetivo buscado.

- En el cálculo de la climatología se utiliza la Serie II, ya que al contener la serie un mayor número de datos válidos, se obtendrán una serie diaria y mensual más completa.
- Para el estudio de eventos específicos se utiliza la Serie Total ya que un filtrado automático podría eliminar datos válidos con desviación estándar mayor que 1 ppbv debida a un cambio brusco en la concentración. Durante el periodo en el que ha tenido lugar el evento los datos se revisan visualmente y se filtra de forma manual.

#### **4.1.2 Validación del método de filtrado e interpolación automático**

Para comprobar la validez del método de filtrado e interpolación, se ha evaluado la influencia de la dirección y velocidad del viento en las tres series de ozono generadas. Para este estudio se utiliza el periodo de la serie de datos de ozono coincidente con el periodo en el cual la estación dispone de la estación meteorológica, a partir de febrero de 2009 y hasta diciembre de 2014. Los resultados de la Serie I y Serie II son similares, solo se mostrarán la Serie Total y Serie II.

##### **4.1.2.1 Influencia de la dirección del viento en los datos de ozono en superficie**

Se ha elaborado la rosa de vientos (figura 4.2) con los valores medios horarios de velocidad y dirección del viento, en 16 direcciones y para el periodo de datos disponible. Los resultados indican que anualmente, los vientos dominantes en Belgrano son los procedentes del sector S/SE, con una frecuencia anual del 52%. Solo en contadas ocasiones el viento procede del sector O/N (con una frecuencia del 12%). En cuanto a la velocidad del viento, se observa una dependencia en función de la dirección del viento. Para direcciones SE/S, el viento puede alcanzar velocidades superiores a 12 m/s en un 3.5%, y velocidades superiores a 21 m/s en un 0.2%. Las velocidades son siempre inferiores a 6 m/s cuando el viento es procedente del sector SO/N. Hay que señalar que cuando el viento procede del NE, pueden alcanzarse velocidades de hasta 18 m/s. En un 4.5% la velocidad del viento es inferior a 1 m/s.

A la rosa de vientos de la figura 4.2 se han superpuesto los valores medios de ozono calculados en cada una de las direcciones. La concentración media de ozono a lo largo de este periodo de medida es de 24 ppbv. Los resultados muestran que las concentraciones de ozono alcanzan los valores máximos, superiores al promedio anual,

cuando los vientos procedentes del sector S/SO mientras que las concentraciones son menores que la media anual para otras direcciones, alcanzando el valor mínimo cuando el viento procede de O/NE.

Hay que tener en cuenta que la figura 4.2 contiene datos de todos los meses, por lo que es muy probable que las diferencias tanto de ozono como de viento sean debidas a variaciones estacionales de ozono y de vientos. Por ejemplo, en la estación de Belgrano, la frecuencia de vientos procedentes del sector O/N, es más alta durante los meses diciembre a enero, que es cuando el ozono alcanza sus valores mínimos. Este efecto se ve relegado en la figura 4.2, donde, como se ha mencionado antes, los valores mínimos de ozono se muestran en el sector O/N.

La figura 4.3 y la figura 4.4 representan las rosas de vientos calculadas para cada mes del año y se ha superpuesto el valor de la concentración de ozono calculada en cada uno de los 16 sectores de vientos anteriormente mencionados. La figura 4.3 se ha calculado con las medias horarias procedentes de la Serie Total, y la figura 4.4 con las medias horarias procedentes de la Serie II. En la figura 4.3 se observa que en todos los meses del año, se registran unos valores inferiores de concentración de ozono cuando el viento procede del Oeste. Este efecto se ve en gran medida corregido en la figura 4.4, validando así el método de filtrado utilizado en cuanto a la dirección del viento.

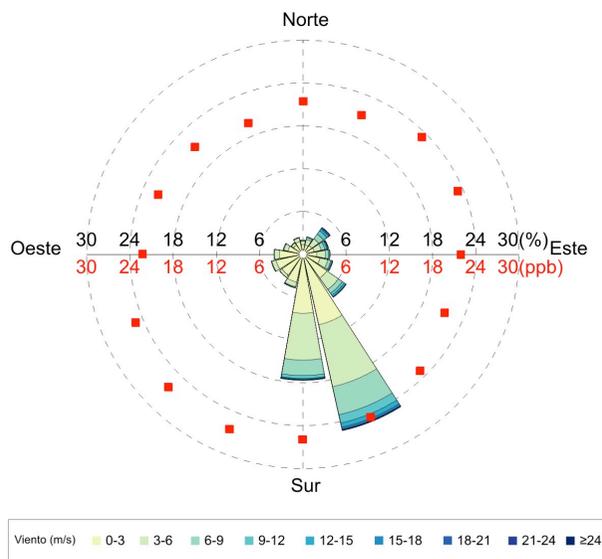


Figura 4.2. Rosa de vientos para la estación de Belgrano.

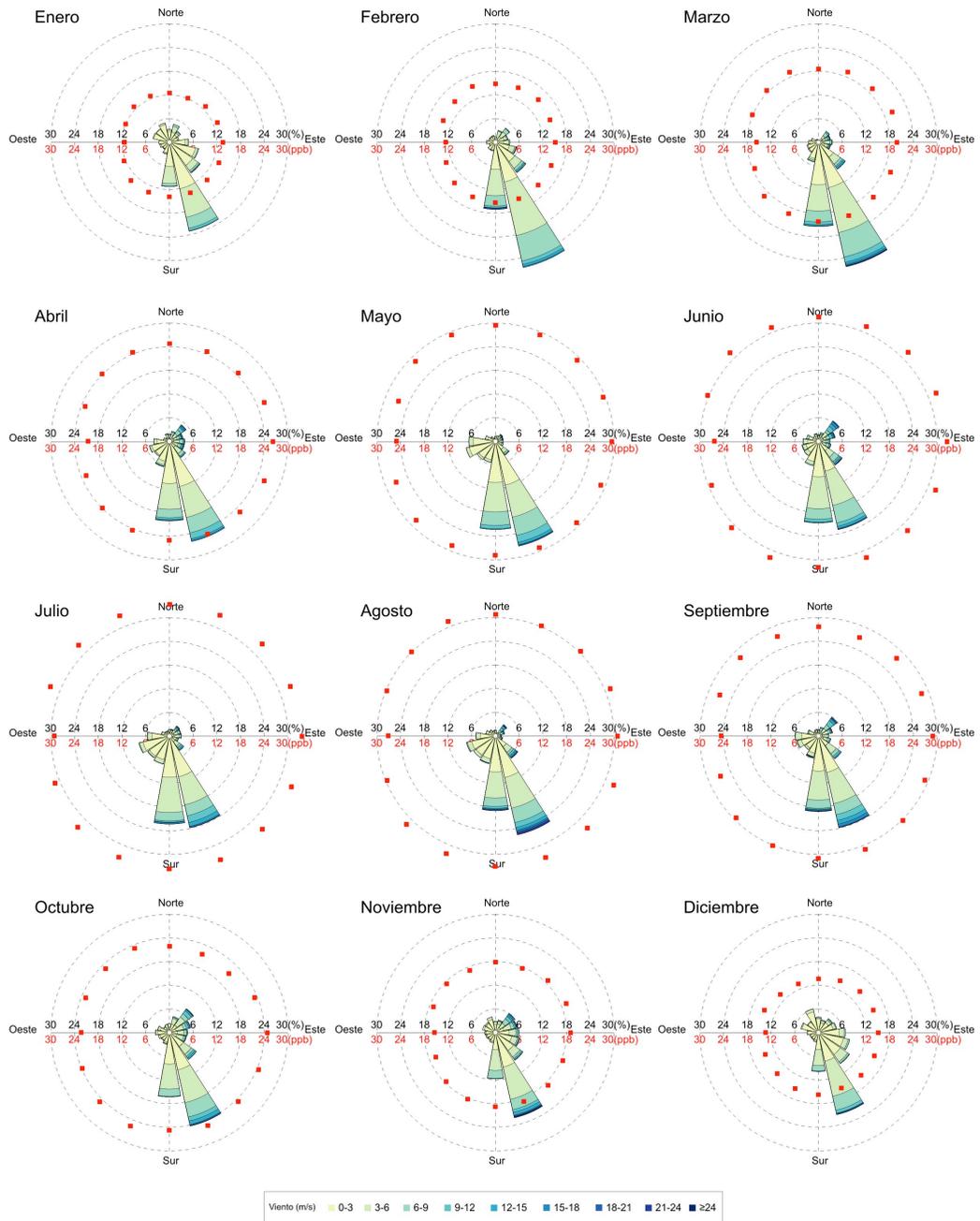


Figura 4.3. Rosas de vientos de cada mes para la estación de Belgrano donde se han superpuesto los valores medios de ozono a partir de la Serie Total. Valores medios de ozono calculados por sectores de vientos.

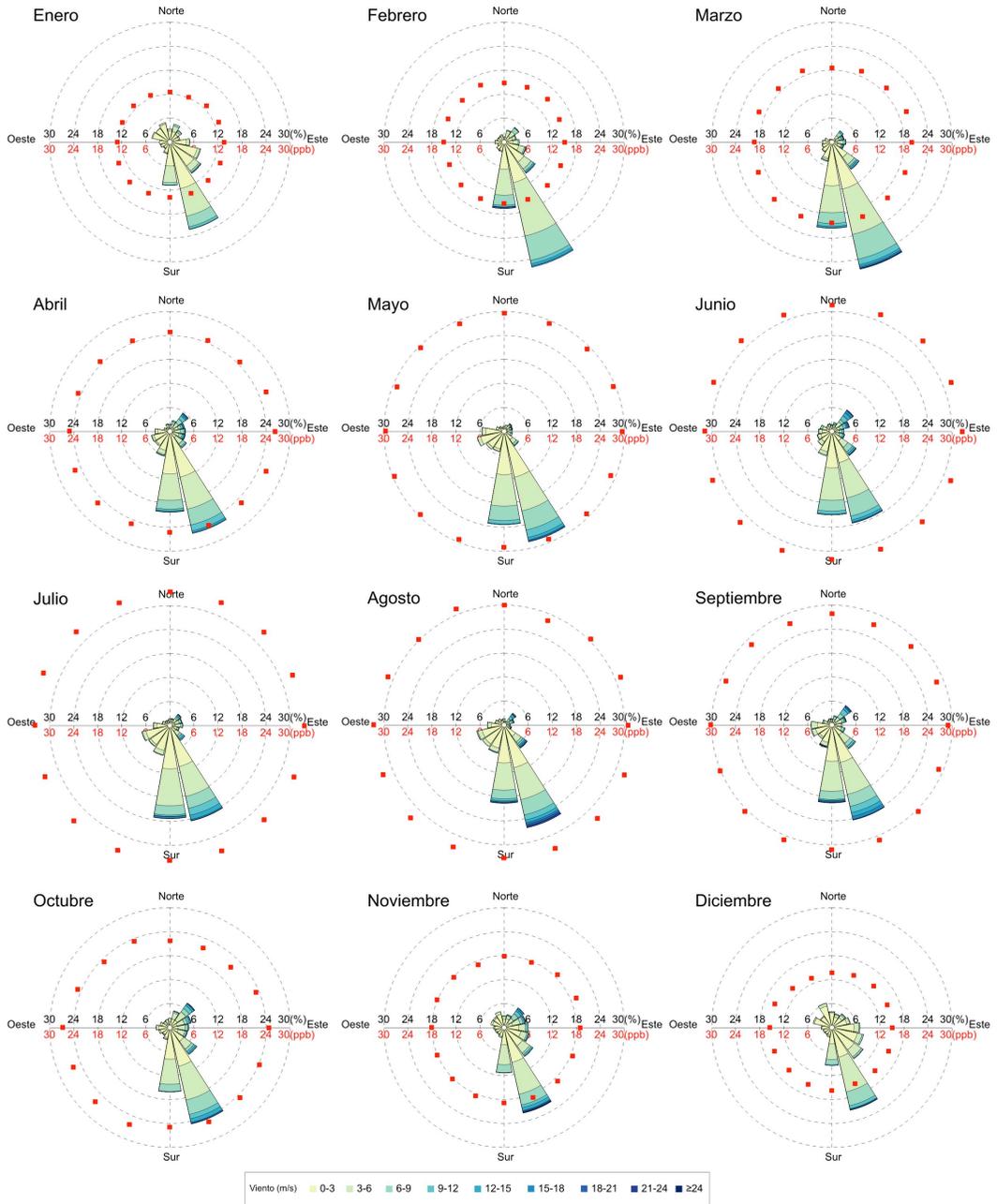


Figura 4.4. Rosas de vientos de cada mes para la estación de Belgrano donde se han superpuesto los valores medios de ozono de la Serie II. Valores medios de ozono calculados por sectores de vientos.

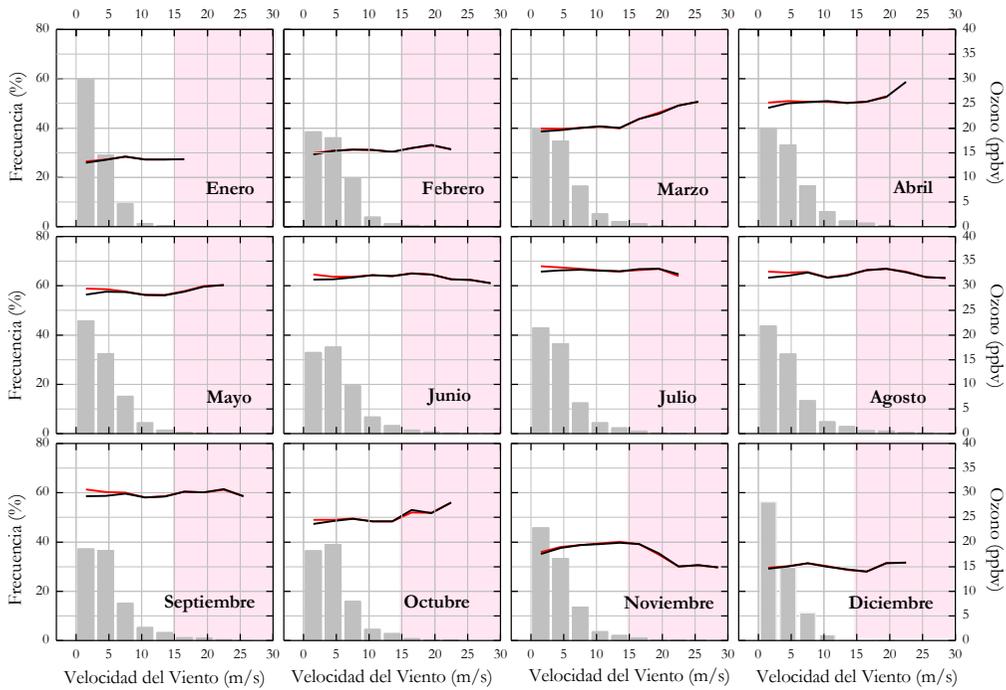


Figura 4.5. Eje derecho de las figuras: variación del ozono para cada mes en función de la velocidad del viento. Valores medios en distintos rangos de velocidades (véase texto). La línea negra muestra los resultados de la Serie Total y la roja los resultados de la Serie II. El eje izquierdo muestra la frecuencia en porcentaje de la velocidad del viento para cada uno de estos rangos.

### Influencia de la velocidad del viento en los datos de ozono en superficie

Para evaluar la influencia de la velocidad del viento en el ozono superficial y comprobar que el filtrado automático minimiza este efecto, se ha dividido la escala de velocidades en rangos: 0-3, 3-6, 3-9, 9-12, 12-15, 15-18, 18-21, 21-24, 24-27 y 27-30 m/s y para cada uno de estos rangos se ha calculado el valor medio de ozono. La evaluación se ha realizado mes a mes. La figura 4.5 muestra la variación de la concentración de ozono en función de la velocidad del viento media en estos rangos y la frecuencia en porcentaje de la velocidad del viento para cada rango. En todos los meses el comportamiento general es el mismo; mayores variaciones en la concentración de ozono cuando la velocidad del viento es superior a 15 m/s. En estos casos se observa en la gráfica que la corrección aplicada no es efectiva, pero esta situación solo

ocurre el 1.5% del tiempo. Para velocidades inferiores a ésta, en particular, cuando la velocidad es inferior a 3 m/s, los valores de ozono disminuyen debido a la contaminación local de la estación. En la gráfica que observa que estos casos, que ocurren el 43% de las veces, se corrigen en gran parte de los meses con el filtrado automático aplicado (línea roja).

Como conclusión se obtiene que el procedimiento de filtrado es útil y disminuye el efecto local que tiene la velocidad y dirección del viento en la concentración de ozono, en los casos en los que el viento tiene dirección Oeste y para velocidades del viento inferiores a 3 m/s. Posteriormente, con la Serie II obtenida tras el filtrado se procede al cálculo de las medias diarias, mensuales y anuales.

## 4.2 TRANSPORTE DE MASAS DE AIRE. MODELO HYSPLIT

En términos meteorológicos, una trayectoria es la integración en el tiempo del cambio en la posición de una parcela de aire que es transportada por el viento. Las trayectorias pueden calcularse en modo hacia delante (el recorrido que sigue la masa de aire a partir del punto de origen) o hacia atrás en el tiempo (el recorrido que ha seguido la masa de aire que llega al punto de recepción). Estas últimas son denominadas retrotrayectorias.

Las retrotrayectorias de masas de aire son una herramienta ampliamente utilizada en el análisis de las variaciones temporales en las concentraciones de gases en un determinado lugar. La información que proporcionan permiten conocer la procedencia y el recorrido que ha seguido una masa de aire que llega a nuestra estación en un determinado momento, ayudando en la interpretación de los cambios producidos en las concentraciones.

En esta memoria, para obtener información sobre la procedencia de las masas de aire que llegan a la estación de Belgrano se han utilizado las retrotrayectorias calculadas con el modelo HYSPLIT desarrollado por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) [Draxler y Hess, 1997; 1998; Draxler, 1999]. No es objeto de este trabajo describir en detalle el funcionamiento del modelo, simplemente mencionar que el modelo HYSPLIT es un sistema que permite el cálculo ya sea de la trayectoria de una masa de aire, hasta complejas simulaciones de dispersión y deposición de contaminantes en la atmósfera. Su método de cálculo es un sistema híbrido que combina la aproximación Lagrangiana para resolver las ecuaciones del transporte de la masa de aire y dispersión de contaminantes, y la aproximación Euleriana, para calcular las concentraciones de los contaminantes.

En el cálculo de las retrotrayectorias es necesario definir los campos meteorológicos globales utilizados como entrada al modelo. El modelo HYSPLIT permite como entrada campos meteorológicos de distinto origen, pudiendo ser los generados por NCEP<sup>31</sup>/GDAS<sup>32</sup>, o los obtenidos en los análisis del ECMWF.

---

<sup>31</sup> NCEP: Acrónimo del término National Centers for Environmental Prediction

<sup>32</sup> GDAS: Acrónimo del término Global Data Assimilation System

El AIIA, en el marco del proyecto VIOLIN, ha realizado una comparación de los perfiles meteorológicos extraídos para la estación de Belgrano de las bases de datos meteorológicas mencionadas, con perfiles meteorológicos realizados en la misma estación. En el estudio se selecciona para la estación de Belgrano los campos meteorológicos del ECMWF como los que mejor se ajustan a los resultados experimentales (Adame et al., 2015).

El modelo HYSPLIT utiliza los datos de vientos observados procedentes de los campos meteorológicos de entrada al modelo para calcular la componente horizontal de la trayectoria. Para el cálculo de la componente vertical, el modelo ofrece la posibilidad de utilización de métodos isobáricos, isentrópicos o tridimensionales cinemáticos. En la aproximación isobárica o isentrópica el modelo asume que la masa de aire permanece sobre una superficie a presión o a temperatura potencial constante, respectivamente. La aproximación cinemática supone que la trayectoria se mueve en campos de vientos verticales siendo estas proporcionadas por los campos meteorológicos de entrada al modelo o calculadas por propio modelo HYSPLIT.

En el marco del proyecto VIOLIN se ha generado, utilizando el modelo HYSPLIT, una base de datos de retrotrayectorias que llegan a la estación de Belgrano para un periodo de doce años (2000-2011). Como entrada al modelo, se ha utilizado los campos meteorológicos procedentes del ECMWF con una resolución espacial de 0.5°. Se han generado un total 16035 retrotrayectorias tridimensionales cinemáticas que utilizan como componente vertical del viento la proporcionada por los campos meteorológicos del ECMWF. La base de datos consiste en una trayectoria al día, a las 12:00 UTC con un recorrido de 168 horas (7 días) y una resolución de 1 hora. Las trayectorias se han calculado en cinco alturas (100, 500, 1000, 2000 y 4000m), representativas de la baja y media troposfera. Las variables proporcionadas son latitud, longitud, altura y presión. Adicionalmente, se han calculado retrotrayectorias horarias para periodos específicos entre los años 2007 y 2014 a 100 m.

En este trabajo se van a utilizar las retrotrayectorias así calculadas con el objeto de analizar la procedencia de las masas de aire los eventos de destrucción y producción de ozono durante el periodo de análisis, así como evaluar el comportamiento del ozono en función de la procedencia de la masa de aire.

### 4.3 ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS

El término análisis de conglomerados consiste en un conjunto de técnicas multivariantes y algoritmos diseñados para agrupar objetos o variables de propiedades similares en sus respectivos grupos (conglomerado o patrón), de manera que el grado de asociación entre dos objetos es máximo si pertenecen al mismo grupo y mínimo en otro caso. Esta técnica, aplicada en múltiples disciplinas, se utiliza de manera generalizada con el objeto de averiguar estructuras en los datos sin disponer de información *a priori* acerca de las propiedades de los mismos.

Existen dos tipos diferentes de algoritmos de análisis de conglomerados: los jerárquicos y los no jerárquicos:

Los métodos jerárquicos son aquellos que para formar un conglomerado nuevo, une o separa alguno ya existente para dar origen a otros dos de forma que se maximice una similitud o se minimice una distancia. Todos los objetos son considerados en cada uno de los pasos del análisis. A su vez, estos se clasifican en métodos asociativos y disociativos. En los primeros, se parte de tantos grupos como objetos y estos se van agrupando hasta llegar a tener todos los objetos en un solo grupo. En los métodos disociativos, se parte de un solo grupo que contenga a todos los objetos y se va separando hasta llegar a formar grupos individuales. Se utiliza el análisis de conglomerados jerárquicos normalmente cuando se desconoce el número de conglomerados que deben de obtenerse.

A diferencia de los procedimientos jerárquicos, los no jerárquicos (el algoritmos k-medias o medias móviles) requiere que el número de conglomerados  $k$  sea conocido y los objetos se distribuyen entre ellos. El método de k-medias elige los objetos más distantes entre sí como grupos iniciales, es decir, aquellos con mayor distancia euclídea entre ellos. En un segundo paso, se asigna cada objeto al grupo más próximo, aquel con menor distancia euclídea, y se actualizan los centros de los conglomerados. Finalmente, una vez que todos los casos han sido asignados a los conglomerados formados, se calcula los centros finales de los mismos.

El procedimiento utilizado en este trabajo es el análisis de conglomerados por k-medias. Como el número de conglomerados es inicialmente desconocido, el modo de proceder ha sido el siguiente. Se ha realizado el proceso con distintos número de

conglomerados y se han comparado los resultados hasta encontrar el menor número de grupos con mayor distancia euclídea entre ellos y menor distancia euclídea entre sus miembros.

La técnica de análisis de conglomerados se ha empleado en esta memoria para obtener los patrones de variabilidad horaria del ozono y para el agrupamiento de las masas de aire que llegan a Belgrano en función de la concentración de ozono. Otros objetivos abordados con esta técnica ha sido el análisis de las trayectorias que llegan a la estación durante los eventos de destrucción de ozono. También se ha aplicado para obtener los patrones de presión a nivel del mar durante los episodios de ODEs.

## 4.4 HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS

### 4.4.1 Correlación estadística

Cuando se pretende conocer si existe una relación lineal entre dos variables X e Y, la medida más habitualmente utilizada es el coeficiente de correlación lineal de Pearson. Este coeficiente mide el grado de relación lineal entre las dos variables de estudio, y se obtiene a partir de los datos de una muestra como el cociente de la covarianza de ambas variables entre el producto de las desviaciones típicas de cada variable. El valor del coeficiente de correlación  $r$  varía en el intervalo  $[-1, +1]$ . Si el valor de  $r$  es positivo indica que existe una relación directa o positiva entre ambas variables; el caso opuesto, indica que la relación es inversa o negativa.

Una vez calculado el coeficiente de correlación  $r$  entre las variables X e Y a partir de N datos  $\{X_i, Y_i\}_{i=1, \dots, N}$  es importante establecer su grado de significación estadística, es decir, se trata de asignar un grado de confianza estadística al valor de  $r$  obtenido. Para ello se realiza un proceso matemático conocido como "contraste de hipótesis", para lo cual es preciso disponer de la distribución de probabilidad de  $r$  [Arlery et al., 1973].

El valor umbral (o mínimo)  $r_c$  del coeficiente de correlación estadísticamente significativo con un cierto nivel de significación<sup>33</sup>  $\alpha$  varía en función del número N de datos de las series correlacionadas. En particular, la significación estadística del coeficiente de correlación  $r$  se determina utilizando el estadístico:

$$t = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{N-2} \quad \text{si } N < 100 \quad (4.1)$$

o bien,

$$p = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{N} \quad \text{si } N > 100 \quad (4.2)$$

---

<sup>33</sup> Nivel de significación,  $\alpha$ : Probabilidad de rechazar una cierta afirmación (hipótesis nula  $H_0$ ) siendo cierta. En este caso,  $H_0$  es "la correlación lineal nula entre dos variables".

En el supuesto de que entre las variables X e Y no exista correlación lineal (hipótesis nula de contraste), el estadístico calculado a partir de la muestra de N datos (expresión 4.1 y 4.2) sigue una cierta distribución de probabilidad. En particular, si  $N < 100$ , el estadístico t sigue una distribución de Student con  $N-2$  grados de libertad; si  $N > 100$ , el estadístico p sigue una distribución Normal (o de Gauss) con media cero y desviación estándar igual a la unidad.

Por tanto, existe correlación lineal entre X e Y con un nivel de significación  $\alpha$  (es decir, rechazo de hipótesis nula) si el valor r obtenido de las observaciones es tal que el correspondiente estadístico t o p es mayor que un cierto umbral,  $t_c$  o  $p_c$ , respectivamente. Valores umbrales fijados según el valor de  $\alpha$ , y que consecuentemente, establecen el valor umbral  $r_c$  con significación estadística. De forma contraria, si el valor  $t < t_c$  o  $p < p_c$ , la correlación r obtenida no puede ser considerada significativamente estadística con un nivel  $\alpha$ .

En el desarrollo de este trabajo se ha elegido un valor de  $\alpha = 0.05$ , por lo que el nivel de confianza<sup>34</sup> con el que se ha trabajado ha sido el 95 %.

### **Coefficiente de determinación**

El coeficiente de determinación es una medida relativa del grado de asociación lineal entre dos variables X e Y. Se define como el cuadrado del coeficiente de correlación; esto es, dada dos variable X e Y, hace referencia a  $r^2$ , y se entiende como una proporción de variabilidades y se mide en términos de porcentaje.

---

<sup>34</sup> Nivel de confianza =  $1 - \alpha$ . Es decir, probabilidad de aceptar la hipótesis nula  $H_0$  siendo cierta.



## **PARTE III. RESULTADOS**

### **Capítulo 5**

#### **Análisis Estadístico-Descriptivo del Ozono en Belgrano**



## 5.1 CLIMATOLOGÍA DE OZONO SUPERFICIAL

El objeto de este primer capítulo de resultados es presentar la evolución temporal de los datos de ozono superficial registrados en la estación de Belgrano durante el periodo comprendido entre 2007 - 2014. Analizar su comportamiento estacional, variabilidad interanual y su variabilidad diaria. En último lugar se estudiará la evolución diaria.

### 5.1.1 Serie temporal de ozono superficial

Como se expuso en el capítulo de metodología y herramientas el primer paso antes de comenzar el análisis de los datos de una serie para abordar los objetivos planteados es garantizar la calidad de los mismos. Se ha realizado este paso previo a la serie temporal de ozono para el periodo de estudio (febrero 2007 - diciembre 2014) según el procedimiento explicado en el apartado 4.4.1. La figura 5.1 muestra la serie obtenida. En color gris se representan los valores medios horarios de ozono y superpuesto en azul, las medias mensuales calculadas a partir de los valores horarios.

El primer resultado a destacar es el comportamiento estacional del ozono superficial en Belgrano. La evolución estacional muestra una onda anual donde los valores máximos de ozono se registran durante los meses de invierno, y los mínimos en verano. Se observan mayores fluctuaciones en la concentración de ozono durante los meses de agosto - noviembre, comportamiento que con mayor o menor intensidad, se repite todos los años. Este hecho es producto de los intensos ODEs que se generan durante estos meses en la estación costera antártica de Belgrano. Se pueden distinguir algunos años, como los años 2010 y 2012, en los cuales la variabilidad es menor, como consecuencia de una menor intensidad y frecuencia de los ODEs en estos dos años, como se verá en el capítulo 6. El comportamiento opuesto ocurre en 2007 y 2013. Estos años registran una mayor variabilidad, ya que este tipo de eventos fueron más intensos y numerosos. Por otra parte, también se identifican algunos episodios con un comportamiento contrario a los ODEs, es decir, episodios en los cuales la concentración de ozono aumenta bruscamente. Estos casos fueron más intensos también en 2007 y 2013. Estos episodios de elevado contenido en ozono que son

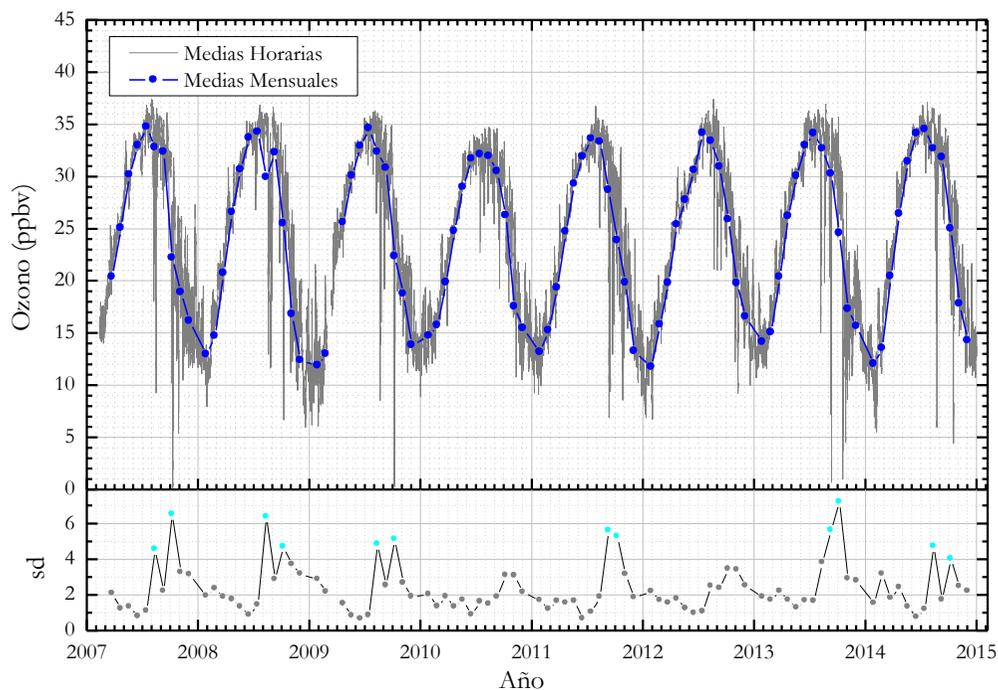


Figura 5.1. Panel superior: evolución de la concentración de ozono superficial en la estación. La línea gris representa las medias horarias y la azul las medias mensuales. Panel inferior: desviación estándar mensual correspondiente a la media mensual de ozono.

observados al final de la primavera y en invierno son probablemente debidos a la llegada de masas de aire ricas en ozono procedentes del interior del continente.

En cuanto a la evolución mensual de ozono obtenida de las medias mensuales a lo largo de los siete años de medidas (puntos azules), se observa que en todos los años, la concentración de ozono registra los valores máximos en el mes de julio, alcanzando el valor máximo en julio de 2007 con un valor de 34.7 ppbv. Los valores mínimos se observan todos los años en el mes enero, a excepción de año 2011, cuyo mínimo se registra en diciembre. El mínimo mensual se produce en enero de 2012 con un valor de 11.7 ppbv. Algunos años no ha sido posible obtener un valor medio mensual por falta de datos, como en enero de 2007 y marzo de 2009.

La onda anual del comportamiento de ozono se ve alterada por la existencia de los ODEs, tan intensos, que alteran la evolución natural del ozono. Este efecto se identifica claramente en los valores medios de ozono de agosto en los años 2007, 2008, 2009 y el 2014, observándose que la evolución se aleja de la onda anual esperada. Los eventos registrados estos cuatro años en agosto fueron particularmente intensos, y pone de manifiesto que la existencia de los ODEs afecta considerablemente al valor medio de ozono en este mes. Es importante tener en cuenta que hasta el día 22 de agosto no llega la luz solar a la base de Belgrano. Aquellos eventos registrados en ausencia de radiación solar, son debidos a la llegada de masas de aire de latitudes más bajas con menor contenido de ozono, como se verá en detalle en el capítulo 6. A latitudes menores ya en presencia de la radiación solar, el ozono puede ser destruido por la acción del bromo.

El panel inferior de la figura 5.1 muestra la desviación estándar de la media mensual para la serie de estudio. Los resultados indican que los valores máximos tienen lugar en los meses de mayor ocurrencia de ODEs (agosto, septiembre, octubre y noviembre). También se refleja que en los años 2010 y 2012 estos máximos en la desviación estándar son mucho menores. En ambos años se debe a una menor frecuencia e intensidad de ODEs.

Se ha representado en color azul los meses cuya desviación estándar de la media es igual o superior a 4. En todos estos meses se confirma que se produjo uno o más ODEs intensos. Por lo tanto, a pesar de que la serie es de ocho años, parece que una desviación estándar mayor que 4 nos puede servir como índice para conocer si se han producido episodios intensos durante ese mes. El valor máximo de la desviación estándar del periodo de estudio se observa en octubre de 2013.

La tabla 5.1 muestra los valores máximos y mínimos de ozono registrados cada año (promedio mensual) y la amplitud de la onda anual, siendo el año 2009 el que registra mayor amplitud del ciclo, y el año 2010 el de menor amplitud. La amplitud de los ciclos oscila entre 17.42 y 22.74 ppbv, y la media anual, calculada a partir de las medias horarias, registra un rango entre 23.70 y 24.38 ppbv (el 2007<sup>35</sup> no ha sido considerado), ambos valores propios de estaciones remotas antárticas.

---

<sup>35</sup> El año 2007 no tiene datos en enero, puesto que el instrumento no obtuvo datos hasta febrero. Este hecho afecta los valores encontrados. Ese año el valor mínimo corresponde a diciembre, y es usual que se registran en el mes de enero, de forma que puede afectar a la media anual calculada y a la amplitud del ciclo.

Año	Máximo Anual (ppbv)	Mínimo Anual (ppbv)	Amplitud (ppbv)	Media Anual (ppbv)	Mediana (ppbv)	% < 0.5 Mediana	% > 1.5 Mediana
2007	34.72	16.13	18.59	25.80	26.15	2.1	0
2008	34.22	12.36	21.86	24.02	25.29	13.2	0
2009	34.60	11.86	22.74	23.92	24.91	11.8	0
2010	32.11	14.69	17.42	24.00	25.13	2.3	0
2011	33.58	13.14	20.44	23.70	24.11	4.6	0.1
2012	34.14	11.70	22.44	24.24	25.25	5.6	0
2013	34.12	14.11	20.01	24.36	25.58	6.2	0
2014	34.52	12.01	22.51	24.38	25.85	12.7	0

*Tabla 5.1. Máximos y mínimos mensuales y amplitud de la onda anual. Media, mediana y porcentaje de datos inferiores a 0.5 \* mediana y superiores a 1.5 \* mediana. Datos por año de estudio.*

El valor medio anual estará más influenciado por la existencia de episodios con valores extremadamente altos o bajos en la concentración de ozono que la mediana, y la diferencia entre ambos proporciona información acerca de los eventos aislados de aumentos y reducciones de ozono. El hecho de que la media sea inferior a la mediana sugiere de la existencia de episodios aislados de reducciones en la concentración de ozono. La tabla también incluye el porcentaje en horas en el que la concentración de ozono es inferior o superior al 0.5 o 1.5 veces el valor de la mediana de ese año, respectivamente. El valor del año 2007 debe ser tratado con cautela puesto que la serie del 2007 está incompleta. Los años en los cuales el ozono ha estado durante un periodo mayor de tiempo por debajo al valor umbral (mediana) son 2008, 2009 y 2014. Solo el año 2011 muestra concentraciones de ozono superiores a 1.5 \* mediana, sugiriendo ese año la existencia de episodios de elevada concentración de ozono.

### 5.1.2 Variabilidad estacional e interanual del ozono superficial en Belgrano

Los parámetros estadísticos de la serie de ozono mostrados en el apartado anterior han permitido conocer la evolución anual del ozono e identificar los años en los cuales el comportamiento del ozono se diferencia de un patrón medio. Se ha obtenido el ciclo

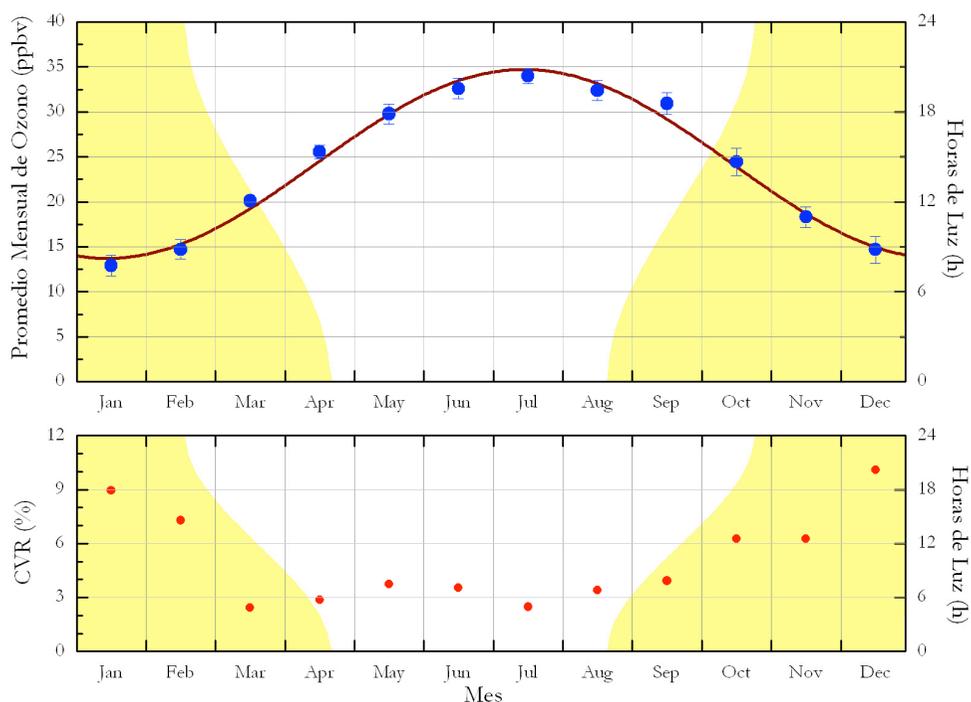


Figura 5.2. Gráfica superior: ciclo anual de ozono obtenido a partir de los promedios mensuales, para la serie de 8 años. Se ha superpuesto (línea marrón) un ajuste seno/coseno calculado con los promedios mensuales. Gráfica inferior: CVR en % para cada mes. En ambas gráficas se ha superpuesto en amarillo las horas de luz registradas en la estación.

anual promediando los valores medios mensuales. Además de la información que proporciona la desviación estándar de la media se ha completado el estudio calculando el coeficiente de variación relativa en tanto por ciento (CVR) para cada mes. Este parámetro nos indica la variación interanual del ozono durante el periodo de medida ya que a diferencia de la desviación estándar, el CVR es una medida de la dispersión relativa ya que tiene en cuenta la magnitud de los datos<sup>36</sup>.

En el panel superior de la figura 5.2 se muestra el ciclo anual de ozono (puntos azules) con su desviación estándar. Los promedios mensuales se han ajustado a una función seno/coseno y la función de ajuste se muestra con una línea marrón en la

<sup>36</sup> CVR: El coeficiente de variación relativa se ha calculado como  $100 * sd / media$  para cada mes.

figura. Se ha obtenido un coeficiente de determinación alto,  $r^2=0.988$ . El ajuste reproduce bien el comportamiento del ozono a lo largo del año. En el panel inferior se muestra la evolución del coeficiente de variación relativa a lo largo del año. Sobre ambas gráficas se ha superpuesto en amarillo las horas de luz en superficie que se registran en la estación de Belgrano cada día.

Como se vio en la serie completa de la evolución de ozono, este presenta una onda anual con valores más altos durante el invierno polar, alcanzando el máximo en el mes de julio, con una concentración media mensual de 34.0 ppbv. Los valores más bajos se observan en verano, concretamente en el mes de enero, con un valor mensual mínimo de 12.9 ppbv.

La amplitud del ciclo anual observado, obtenida a partir de los valores máximos y mínimos, es de 21.1 ppbv. Este resultado implica una pérdida fotoquímica de ozono de aproximadamente el 62% durante el verano con respecto al máximo de ozono observado en invierno. Las barras verticales muestran la desviación estándar indicándonos la variabilidad mensual de la concentración de ozono. Los valores más altos se han obtenido en octubre (1.5 ppbv) asociado a la mayor ocurrencias de ODEs y en diciembre (1.5 ppbv) cuando se producen ocasionalmente fuertes incrementos en la concentración de ozono.

En el panel inferior se muestra la evolución del CVR a lo largo del año. Los porcentajes observados oscilan entre el 2 y 10%, lo que indica que la variabilidad interanual del ozono es baja. Además, se observa una clara correlación con las horas de luz, con valores más altos los meses de más horas de luz (mayor radiación) y valores más bajos los meses de poca o nula radiación. Los valores máximos se alcanzan durante los meses de verano, (máximo anual en diciembre, 10.1%). Los valores mínimos se observan durante los meses de otoño e invierno, con el mínimo en el mes de marzo (2.4%), indicándonos una menor variabilidad en la concentración de ozono durante esos meses.

El ciclo estacional de ozono observado es inverso al ciclo anual de la radiación solar, con un desfase de un mes con respecto a los solsticios. Los valores máximos de ozono se alcanzan durante la noche polar, y con la llegada de la radiación solar a mediados de agosto, comienza a descender la concentración de ozono, alcanzando el valor mínimo en enero. Este hecho se debe al efecto de radiación solar en los procesos de destrucción de ozono. Cuanto mayor es la radiación solar, mayor es la destrucción de ozono. Por el contrario, con menor radiación, menor es la destrucción de ozono, y

por consiguiente, la concentración de ozono aumenta. Este comportamiento de mínimos en verano y máximos en invierno se ajusta bien al observado en otras estaciones antárticas y es característico como se ha mencionado en el capítulo 1 no solo de estaciones antárticas, sino también de estaciones en latitudes algo más bajas del HS. Este comportamiento es característico de ambientes con bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , como es la estación de Belgrano, donde la concentración de precursores de ozono como los óxidos de nitrógeno es muy baja a lo largo de todo el año. Esta situación de niveles bajos de precursores de ozono durante los meses de verano, supone que no haya producción fotoquímica, y sumado a los altos niveles de radiación solar, dan lugar a una reducción progresiva de los niveles de ozono. La pérdida de ozono por deposición en superficie [Helmig et al., 2007c] también contribuye de manera notable al ciclo estacional de ozono. El valor mínimo se alcanza en enero, y en febrero comienza el crepúsculo de invierno. En este momento la concentración comienza a aumentar por intrusión estratosférica [Helmig et al., 2007b]. Otros factores que contribuyen a este comportamiento del ozono en los meses de invierno son la baja concentración de vapor de agua característica de la Antártida y los bajos niveles de radiación solar. De esta manera, el tiempo de vida media de ozono pueda alcanzar hasta 100 días durante los meses de invierno [Liu y Ridley, 1999]. El ozono, sin destrucción se va acumulando hasta alcanzar su máximo en julio. En agosto, con la llegada de la luz, comienza la destrucción.

### 5.1.3 Variabilidad diaria

Con el objetivo de analizar la variabilidad diaria del ozono a lo largo del año, se ha calculado el promedio diario a partir de las medias horarias para todo el periodo y su desviación estándar. Además, se ha calculado la variación día a día promedio en la concentración de ozono.

La figura 5.3 muestra, en la gráfica superior, la evolución anual usando el promedio diario de ozono en azul con su desviación estándar en gris. La gráfica inferior muestra la variación día a día en la concentración de ozono. En ambas gráficas se muestra superpuesta las horas de luz diarias sobre la estación, con el objetivo de identificar la influencia de la radiación que alcanza la superficie en la evolución diaria de ozono. La evolución media diaria de ozono a lo largo del año se ajusta muy bien a los valores medios mensuales, como es de esperar. La información que nos aporta el valor medio

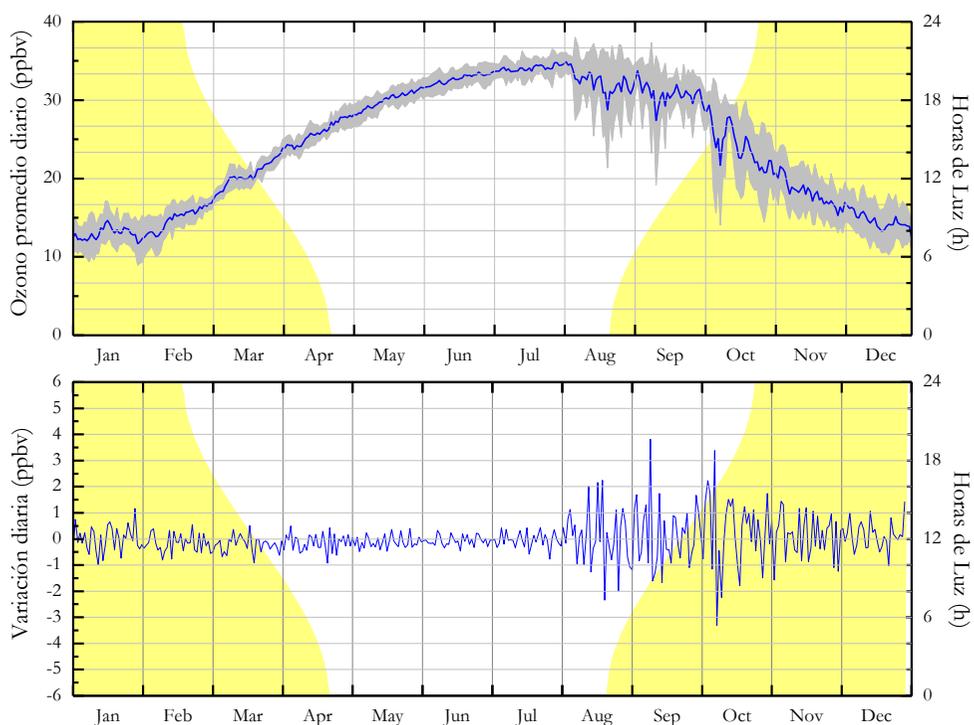


Figura 5.3. Gráfica superior: promedio diario de ozono calculado para todo el periodo (azul). En gris se muestra la desviación estándar obtenida. Gráfica inferior: variabilidad diaria. En ambas gráficas se ha superpuesto en amarillo las horas de luz registradas en la estación.

diario es muy valiosa, sobre todo en los meses de agosto, septiembre y octubre, cuando la variabilidad del ozono es mayor.

Durante los meses de oscuridad total, la variación día a día observada es considerablemente baja, manteniéndose siempre por debajo de los 0.5 ppbv. Días antes de la llegada de la luz, los primeros días de agosto, la actividad fotoquímica se muestra evidente, advirtiéndose cambios bruscos en la concentración de ozono, alcanzando valores máximos de 4 ppbv.

El aumento de la variabilidad diaria a partir de la llegada de la luz a la estación, puede ser debido a la producción de BrO en la capa límite y en consecuencia la variación día a día puede incrementarse por mecanismos de destrucción de ozono por el BrO. Otras causas que pueden originar una variación de ozono a escala diaria es la llegada de masas de aire pobres en ozono o ricas en compuestos halógenos. Cuando sobre la estación no ha llegado la radiación solar, los primeros días de agosto, la

variabilidad este asociada a la entrada de masas de aire pobres en ozono en la estación. Cuando la luz ha alcanzado la estación, ambos mecanismos mencionados pueden producir variaciones diarias en el ozono.

#### 5.1.4 Evolución diaria del ozono superficial.

Con el objetivo de entender la evolución diaria del ozono en superficie, se ha realizado un estudio más profundo sobre el comportamiento diario del ozono y su variación a lo largo del año. Para ello, y partiendo de la hipótesis de que la evolución diaria de ozono varía a lo largo del año, se ha llevado a cabo este trabajo empleando una técnica estadística, denominada análisis de conglomerados (véase apartado 4.3). Esta técnica permite obtener los patrones de comportamiento diario del ozono para el periodo de estudio.

Aplicando esta técnica, se han obtenido los ciclos diarios de ozono correspondientes a cada patrón de comportamiento. Se han identificado 6 evoluciones diarias típicas (figura 5.4). Como comportamiento general común entre ellos destaca la escasa o nula amplitud diaria. Las diferencias entre unos patrones y otros se encuentra en el rango de sus concentraciones y en el periodo temporal en el cual la concentración de ozono se mantiene en el valor mínimo. Nótese en la figura que el eje "y" es diferente para cada uno de los patrones encontrados, pero, a excepción del patrón 6, el rango es siempre de 1 ppbv en todas las gráficas. La frecuencia de cada uno de los patrones en tanto por ciento se muestra en la tabla 5.2. La gráfica de la figura 5.5 muestra la frecuencia de ocurrencia en tanto por ciento obtenida para cada uno de los patrones por meses. Superpuesta se muestra la evolución de las horas de luz en superficie sobre la estación a lo largo del año.

Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4	Patrón 5	Patrón 6
16.05%	16.91%	15.36%	18.18%	33.04%	0.46%

Tabla 5.2. Porcentaje de ocurrencia para cada patrón de comportamiento diario.

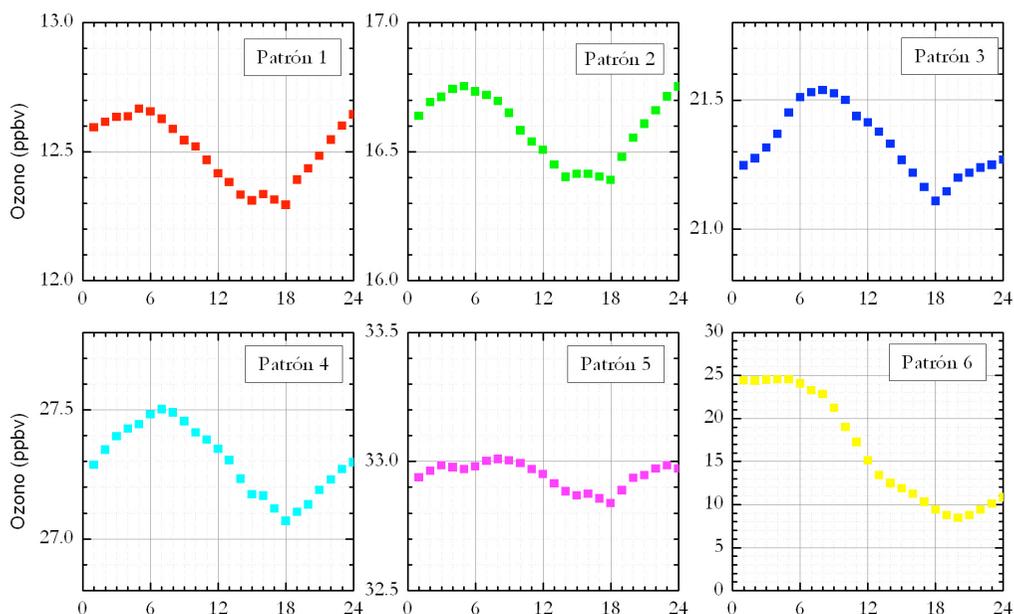


Figura 5.4. Evolución diaria de ozono de los 6 patrones de comportamiento obtenidos del análisis de conglomerados. Nótese que la escala del eje 'y' es diferente en todas las gráficas, pero, a excepción del patrón 6, siempre tienen un rango de 1 ppbv.

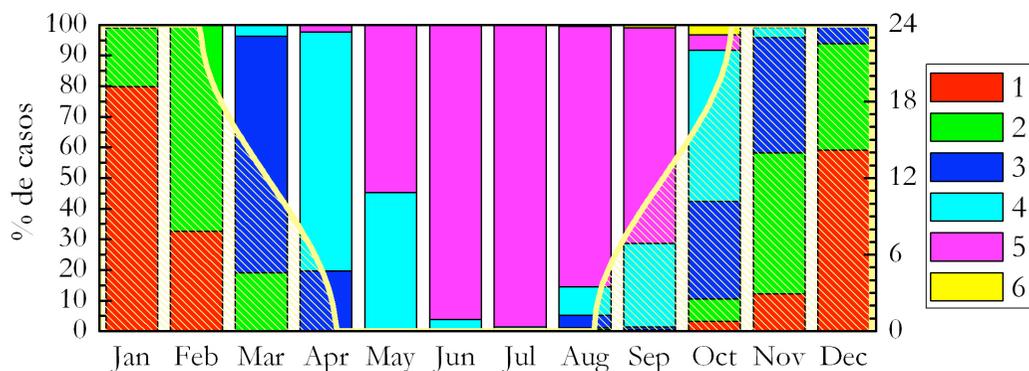


Figura 5.5. Histograma de frecuencias de los patrones encontrados por meses. El eje 'y' derecho de la figura corresponde a las horas de luz en la estación, en amarillo.

De los seis patrones obtenidos del análisis de conglomerados, cinco de ellos presentan un ciclo diario similar pero con rangos de magnitud diferentes. Es decir, la amplitud de la variación diaria es parecida, las diferencias se muestran en los rangos que oscilan, desde alrededor de 12 a 33 ppbv. El sexto patrón corresponde al comportamiento diario del ozono cuando ocurre un ODE y muestra una estructura muy diferente al resto de patrones, tanto en la forma de la evolución como en la amplitud diaria

Como se ha comentado en el apartado anterior la radiación solar disponible en la estación es uno de los factores que modulan la concentración de ozono en la estación. Por lo tanto, es esperable que la ocurrencia de estos patrones esté relacionada con condiciones de radiación solar disponible en la estación. Los resultados de la figura 5.5 nos confirman esta hipótesis: los patrones 1 y 2 ambos ocurren en periodos de luz, y el patrón 2, se obtiene además durante el crepúsculo de invierno. El patrón 3, ocurre prácticamente en todos los meses del año, exceptuando la noche polar. Su mayor frecuencia se produce durante el periodo de transición día/noche. Los patrones 4 y 5, son característicos de la noche polar, así como también se ha dado, algunos días durante la transición noche-día y día-noche. El patrón más frecuente durante la noche polar es el 5. Como se ha comentado previamente, el patrón 6, está asociado a los ODEs, identificando los episodios en los que la disminución de ozono se inicia con un brusco descenso al inicio del día. Se han identificado con este patrón 12 ODEs con esta estructura, la mayoría se han localizado en el mes de octubre.

Cada uno de patrones de comportamiento diario de ozono se ha ajustado a una función seno/coseno y se ha calculado el coeficiente de correlación con la función de ajuste. Con el propósito de mantener la misma escala, se han calculado las desviaciones del valor medio de ozono horario de cada uno de los patrones con respecto a su media diaria. La figura 5.6 muestra los resultados de estos ajustes.

El coeficiente de determinación obtenido entre la evolución diaria y la función de ajuste seno/coseno se muestra para cada uno de los patrones en la figura. En todos los casos se ha obtenido una correlación estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 99%, lo que indica que la función encontrada reproduce de manera adecuada la forma de evolución diaria de ozono. La gráfica inferior de cada patrón de evolución muestra los residuos del ajuste realizado.

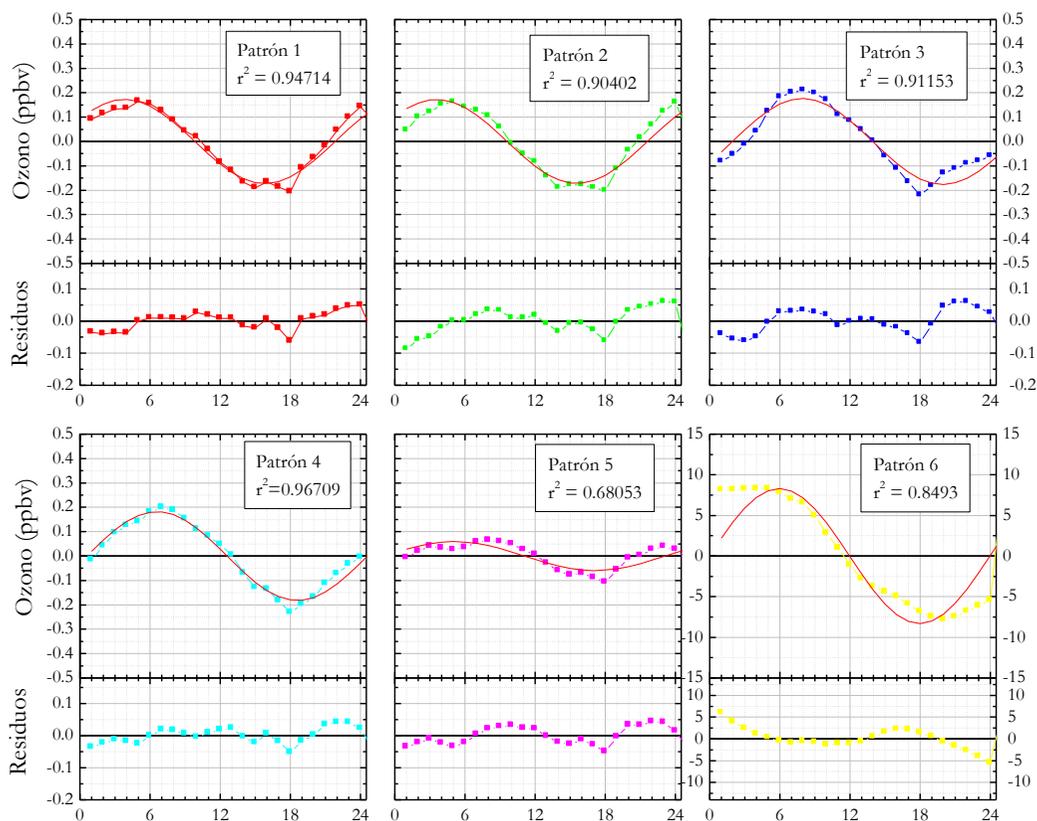


Figura 5.6. Patrones de comportamiento diarios normalizados y ajustes obtenidos de cada uno de ellos a una función seno/coseno. La gráfica inferior de cada patrón muestra los residuos encontrados.

El patrón 5 de comportamiento, característico de la noche polar, es el que muestra la menor amplitud, siendo la diferencia entre el máximo y mínimo de ozono de 0.12 ppbv. Los patrones característicos de meses con luz, muestran una variación mayor de ozono a lo largo del día, mostrando de nuevo la clara influencia de la radiación solar en la variación diaria del ozono en superficie. A excepción del patrón 6, los patrones muestran una variabilidad diaria algo inferior a 0.4 ppbv, en concordancia con lo observado en otras estaciones antárticas [Helmig et al., 2007b]. El patrón 6 de comportamiento, característico de los ODEs, presenta una amplitud de 16.6 ppbv.

Otro resultado a destacar es el desplazamiento en la hora de ocurrencia del valor máximo de ozono a lo largo del día. En los patrones de comportamiento 1 y 2 el máximo ocurre entre las 04:00 y las 05:00 h UTC. Con la llegada de la noche polar (patrones 4 y 5) el máximo se desplaza dos horas. Los valores mínimos de ozono se registran 12 horas después, con un desfase entre 2 y 4 horas de la máxima elevación solar en la estación de Belgrano (aproximadamente a las 14:00 h UTC).

Este descenso en la concentración de ozono observado durante las horas de sol es típico de estaciones remotas no contaminadas con bajos niveles de  $\text{NO}_x$ . La disminución de ozono es atribuible a la química local de destrucción de ozono, además los flujos de deposición seca sobre la nieve son mayores durante las horas de sol [Helmig et al., 2007c].

El patrón 6 de comportamiento, característico de los ODEs, también muestra el descenso en la concentración de ozono con el aumento de la radiación solar. Este tipo de eventos, aunque están producidos por condiciones muy especiales en la estación, presentan en estos casos una dependencia con la radiación solar. El descenso en la concentración de ozono durante las horas de luz podría estar relacionado con las reacciones de destrucción de ozono por compuestos halogenados. En estos casos se hace necesaria la presencia de luz solar, así como para la producción local de halógenos activos en la nieve, que tendrían también una variación diaria, contribuyendo así al ciclo diario de disminución de ozono observado por el patrón 6.

## 5.2 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS EN LA EVOLUCIÓN DEL OZONO

En la sección anterior se ha visto que el comportamiento diario y estacional está determinado por el ciclo diario y anual de la radiación solar en la estación. Sin embargo, existen otros factores que influyen en esta variabilidad encontrada. En este apartado se intenta identificar que variables meteorológicas presentan mayor influencia en el desarrollo de cada uno de los patrones de comportamiento de evolución diaria de ozono. En primer lugar se analizará la meteorología local en cada uno de los patrones y posteriormente, se identificará la procedencia de las masas de aire de cada uno de ellos.

### 5.2.1 Influencia de la dirección del viento en la concentración de ozono

El primer objetivo de este apartado es caracterizar el patrón de comportamiento de la dirección del viento de cada uno de los patrones. Posteriormente, se intenta identificar si la dirección del viento modula el comportamiento del ozono. Con el objeto de ver como afecta la dirección del viento al comportamiento del ozono, se han elaborado las rosas de vientos de la concentración de ozono para cada uno de los patrones de comportamiento diario descritos en el apartado anterior. Estos se muestran en la figura 5.7.

Las rosas de vientos de los patrones 1, 2, 3, 4 y 5 son bastante similares. Sin embargo se ha observado en la sección anterior que la concentración de ozono aumenta del patrón 1 al 5. Por lo tanto, parece que el aumento del ozono no está relacionado con la dirección del viento. Las imágenes de los patrones 1-5 muestran que en los patrones 4 y 5, propios de los meses de invierno, en un porcentaje pequeño, cuando el viento es procedente del interior del continente, dirección NE/S, puede traer una masa de aire con concentración de ozono con algunos ppbv menos que desde otras direcciones. Dado que el ciclo anual del ozono es dependiente de la latitud, y la amplitud del mismo disminuye con el aumento de la latitud [Oltmans, 1981], cuando la dirección del viento procede del interior del continente puede traer a la estación masas de aire con un contenido más bajo en ozono.

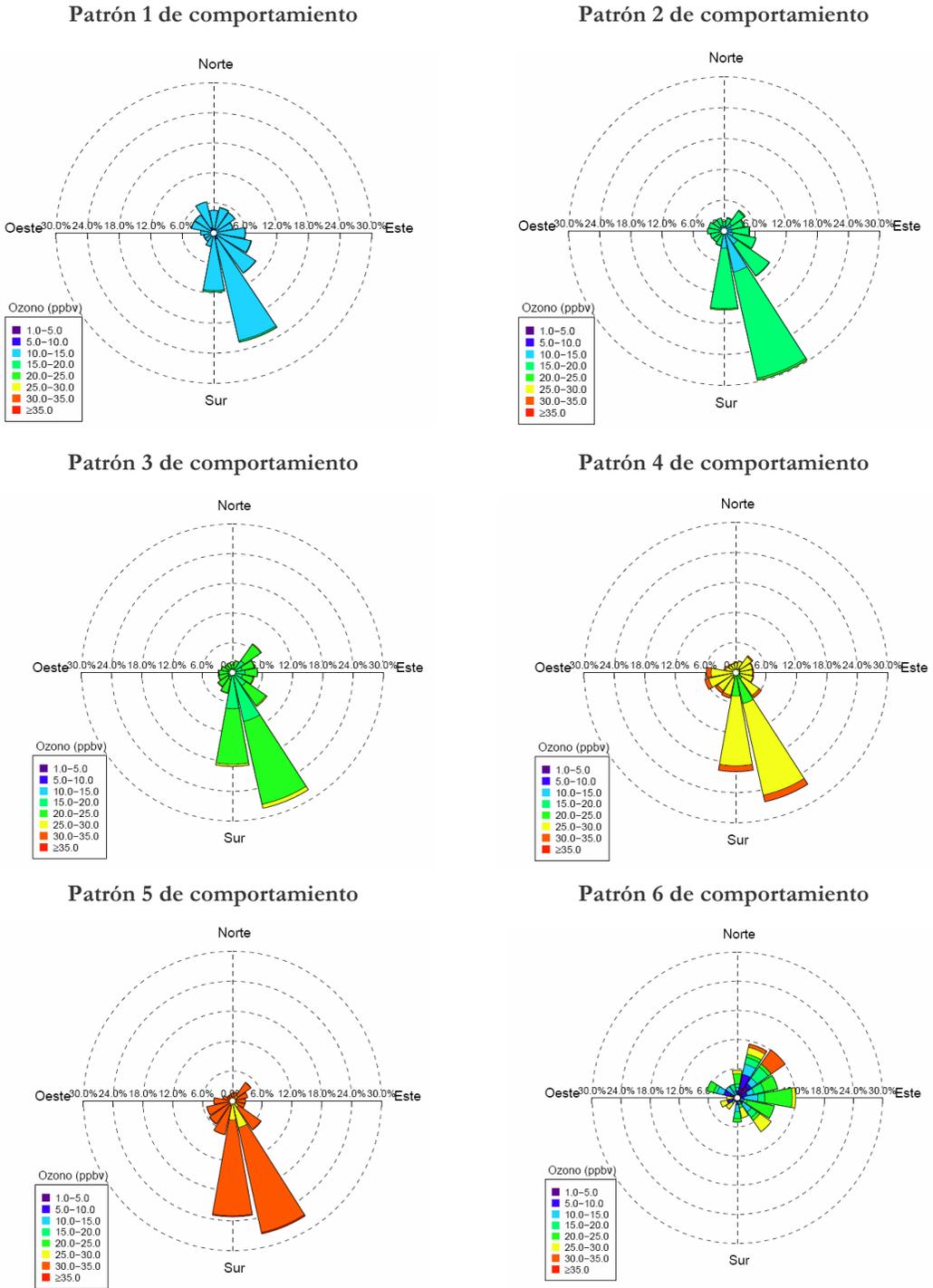


Figura 5.7. Rosas de vientos de la concentración de ozono para cada uno de los patrones de comportamiento.

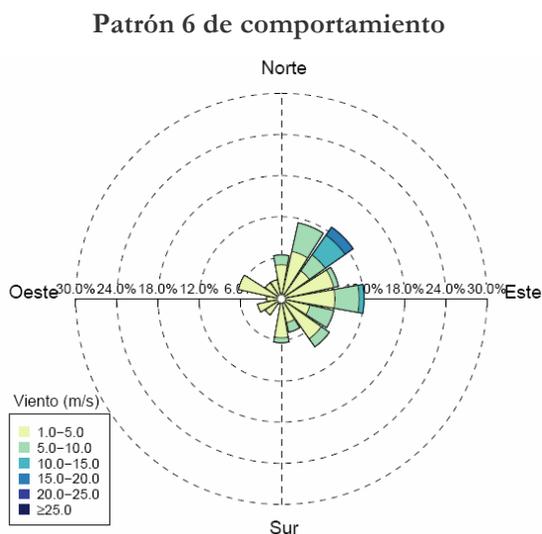


Figura 5.8. Rosas de vientos para el patrón de comportamiento diario 6.

El patrón 6 de comportamiento, propio de algunos ODEs, sí parece mostrar un comportamiento diferente en función de la dirección del viento. Se ha incluido la figura 5.8 que muestra las velocidades de los vientos observadas por dirección en este patrón de comportamiento para ver el efecto de la velocidad del viento durante estos días. La dirección predominante del viento en este patrón es NNE/E, y en esta situación la concentración medida se reduce considerablemente, pasando de un valor medio de 24 ppbv a valores inferiores a 10 ppbv. La dirección NE está asociada a velocidades elevadas de vientos, pudiendo alcanzar una velocidad de 20 m/s. En esta dirección se observa que la concentración de ozono es más elevada. En el capítulo 6 se estudiará en detalle la influencia del viento en el desarrollo de estos ODEs.

### 5.2.2 Influencia de otras variables meteorológicas en la concentración de ozono

Con el objeto de analizar la influencia de las condiciones meteorológicas en la concentración del ozono superficial, para cada uno de los patrones de comportamiento encontrados se ha calculado el valor medio de las variables meteorológicas para cada uno de los patrones así como su desviación estándar.

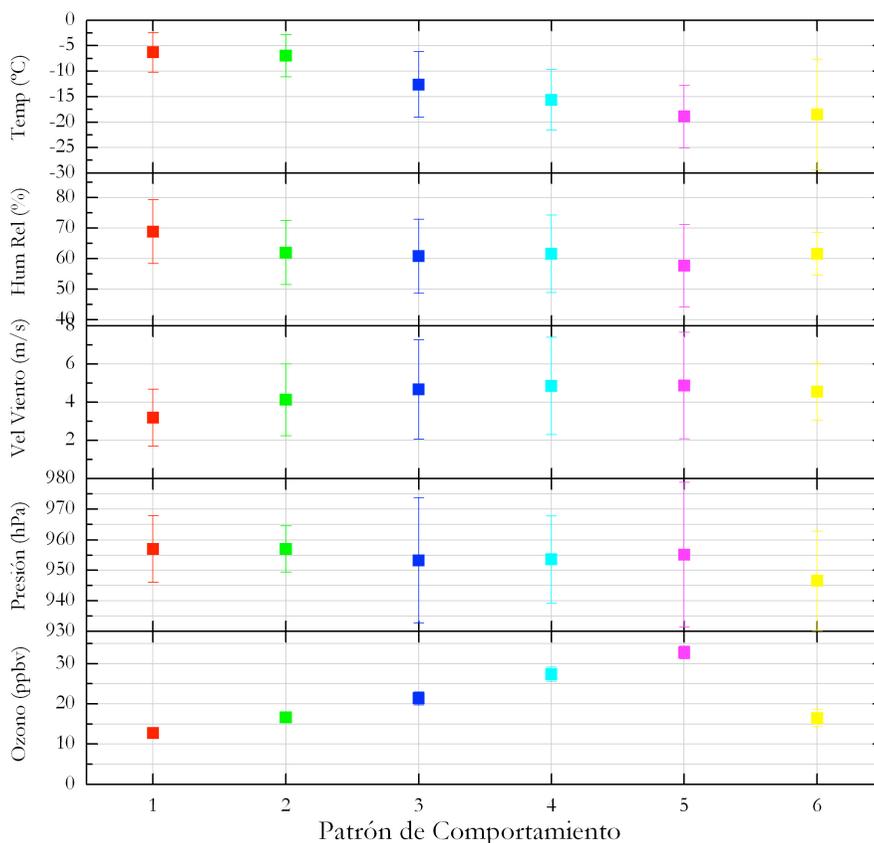


Figura 5.9. Valores medios de las variables meteorológicas para cada patrón de comportamiento diario.

La figura 5.9 muestra las medias de las variables meteorológicas y las medias de ozono para cada patrón obtenido. El análisis de los patrones de comportamiento del ozono en función de la temperatura, observamos que el patrón 5 corresponde a los meses más fríos, los patrones 1 y 2 corresponden a los meses más cálidos, y los patrones 3 y 4 corresponden a meses con temperaturas intermedias. Una disminución en la temperatura lleva por tanto asociado un incremento en ozono. La humedad relativa no parece tener mucha influencia en el comportamiento del ozono, y en cuanto a la velocidad del viento, si se observa una correlación positiva con el ozono. Un incremento en la velocidad lleva asociado un incremento en el ozono. En conclusión, los valores más altos de ozono están asociados a meses fríos (mayor estabilidad vertical de la atmósfera) y velocidad del viento más alta (ya que aumenta la probabilidad de

transporte desde regiones alejadas). Por el contrario, en meses más cálidos la velocidad del viento es menor, y lleva asociado un transporte más local y regional.

El patrón 6 de comportamiento, asociado a los ODEs ocurridos en primavera muestra un comportamiento diferente en cuanto a la meteorología que los patrones 4 y 3, propios de los meses en los que han sido registrados. La temperatura, velocidad del viento y presión registrada en la estación es algo menor durante el desarrollo de estos eventos. La humedad relativa es ligeramente mayor.

Se han calculado para cada uno de los patrones los coeficientes de correlación entre el ozono y las siguientes cinco variables meteorológicas: temperatura, humedad relativa, presión y velocidad del viento. En la tabla 5.3 se muestran los coeficientes de correlación lineal obtenidos.

La variable meteorológica que mejor correlación presenta con el ozono es la temperatura. En la figura 5.10 se muestra la evolución diaria de la temperatura para cada uno de los patrones de comportamiento del ozono. La evolución diaria de la temperatura también muestra un comportamiento bastante diferente entre los patrones en los cuales las condiciones de luminosidad (número de horas de sol) son distintas. En particular la evolución diaria de los patrones 1, 2, correspondientes a periodos de luz y el patrón 5 característico de la noche polar es muy diferente, al igual que ocurre con el ozono.

Patrón	O <sub>3</sub> /T	O <sub>3</sub> /H	O <sub>3</sub> /P	O <sub>3</sub> /vel
1	-0.81	0.40	-0.36	0.88
2	-0.98	-0.55	-0.11	0.96
3	-0.83	-0.58	0.35	0.66
4	-0.82	-0.69	0.64	0.18
5	-0.63	-0.36	0.39	0.46
6	0.61	-0.60	-0.91	0.35

*Tabla 5.3. Coeficientes de correlación lineal entre el ozono y la temperatura, humedad, presión y velocidad del viento para cada uno de los patrones de ozono*

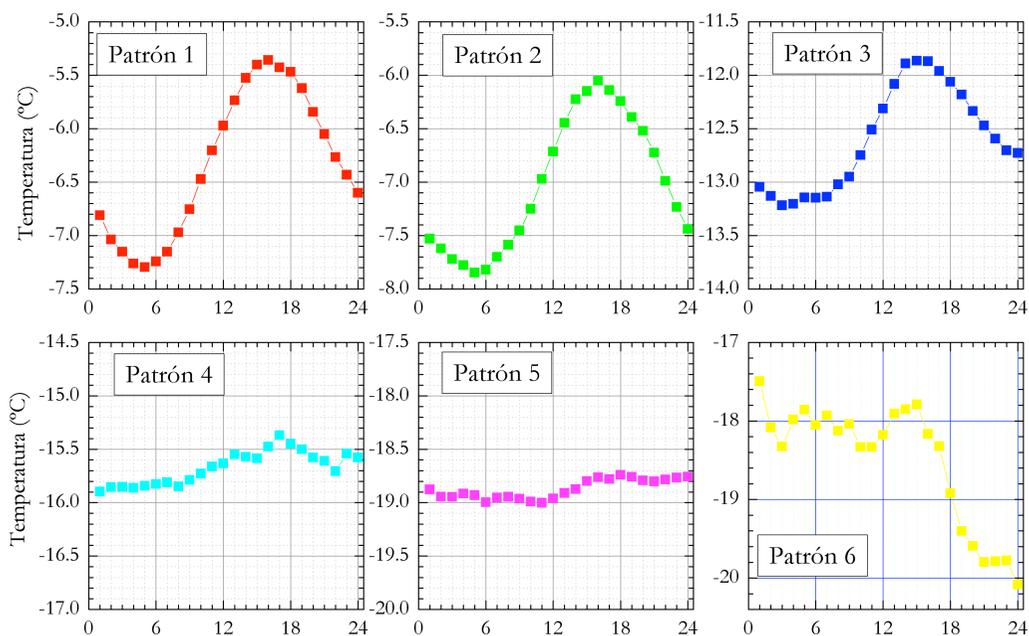


Figura 5.10. Evolución diaria de temperatura para cada uno de los patrones de comportamiento de ozono.

Como se comentó en las secciones anteriores, en una región como la Antártida donde la concentración de  $\text{NO}_x$  es baja, es la radiación solar la que regula las reacciones de destrucción y formación del ozono. Como resultado final los valores mínimos de ozono diario se producen cuando la superficie alcanza mayor radiación solar. El ciclo de temperatura está también modulado por la radiación disponible por lo que es de esperar que exista esta correlación. Se ha observado una buena anticorrelación entre el ozono y la temperatura. Un resultado interesante a destacar es cambio de correlación en los ODEs correspondientes al patrón 6. Este hecho, como se explicará en el capítulo 6, está asociado a los fenómenos que los producen, normalmente al transporte de masas de aire de una región en contacto con el hielo marino.

Las diferencias que se señalaban en los distintos comportamientos del ozono, parecen que en gran parte coinciden con las mismas variaciones en los ciclos de temperatura. Así por ejemplo, las variaciones en la amplitud de la evolución diaria en el ozono también se observan en la temperatura. Otra diferencia que se señaló es el tiempo de estabilización del mínimo de ozono. En los patrones 1 y 2 los valores más bajos de ozono que se registran a partir de las 04:00 horas se mantienen unas cuatro

horas, mientras que en los patrones 3 y 4 una hora. En la temperatura se observa que en este periodo de tiempo se alcanzan las temperaturas más altas y se mantienen también el mismo número de horas.

### 5.2.3 Ozono superficial y procedencia de las masas de aire

En los apartados anteriores se ha analizado la influencia de las variables meteorológicas *in situ* sobre la concentración de ozono superficial. En esta sección se va ampliar el estudio analizando la influencia de la procedencia de las masas de aire que llegan a la estación en los registros de concentración de ozono superficial. Para ello, se ha realizado un análisis de conglomerados utilizando las trayectorias de masas de aire que llegan a la estación de Belgrano para cada uno de los patrones de comportamiento del ozono superficial encontrados a excepción del patrón 6. Este patrón corresponde a los ODEs y se estudiará en detalle en el capítulo siguiente. En el análisis, se han utilizado las retrotrayectorias de 168 horas de masas de aire que llegan a la estación en el nivel de 100 m. Para cada patrón de comportamiento, se ha decidido que 5 es número ideal de tipos de patrones de transporte que caracterizan los comportamientos de ozono, ya que a partir de ese número se repiten las trayectorias.

La figura 5.11 muestra los tipos de trayectorias que siguen las masas de aire que llegan a la estación para cada uno de los cinco tipos de comportamiento de ozono. Las trayectorias se han identificado empleando los nombres de las trayectorias tipo encontradas para Belgrano en el trabajo realizado por Adame et al. [2015] y expuesto en el apartado 4.2. En la tabla 5.4 se muestran los porcentajes de frecuencia de cada tipo de trayectoria en cada patrón de comportamiento.

En todos los patrones se han encontrado masas de aire anticiclónicas continentales de largo recorrido procedentes del NE (C-EL y C-WL) que en el último tramo del recorrido, la masa está cercana a la costa, probablemente influenciada por los flujos catabáticos. La frecuencia de ocurrencia de este tipo de trayectorias en los comportamientos 1 y 2, correspondientes a periodos más cálidos, con luz y menor concentración de ozono, es inferior al resto de los patrones, caracterizados con temperaturas más frías, estaciones crepusculares y de noche polar con ausencia de luz y concentraciones de ozono mayores. Se han obtenido además para todos los patrones de comportamiento masas de aire con origen marino y un último recorrido continental

(MC-SO) de origen ciclónico. Estas trayectorias podrían también estar asociadas a flujos catabáticos.

En los patrones de comportamiento 1 y 2 se han obtenido trayectorias de masas de aire regionales de origen continental procedentes del Sur asociado a situaciones ciclónicas (C-S). En particular en el patrón 1 solo se ha identificado una trayectoria puramente local (C-CL).

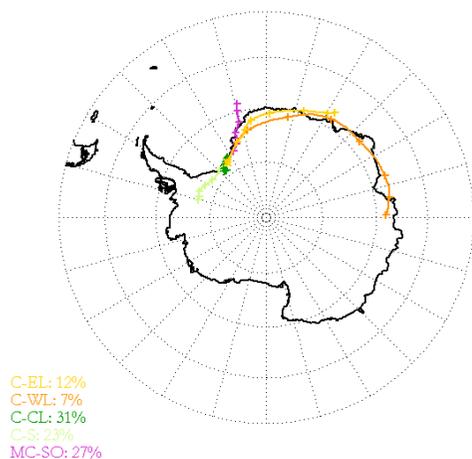
En todos los patrones de comportamiento, a excepción del patrón 1, llegan a la estación masas de aire con origen marino o de la Península Antártica, recorriendo en el último tramo el MW (MC-AP y M-WS). En una proporción menor llegan masas de aire continentales desde el Sur con origen marino (MC-AS).

Aunque cada patrón de ozono puede ocurrir bajo más de un tipo de flujo atmosférico o escenario meteorológico, se ha obtenido que las concentraciones más bajas de ozono se registran en los meses con temperaturas más altas y velocidad del viento baja, situaciones asociadas a escala sinóptica con escaso gradiente isobárico. Por tanto, con flujos locales-regionales que transportan masas de aire marinas desde el MW o continentales desde la parte sur, registran concentraciones de ozono menores. Por el contrario, la disminución de la temperatura y la radiación solar, y el aumento de la velocidad del viento estarían asociados a una mayor frecuencia de masas de aire de origen continental, producidas bajo situaciones anticiclónicas y flujos catabáticos, pudiendo transportar masas de aire con mayor concentración de ozono desde regiones más alejadas.

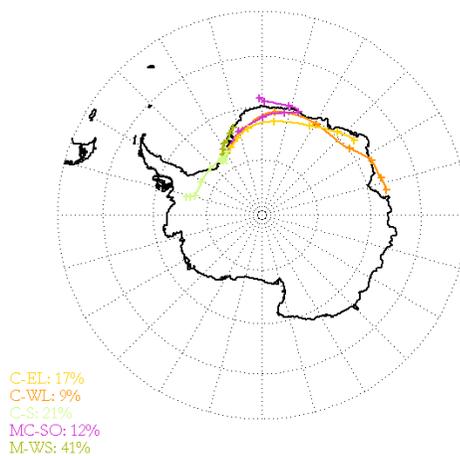
Trayectoria	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4	Patrón 5
C-EL/C-WL	19%	26%	41%	43%	34%
C-CL	31%				
C-S	23%	21%			
MC-SO	27%	12%	28%	34%	24%
MC-AS			4%	4%	12%
MC-AP				19%	
M-WS		41%	27%		30%

Tabla 5.4. Frecuencia del tipo de retrotrayectoria que se da en cada patrón de comportamiento de ozono.

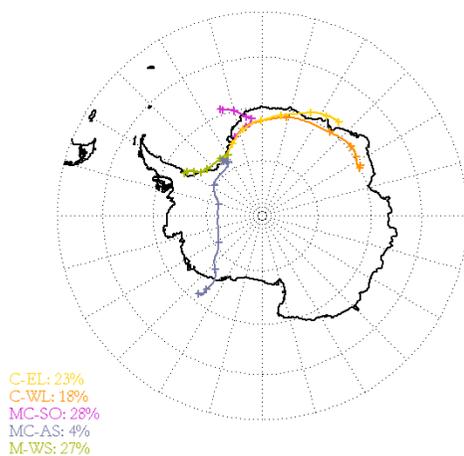
Trayectorias masas de aire: Patron 1



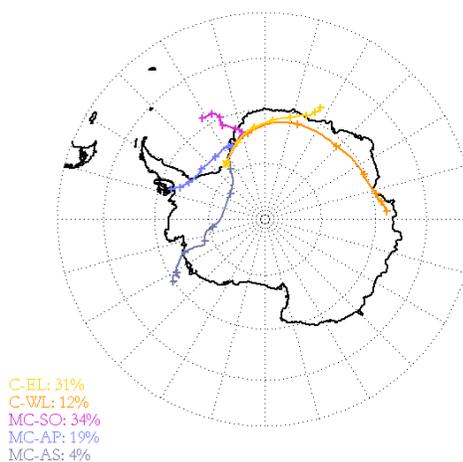
Trayectorias masas de aire: Patron 2



Trayectorias masas de aire: Patron 3



Trayectorias masas de aire: Patron 4



Trayectorias masas de aire: Patron 5

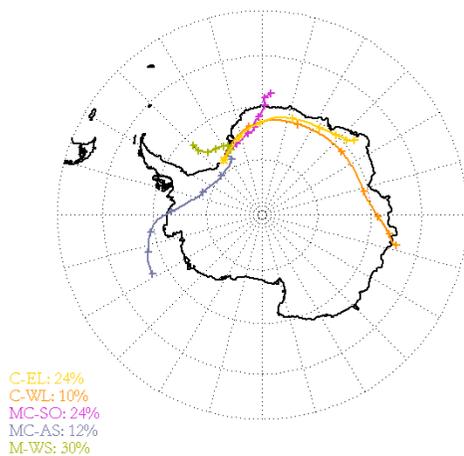


Figura 5.11. Tipos de trayectorias que siguen las masas de aire que llegan a la estación en los patrones de comportamiento diario de ozono: 1 - 5

### 5.3 ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DEL OZONO EN BELGRANO CON OTRAS ESTACIONES ANTÁRTICAS

Una vez expuesto el comportamiento del ozono superficial en Belgrano, es interesante analizar si los mismos resultados se observan en otras estaciones Antárticas. Las tres estaciones antárticas que se han comparado con la estación de Belgrano son: Arrival Heights, Neumayer y Syowa. Las tres estaciones son costeras pero situadas en distintos puntos del continente y pertenecen al GAW (figura 5.12). Las series de datos han sido obtenidas a través del World Data Centre for Greenhouse Gases del GAW (<http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/wdcgg.html>).

Este estudio se realizará para el año 2013. Se ha considerado este año para la intercomparación por diversos motivos, entre ellos por ser un año donde se habían observado tanto eventos de disminución de ozono como de aumento de ozono. Otro motivo ha sido la ausencia de incidentes que produzca un periodo largo sin datos en ninguna de las cuatro estaciones durante ese año. Antes de comenzar con el análisis se presentan algunas características en relación con la ubicación y la meteorología de las estaciones utilizadas.

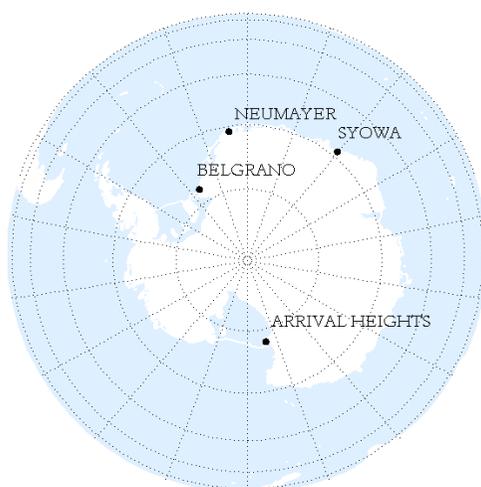


Figura 5.12. Mapa de la Antártida que muestra la situación de las cuatro estaciones que se han comparado.

Syowa: La estación está administrada por el Instituto Nacional Japonés para Investigaciones Polares. Está situada a 69° 00' S, 39° 35' E, a 21 m a.s.l., en la Isla de East Ongul, a 20 m de la línea de la costa y en el este de la bahía de Lutzow–Holm. El mar alrededor de la isla está normalmente cubierto de hielo y algunos años, especialmente en verano y otoño, el mar helado se derrite en la superficie y se rompe. La BS no es un fenómeno frecuente en esta estación. Debido a la localización de la estación, el clima es suave comparado con las otras estaciones (temperatura media anual de -10.5 °C) y vientos suaves (velocidad media anual de 6.5 m/s), ya que no se ve afectada de manera significativa por vientos catabáticos. A lo largo de todo el año, la dirección del viento dominante es NE. La noche polar comienza a finales de mayo, y el sol aparece a mediados de julio. El día polar comienza a primeros de noviembre y finaliza a mediados de enero.

Neumayer: Es una estación de investigación antártica alemana operada por el Alfred Wegener Institute (AWI). La estación se localiza a 70° 39' S, 8° 15' O y una altitud de 42 m a.s.l. Está construida sobre la plataforma de hielo Ekström, en Bahía de Atka, y al noreste del MW y rodeada de nieve o hielo durante todo el año. Sin embargo, la costa próxima a la estación, está prácticamente siempre libre de hielo marino. Neumayer es un lugar bastante ventoso con una velocidad media anual de 9 m/s. La dirección del viento en superficie dominante es del Este. En situaciones de tormenta son frecuentes los vientos procedentes del Nordeste o Este, pudiendo verse intensificados por los flujos catabáticos. En estos casos, la velocidad puede superar los 30 m/s. En verano, las tormentas son menos frecuentes. La temperatura media anual es de -16.0 °C, con grandes fluctuaciones día a día durante los meses de invierno, cuando la diferencia de temperatura entre las masas de aire que provienen del interior o de los océanos son más pronunciadas. Los episodios de BS son frecuentes y siempre están asociados a la llegada de masas de aire procedentes del este. El día polar comprende desde mediados de noviembre hasta finales de enero, y la noche polar comienza a finales de mayo y finaliza a finales de julio.

Arrival Heights: La estación está administrada por el programa Antártico de Nueva Zelanda, perteneciente al National Institute for Weather and Atmospheric Research. Los datos de ozono superficial de la estación pertenecen a la NOAA/ESRL [McClure-Begley et al., 2014]. Las coordenadas de Arrival Heights son 77° 49' S, 166° 40' E y se encuentra a 184 m a.s.l., a tan solo 1.5 km al Sur de la estación McMurdo. La estación esta situada en la Isla de Ross, al borde de la plataforma de hielo de Ross. Esta estación

se encuentra en la misma latitud que la estación de Belgrano, por lo que los periodos de noche polar y día polar coinciden en ambas estaciones. Durante el invierno, la superficie de hielo marino del mar de Ross crece hasta una distancia de 2000 km desde la estación. En el mes de enero, la capa de hielo marino desaparece en la costa próxima a la estación. La dirección de viento predominante en la estación es nordeste, ya que las masas de aire procedentes del sur son desviadas por la barrera topográfica que suponen las Montañas Transantárticas. La estación está frecuentemente expuesta a fuertes vientos. La velocidad del viento media anual es de 7.0 m/s, siendo los meses de junio y septiembre cuando se alcanzan las velocidades más altas. En cuanto a las temperaturas, durante el mes de diciembre se alcanzan las temperaturas más elevadas, con un valor medio de -5.1 °C (media obtenida en el periodo de datos 1999- 2009). En agosto se registran las temperaturas más bajas, con un valor medio de -28.8 °C en ese periodo.

Las condiciones de las estaciones, como se ha visto, muestran algunas diferencias. Las cuatro estaciones son costeras, pero no todas están sometidas a las mismas condiciones meteorológicas y de entorno. Además al estar situadas en distintos puntos del continente no están influenciadas por las mismas masas de aire. Veamos que repercusión tienen estas diferencias en el comportamiento anual del ozono superficial durante el año 2013.

La figura 5.13 muestra la evolución del ozono para el año 2013 en las cuatro estaciones. En cada gráfica, con línea negra se presentan las medias diarias y con puntos grises las medias horarias. En magenta se muestran las medias mensuales. Para todas las estaciones, las horas de luz en superficie se presentan en el eje "y" de la derecha y se muestran en la gráfica en amarillo. La gráfica superior de la figura 5.14 muestra las medias mensuales para todas las estaciones y la gráfica inferior los valores de la desviación estándar de cada media mensual.

Todas las estaciones presentan un comportamiento típico de estaciones costeras antárticas con un ciclo anual donde se observan los máximos mensuales en el mes de julio y los mínimos en enero, con la excepción de la estación de Syowa, cuyo valor mínimo, aunque sólo ligeramente inferior, se produce en el mes diciembre. La tabla 5.5 muestra los valores máximos y mínimos mensuales de ozono registrados, la amplitud anual del ciclo así como las medias anuales para el 2013.

La estación de Neumayer, es la que muestra mayor similitud con Belgrano en el comportamiento de ozono. En ambas estaciones, próximas al MW, se observan ODEs desde agosto hasta noviembre con un periodo de intensos ODEs desde mediados de

octubre hasta mediados de noviembre y que afectan de manera importante al ciclo anual esperado de ozono. Este efecto se observa más pronunciado en Belgrano. Las dos estaciones capturan, con mayor o menor intensidad, eventos comunes que se han desarrollado en este periodo, indicando que estos episodios son procesos que pueden ocurrir en una escala regional. También se han observado algunos ODEs que solo ocurren en una de las estaciones. Por ejemplo, en Belgrano se registró un evento a mediados de octubre que no fue detectado en Neumayer.

En cuanto a los valores de la desviación estándar mensual, en la sección 5.1.2 se observó que aquellos meses en los que la desviación estándar era mayor que 4 coincidían con meses en los que se habían producido intensos ODEs. Este hecho ocurre en los meses de agosto, septiembre y octubre en Neumayer y Belgrano. Otro efecto que se detecta en ambas estaciones es un aumento en la concentración de ozono a mediados de enero, probablemente debido a la entrada de una masa de aire rica en ozono que pasa por las dos estaciones.

La estación de Syowa está afectada por unas condiciones meteorológicas más suaves, ausencia de vientos catabáticos, y alejada de la influencia del MW. La estación de Arrival Heights, situada en el otro extremo del continente, se trata también de una estación costera en la misma latitud que Belgrano y próxima al mar de Ross. Ninguna de estas dos estaciones muestran ODEs tan intensos como los observados en la primavera de 2013 en Belgrano y Neumayer. La serie de datos sí muestra mayor variabilidad en la concentración de ozono durante los meses de luz, pero los ODEs observados son menos intensos y en ningún caso el ozono desciende por debajo de los 12 ppbv o 14 ppbv para Syowa o Arrival Heights respectivamente.

<b>Estación</b>	<b>Máximo Mensual</b>	<b>Mínimo Mensual</b>	<b>Amplitud</b>	<b>Media Anual</b>
Syowa (69° 00' S, 39° 35' E)	34.3	17.2	17.1	26.1
Newmayer (70° 39' S, 8° 15' O)	34.7	15.6	19.1	25.4
Arrival Heights (77° 49' S, 166° 40' E)	35.6	15.6	20.0	26.8
Belgrano (77° 52' S, 34° 37' O)	34.1	14.1	20.0	24.4

*Tabla 5.5. Concentraciones de ozono superficial máximo, mínimo, amplitud y media anual en 2013 para las cuatro estaciones que se intercomparan en este trabajo.*

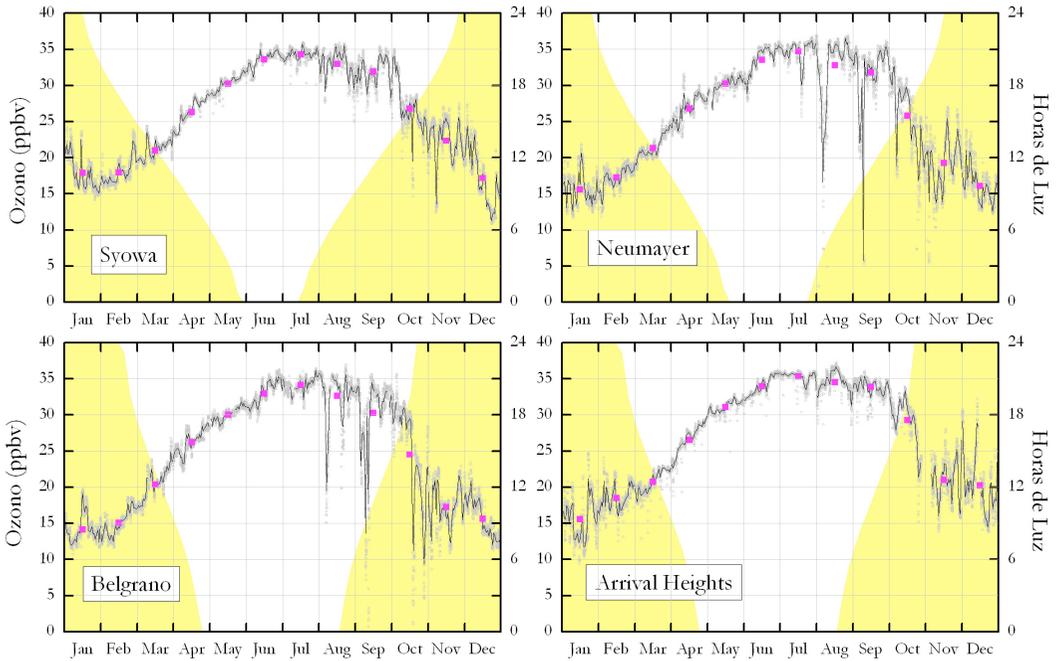


Figura 5.13. Medias horarias (línea gris) y mensuales (magenta) de concentración de ozono para el 2013 en las cuatro estaciones de estudio. En amarillo se muestran las horas de luz en superficie para cada día del año.

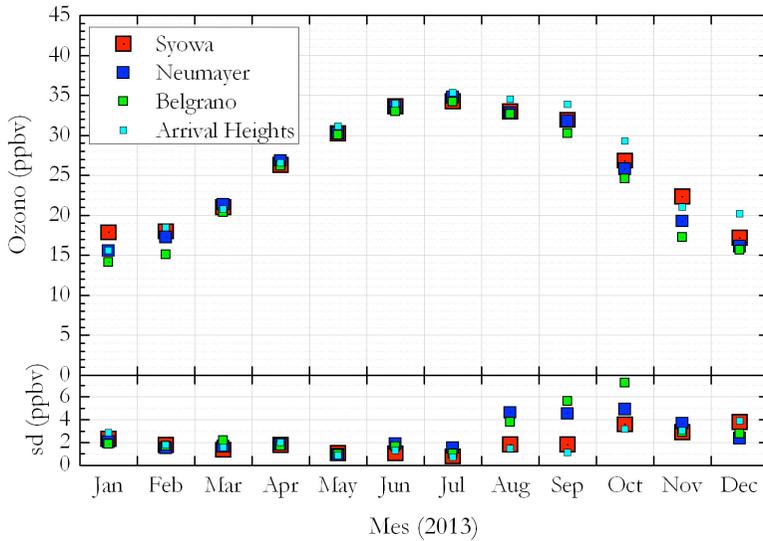


Figura 5.14. Panel superior: medias mensuales de concentración de ozono para el año 2013 para las cuatro estaciones. Panel inferior: desviación estándar.

En cuanto a los eventos de aumento de concentración de ozono en ambas estaciones ocurren especialmente durante los meses de diciembre y enero. Durante estos episodios, el ozono se eleva por encima de los 5 ppbv, e incluso hasta 10 ppbv sobre su valor medio mensual en el caso de la estación de Arrival Heights. Estos eventos reflejan su importancia en la desviación estándar mensual de diciembre, superando el valor de 4 como ocurría en las estaciones de Belgrano y Neumayer en los meses en los que ocurrían importantes ODEs. Sin embargo en enero los eventos son menos intensos con una desviación estándar en enero inferior a 3 ppbv.

Además de diferencias observadas en estas estaciones en la intensidad de los episodios de disminución y aumento de ozono, se va a analizar cómo es la variación diaria de ozono en las cuatro estaciones. (figura 5.15). En todas ellas se observa que durante la noche polar, en ausencia de radiación solar, la variación día a día es muy pequeña, inferior a 2 ppbv. Con la llegada de la luz solar, en incluso poco antes, en el caso de Belgrano, la variación día a día aumenta, y se pueden apreciar claramente en las estaciones de Neumayer y Belgrano los intensos y rápidos ODEs que se han registrado. El ozono, en pocas horas, disminuye drásticamente más de 24 ppbv, en el caso de Neumayer los primeros días de septiembre, para luego recuperarse con la misma velocidad. Este comportamiento indica que el evento es rápido y se ha producido por la entrada de una masa de aire pobre en ozono. Este tipo de episodios también se detectan en Belgrano, incluso antes de la llegada de la luz solar. Estos casos son producidos por la llegada de una masa de aire con poco ozono procedente de latitudes más bajas. Las estaciones de Arrival Heights y Syowa no revelan una intensa variación diaria en este periodo característico de ODEs. En Syowa, a mediados de octubre y a primeros de noviembre se observa una variación máxima de 6 ppbv, y 4 ppbv en Arrival Heights.

Sin embargo, la variación día a día en la concentración de ozono Arrival Heights muestra en enero y desde finales de noviembre producida en este caso por episodios rápidos de aumento de ozono, también observados aunque con menor intensidad en Syowa.

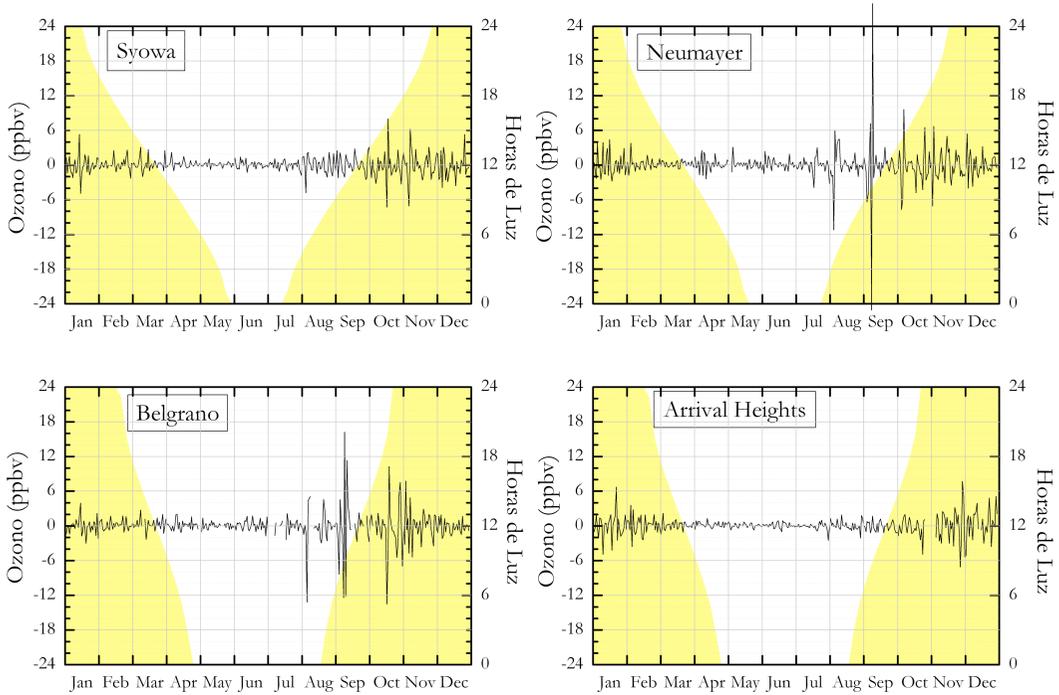


Figura 5.15. Variabilidad diaria de ozono en las cuatro estaciones.

La figura 5.16 muestra las diferencias porcentuales de ozono en las estaciones de Syowa, Neumayer y Arrival Heights con respecto a la estación de Belgrano. Estas diferencias son siempre inferiores al 10% durante la noche polar y aumentan en los periodos de luz, principalmente en la temporada de ODEs, donde en ocasiones superan en 150% en las estaciones de Syowa y Arrival Heights. En las tres estaciones, las diferencias son positivas prácticamente todo el año, indicando que los valores de ozono en Belgrano son menores que en el resto de las estaciones. Únicamente en Neumayer, se observan dos picos negativos que corresponden a eventos que se han producido en Neumayer y no en Belgrano, o bien que se hayan producido eventos en Neumayer con mayor intensidad y posteriormente hayan sido registrados en Belgrano con menor intensidad.

Se han calculado los valores medios anuales de las diferencias porcentuales y estas muestran que las diferencias con la estación de Neumayer son del 10.0%, algo menor

que en las otras dos estaciones, cuyo valor medio calculado es 13.9% en ambos casos. En la estación de Syowa y Arrival Heights se observan mayores diferencias, en particular los meses de enero y febrero, probablemente debidas a la influencia de la llegada de masas de aire con mayor contenido en ozono procedente del interior del continente.

Estos resultados revelan la gran influencia que tiene las condiciones geográficas de la estación en el comportamiento del ozono superficial. La proximidad al MW, de las estaciones de Belgrano y Newmayer, se refleja en un comportamiento similar del ozono superficial, es decir, ambas están sometidas a condiciones similares que favorecen el que se den los mismos mecanismos que modifican la concentración de ozono. Ambas estaciones se encuentran inmersas bajo la influencia de regiones en las que se producen elevadas concentraciones de BrO procedentes de la superficie de hielo marino joven y que dan lugar a importantes descensos en la concentración de ozono que son registrados en estaciones próximas. El hecho de que un mismo evento sea observado en ambas estaciones confirma el carácter regional del fenómeno a al menos varios cientos de kilómetros. Sin embargo, estos episodios pueden tener un carácter local, ya que también han sido observados en solo una estación.

El mar de Ross es a su vez una importante fuente de BrO. Los mapas de satélites muestran de manera casi permanente y durante la primavera antártica una gran nube de BrO cubriendo la zona. Se han realizado estudios del ozono superficial y en especial de la generación de ODEs en la estación de Arrival Heights [Seefeldt et al., 2012] concluyendo que se trata de un fenómeno recurrente cada primavera con la llegada de la luz solar en la estación. Como se verá más adelante en el estudio específico sobre los eventos ocurridos en Belgrano, se trata de un fenómeno que depende de muchos parámetros, de manera que no todos los años se detectan con la misma intensidad en una misma estación.

La estación de Syowa, alejada de la influencia del MW, no registra este año eventos intensos de disminución de ozono. Las características geográficas de la estación en cuanto a la posibilidad de que se activen compuestos halogenados para que se produzca destrucción de ozono es menor, ya que los mecanismos de ventisca son menos recuentes y la capa de hielo marino es mucho menor. Por su situación geográfica, la llegada de masas con poco contenido en ozono que previamente haya sido destruido es también menor.

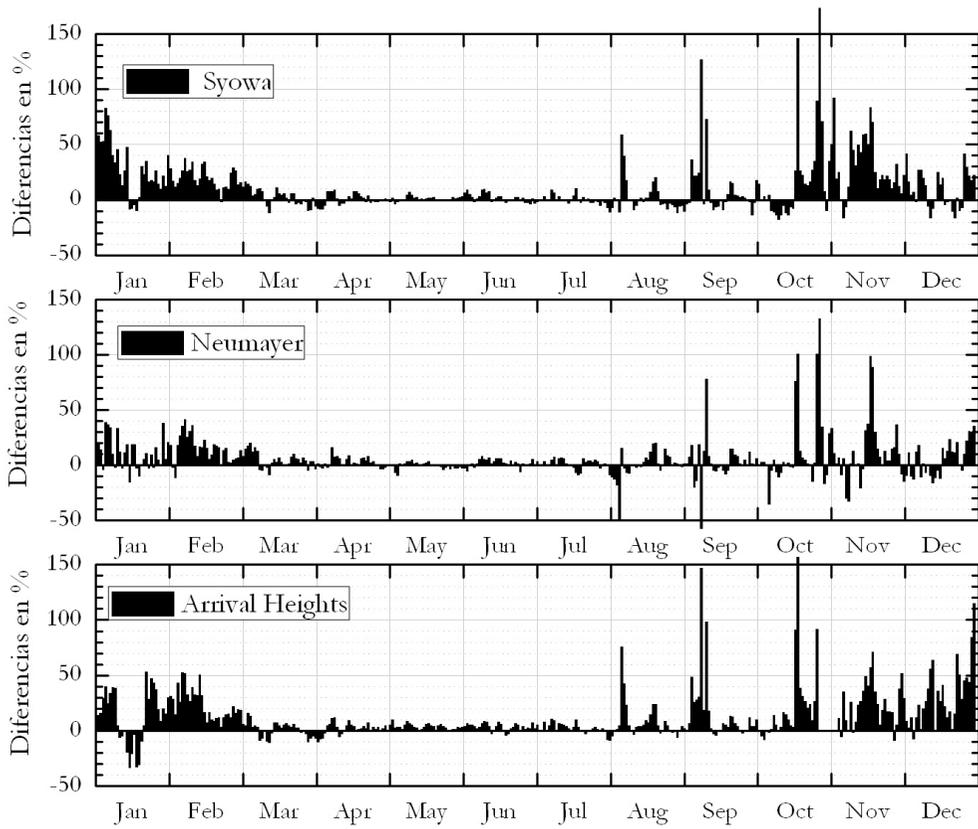


Figura 5.16. Diferencias diarias porcentuales de ozono en Syowa, Neumayer y Arrival Heights con respecto a los valores registrados en la estación de Belgrano.



## Capítulo 6

### Eventos de Disminución de Ozono



## 6.1 INTRODUCCIÓN

Los ODEs son fenómenos fuertemente vinculados al hielo marino de primer año. En estaciones costeras, son observados de manera rutinaria cuando el viento que llega a la estación procede de la superficie helada marina. En el capítulo 1 se mencionó que la destrucción de ozono está relacionada con la química de los halógenos, en particular con el bromo y las explosiones de BrO las cuales están directamente relacionadas con la sal marina concentrada procedente de la superficie helada marina. Estudios recientes han encontrado una correlación positiva entre la superficie de hielo marino joven y aumentos de BrO [Spolaor et al., 2014]. Este hecho ha sido confirmado con imágenes de instrumentos de satélites como el GOME-2 o el SCIAMACHY que muestran, de manera habitual, una gran nube de BrO cubriendo la gran superficie helada del MW. Esta mancha se observa desde los primeros días de la primavera polar, con la llegada de la radiación solar, y persiste con variaciones durante los meses de primavera, encontrando su máximo en los meses de octubre y noviembre. Con la llegada del verano, la concentración de BrO decrece lentamente, debido posiblemente a la menor frecuencia de ocurrencia de FF, menor salinidad de la superficie de mar helada o a una capa límite menos estable [Schönhardt et al., 2012]. En un trabajo reciente con medidas realizadas con el MAXDOAS instalado en la estación de Belgrano, se ha observado la evolución estacional de BrO mostrando su máximo en primavera y verano [Yela et al., 2015].

Las medidas realizadas con un espectrómetro del tipo Long Path DOAS en la estación de Halley muestran el máximo estacional de BrO en primavera, con valores de proporción de mezcla más elevados cuando las masas de aire que llegan a la estación han estado en contacto con la superficie helada del mar las 24 h antes. Esta concentración se mantiene aun presente cuando la masa de aire, después de pasar por la superficie de mar helado, ha viajado hasta 4 días sobre el continente [Saiz-Lopez et al., 2007a]. Teniendo en cuenta la similitud y proximidad de la estación de Belgrano con la estación de Halley, cabe esperar un comportamiento similar en Belgrano. Otros estudios basados en modelos muestran que el BrO debería de estar presente en una capa de 200 m sobre la superficie helada marina durante la primavera antártica.

Durante el invierno, el MW está cubierto por una enorme placa de hielo, que se mantiene durante la primavera y los primeros meses del verano. Al sur del MW se

encuentran las plataformas de hielo de Ronne y de Filchner, esta última muy próxima a la estación. La región próxima a las plataformas de Ronne y de Filchner se caracteriza por la formación de hielo marino nuevo, ya que la acción de los fuertes vientos catabáticos provoca en la superficie marina helada la apertura de grietas que se intensifican durante grandes tormentas a escala sinóptica. Estos vientos son lo suficientemente fuertes como para mantener las grietas con aguas abiertas entre la placa de hielo marino. El agua en las grietas rápidamente se congela formando de nuevo el hielo marino [Jones et al., 2009].

El mar helado de reciente formación es mucho más salino que el mar helado de más de un año, ya que este último ha perdido parte de su contenido de sal durante el verano, por drenaje gravitacional de la superficie derretida [Weeks y Ackley, 1982]. La nieve caída sobre el mar helado de primer año es igualmente salina, debido a que la salmuera asciende, a través de unos canales de salmuera formados en la nieve, desde la superficie marina hacia el exterior. La nieve salina se encuentra siempre presente en el hielo de primer año y contiene la suficiente cantidad de sal para que la activación de halógenos pueda tener lugar [Simpson et al., 2007]. El viento puede elevar esta nieve salina depositada sobre el mar helado, y si estos vientos son lo suficientemente fuertes se genera BS. La BS eleva los aerosoles marinos incrementando el bromo a lo largo de la superficie de mar helado cubierto de nieve. En estas ocasiones pueden observarse aumentos considerables en la columna vertical de BrO medidas por los satélites, las denominadas explosiones de bromo [Jones et al., 2009 y Jones et al., 2010].

Estudios previos en la Antártida han encontrado una relación entre las BE observadas en la zona y los sistemas de bajas presiones que se forman en la región. Estos sistemas de bajas presiones asociados a fuertes vientos pueden elevar el aire con nieve salina a una altitud considerable, pudiendo en ocasiones alcanzar la alta troposfera.

Este capítulo se centra en el estudio de las variables meteorológicas y otros factores y su relación con los ODEs detectados en Belgrano. En cuanto a las variables meteorológicas se analiza la influencia de la dirección del viento en el origen a un ODE y su posterior recuperación así como la velocidad del viento durante el mismo. Otra variable meteorológica de estudio es la temperatura. Se ha analizado la evolución de la temperatura durante el desarrollo del evento y se verá si el desarrollo de los ODEs ocurre a partir de una temperatura mínima establecida [Tarasick y Bottenheim, 2002] o puede ocurrir a cualquier temperatura.

Además de las variables meteorológicas, existen otros factores que influyen en el establecimiento de un ODE y su recuperación. Estos pueden ser el recorrido y altura de las trayectorias de masas de aire que llegan a la estación durante el proceso de disminución y recuperación de ozono. El hecho de que la masa de aire haya estado en contacto con la superficie de mar helado, incluso días antes de la llegada a la estación, se verá que es un factor determinante en la producción de ODEs. La existencia de centros de bajas presiones en la región del MW podría ser un factor influyente en la disminución del ozono. Y por último, se estudiará la concentración de BrO sobre la zona de estudio durante el desarrollo de los ODEs con la instrumentación disponible.

## **6.2 DEFINICIÓN DE EVENTOS DE DISMINUCIÓN DE OZONO (ODEs) Y OTROS PARÁMETROS UTILIZADOS EN SU CLASIFICACIÓN**

Este apartado está dedicado a la definición de los ODEs y otros parámetros útiles para su estudio. Se utilizarán los parámetros aquí definidos para identificar los ODEs que han tenido lugar durante el periodo de estudio en la estación y para realizar una primera clasificación de los mismos. El periodo de estudio abarca los meses de agosto, septiembre, octubre y noviembre desde el año 2007 al 2014.

### **6.2.1 Definición de evento de disminución de ozono y tiempos de duración**

Se define un ODE como un episodio en el que la concentración local de ozono superficial desciende hasta alcanzar un nivel de concentración determinado durante un tiempo de al menos una hora. En la bibliografía se pueden encontrar diferentes definiciones de estos episodios en función del nivel de concentración por debajo del cual desciende la concentración de ozono. Una de las más empleadas es la de Tarasick y Bottenheim [2002] donde se distinguen dos tipos de ODEs: ODEs leves y ODEs intensos. Los ODEs leves se definen como aquellos en los que la concentración de ozono desciende hasta un nivel inferior a 20 ppbv. Los ODEs intensos son aquellos en los que la concentración de ozono desciende por debajo de 10 ppbv. Otros autores definen límites diferentes incluso con valores tan bajos como 5 ppbv [Frieß et al., 2011; Jacobi et al., 2010], o en Halfacre et al. [2014], donde los ODEs son leves o intensos cuando la concentración desciende de 15 y 10 ppbv respectivamente.

Estos episodios pueden ocurrir durante un periodo de cuatro meses (desde agosto a noviembre) durante el cual la variación de ozono de fondo es considerable debido a su variabilidad estacional. La concentración media mensual de ozono en el mes de agosto es de 32.3 ppbv y desciende progresivamente durante los meses siguientes. En noviembre la concentración media de ozono es de 18.2 ppbv. Tras un primer análisis de los ODEs detectados en la estación de Belgrano se ha decidido realizar su clasificación en función del porcentaje de disminución de ozono respecto a la concentración de fondo local, es decir, respecto a la concentración medida al inicio del descenso. Se han

establecido dos niveles de disminución en función de la reducción de ozono con respecto a la concentración de ozono de previa al ODE.

En el caso de que la reducción de ozono ( $[O_3]_{bk} - [O_3]_{min}$ ) sea igual o superior al 60% de la concentración de fondo ( $[O_3]_{bk}$ ) se consideran eventos intensos o Tipo I. Si esta disminución es igual o superior al 30% del valor de fondo local, se considerarán eventos leves o Tipo II:

$$\begin{aligned} \text{Tipo I: } [O_3]_{bk} - [O_3]_{min} &> 60\% [O_3]_{bk} \\ \text{Tipo II: } [O_3]_{bk} - [O_3]_{min} &> 30\% [O_3]_{bk} \end{aligned} \quad (6.1)$$

El segundo paso en la clasificación consiste en determinar la duración del evento y el tiempo durante el cual la concentración de ozono está disminuyendo. Para ello es necesario establecer un criterio que permita determinar con precisión la hora de inicio, la hora en la que termina la disminución de ozono y la hora final.

Para cada uno de los ODEs se han determinado estos tiempos en base a los criterios definidos por Halfacre et al. [2014]. Los autores calculan los tiempos en función de las concentraciones de ozono alcanzadas durante su proceso de disminución y aumento. Los tiempos de inicio ( $t_0$ ), disminución ( $t_d$ ) y final ( $t_f$ ) para cada ODE se determinan cuando las concentraciones alcanzan los niveles definidos por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} [O_3]_{t_0} &= 0.9([O_3]_{bk} - [O_3]_{min}) + [O_3]_{min} \\ [O_3]_{t_d} &= 0.1([O_3]_{bk} - [O_3]_{min}) + [O_3]_{min} \\ [O_3]_{t_f} &= 0.9([O_3]_{bk}) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Donde  $[O_3]_{t_0}$  es la concentración de ozono al inicio del evento,  $[O_3]_{t_d}$  la concentración de ozono en el momento en que termina la disminución y  $[O_3]_{t_f}$  la concentración de ozono al término del mismo.

Una vez que la concentración de ozono alcanza el nivel  $[O_3]_{t_f}$ , ha de mantenerse con un valor igual o superior a ese nivel durante al menos 12 h para que se considere que el evento ha terminado. Un descenso en la concentración de ozono pasadas estas 12 h se considera un nuevo ODE. Si este tiempo es superior a 12 h pero inferior a 48 h, se considera que estos dos ODEs pertenecen a la misma serie. Hay que señalar que en

algunos eventos el inicio y el final del ODE es una tarea difícil de determinar con precisión.

Adicionalmente, se calcula el coeficiente de disminución ozono ( $v_d$ ) para cada episodio como la pendiente de la recta de ajuste entre la concentración ozono durante su descenso y el tiempo. El coeficiente de disminución ozono nos indica la velocidad de disminución del ozono en ese ODE.

### 6.2.2 Clasificación de episodios de baja concentración de ozono

En base a las definiciones previas, se han calculado estos parámetros para la serie de datos y así caracterizar el tipo de eventos que ocurren en la estación en función de su duración así como el nivel de disminución de ozono alcanzado.

En el periodo de estudio se han encontrado un total de 50 ocasiones en las cuales el descenso de la concentración ozono es igual o superior al 30% o al 60% del valor de fondo local. Del total de los episodios encontrados, 25 eventos corresponden al Tipo I, mientras que los restantes 25 eventos corresponden al Tipo II. Se han detectado eventos todos los años analizados, con cierta variabilidad interanual en la frecuencia e intensidad de los mismos.

La imagen de la izquierda de la figura 6.1 muestra el histograma de eventos encontrados en función del porcentaje de disminución de ozono. En rojo se muestran aquellos correspondientes al Tipo I y en azul los correspondientes al Tipo II. En los eventos Tipo I, los más frecuentes tienen una disminución del 70 - 80%. Es de destacar que en 4 ocasiones la destrucción de ozono ha sido superior al 90%, llegando a descender por debajo del nivel de detección del instrumento. En los eventos Tipo II los más frecuentes tienen una disminución del 40 - 50%.

Los eventos se observan agrupados normalmente en series de 2 a 5 episodios, aunque también se registran casos de ODEs aislados. En este periodo de tiempo se han detectado 16 eventos aislados.

En la gráfica de la derecha de la figura 6.1, se muestra el histograma del número de eventos registrados con respecto a la duración de los mismos.

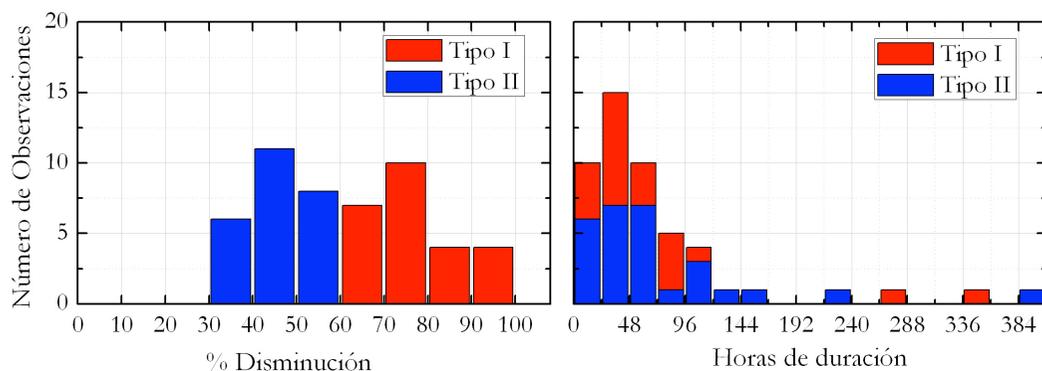


Figura 6.1. Panel izquierdo: histograma del número de ODEs registrados en función de la disminución de ozono producida. Se han contabilizado los casos distinguiendo los eventos Tipo I (rojo) y los Tipo II (azul). Panel derecho: histograma del número de ODEs en función de las horas de duración. Se mantiene el color rojo para el Tipo I y el azul para el Tipo II.

En general, en la estación de Belgrano la duración de los episodios es inferior a 3 días (ocurren el 70% de las veces) aunque también pueden encontrarse eventos de mayor duración. El 90% de los eventos registrados tienen una duración de menos de 6 días. Se han registrado dos eventos extremadamente largos, de 15 y 16 días cada uno. Sin embargo, no se encuentra correlación entre la duración del evento y su intensidad ya que pueden registrarse eventos de ambos tipos con cualquier duración.

En base al tiempo de duración de los eventos y al comportamiento del ozono en función del tiempo, se ha realizado una segunda clasificación: eventos cortos o Tipo A y eventos largos o Tipo B:

- Eventos cortos o Tipo A: corresponden a eventos de duración inferior a 6 días. Se han encontrado 45 episodios de este tipo. En los casos encontrados, la duración del evento oscila entre 12 y 132 horas exactamente. Dentro de este grupo, se han identificado tres modos o estructuras en la evolución del evento. En la figura 6.2 se muestran algunos ejemplos con las formas características de estas tres estructuras y un ejemplo de Tipo B.
  - Estructura en U: estos eventos se caracterizan por una brusca disminución del ozono al inicio del mismo, seguido de un periodo de algunas horas en el que el ozono se mantiene con ligeras variaciones alrededor del nivel mínimo

- alcanzado. Posteriormente, el ozono se recupera también rápidamente. Se han encontrado 18 casos de este tipo de eventos. El tiempo en el que el ozono se mantiene en su nivel mínimo de concentración varía entre 3 y 102 h, con un valor medio de 21 h (solo en dos ocasiones es superior a 33 h). El coeficiente de disminución de ozono calculado en estos ODEs es normalmente alto, y varía entre 1.0 y 9.2 ppbv/h con un valor medio y desviación típica de  $2.9 \pm 2.0$  ppbv/h. En cuanto a la destrucción observada, en el 56% de los casos la destrucción es superior al 60%, es decir, corresponden a eventos Tipo I.
- Estructura en V: la concentración de ozono desciende y se recupera de manera similar al primer caso, sin embargo, el ozono no se mantiene alrededor del valor mínimo de concentración más de una hora. El coeficiente de disminución es algo menor en este tipo de eventos y oscila entre 0.2 y 3.1 ppbv/h, con un valor medio y desviación típica de  $1.0 \pm 0.9$  ppbv/h. Se han encontrado 18 casos con esta estructura y el 56% corresponde a eventos Tipo I.
  - Estructura en W: se caracteriza por una reducción de ozono, seguida de una recuperación parcial, y posteriormente, en menos de 12 h, el ozono vuelve a descender produciendo un segundo ODE. El coeficiente de disminución para la primera reducción experimentada varía entre 0.5 y 3.7 ppbv/h y el valor medio es de  $1.7 \pm 1.0$  ppbv/h. Se han encontrado 9 eventos con esta estructura. En uno de los casos se han formado hasta tres descensos y aumentos de ozono consecutivos. Son en su mayoría eventos Tipo II (solo un ODE corresponde a un evento Tipo I).
  - Los eventos largos o Tipo B, se han definido como aquellos de duración superior a 6 días, llegando a alcanzar en una ocasión 16 días. En estos casos, el ozono disminuye poco a poco formando pequeños ODEs parciales, hasta alcanzar un valor mínimo. A partir del valor mínimo alcanzado en el periodo de duración del ODE se ha determinado el tipo de disminución. De los 5 eventos largos detectados, 4 corresponden al Tipo I y 1 al Tipo II. La recuperación en estos eventos presenta a su vez cortos periodos de disminución y recuperación, hasta llegar al nivel de fondo local. El valor medio de la velocidad de disminución es  $0.3 \pm 0.4$  ppbv/h y oscila entre 0.1 y 1.0 ppbv/h.

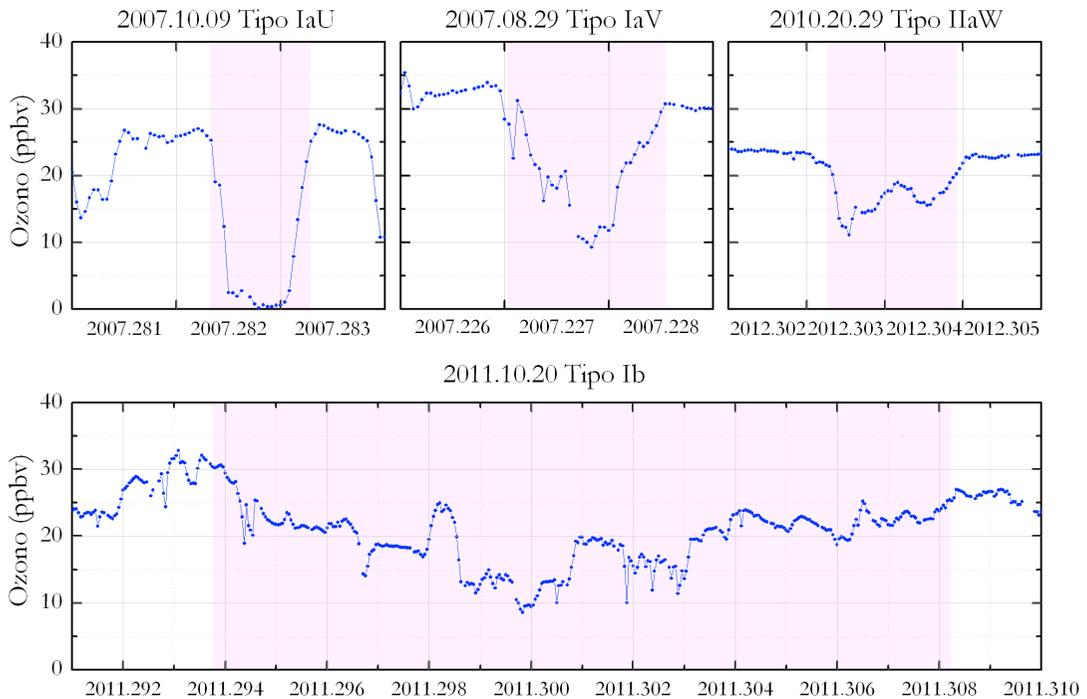


Figura 6.2. Ejemplos de las cuatro estructuras tipo de los ODEs detectados en Belgrano. La franja rosa indica la duración del ODE en cada uno de los casos.

Otro aspecto interesante sobre estos eventos es estudiar su variabilidad mensual así como el tipo de ODE que se produce en los meses en que tiene lugar. La frecuencia de ODEs es mayor durante los meses de agosto y octubre, seguida del mes de septiembre y por último noviembre. Octubre es el mes en que se observa la mayor frecuencia de eventos, coincidiendo también con el mes de eventos más intensos. En los meses de agosto y septiembre son más frecuentes los de corta duración, mientras que al final de la temporada de ODEs, es decir, en los meses de octubre y noviembre es cuando se observan con mayor frecuencia ODEs de larga duración. En noviembre, son más frecuentes los parciales o Tipo II (tabla 6.1). En la tabla 6.1 se exponen por meses el tipo de eventos registrados durante el periodo de medidas.

Realizada la clasificación de los ODEs, el siguiente paso del estudio es analizar los mecanismos que pueden originar los distintos ODEs definidos.

<b>Tipo</b>	<b>n° eventos</b>	<b>Agosto</b>	<b>Septiembre</b>	<b>Octubre</b>	<b>Noviembre</b>
Tipo IA	21	6	4	10	1
Tipo IIA	24	10	4	5	5
Tipo IB	4	0	1	2	1
Tipo IIB	1	0	0	0	1
Total	50	16	9	17	8

*Tabla 6.1. Número de ODEs observados para cada mes en función del tipo, en la base de Belgrano durante el periodo 2007-2014.*

### **6.3 TRAYECTORIAS DE LAS MASAS DE AIRE QUE LLEGAN A BELGRANO CUANDO SE PRODUCE UNA DISMINUCIÓN DE OZONO**

En este apartado se estudian los aspectos dinámicos que mayor influencia pueden tener en el desarrollo de estos eventos, en particular, esta sección se va a centrar en analizar las trayectorias de las masas de aire que llegan a la estación cuando se produce una disminución de ozono.

Las retrotrayectorias de las masas de aire suponen una fuente importante de información para entender muchos de los fenómenos que ocurren en la atmósfera. En la Antártida, se ha aplicado el estudio y clasificación de retrotrayectorias en diversos trabajos de investigación, concretamente, para el análisis de ODEs [Cristofanelly et al., 2008; Jones et al., 2009; Jones et al., 2010; Buys et al., 2013, entre otros] o eventos de aumento de ozono por  $\text{NO}_x$  [Helmig et al., 2008; Wang et al., 2011; Masclin et al., 2013, entre otros]. En el trabajo de Legrand et al., 2009, caracterizan las masas de aire que llegan a dos estaciones antárticas de distintas características (Concordia, estación continental y Dumont D'Urville, estación costera) para evaluar el comportamiento del ozono en función del origen de la trayectoria.

Estudios anteriores en estaciones del MW y en otras estaciones costeras antárticas han determinado que la masa de aire que ha recorrido una superficie helada marina, incluso días antes de la llegada a la estación, lleva a la estación un aire rico en bromo y pobre en ozono, registrándose en la estación un evento de disminución de ozono.

El objetivo de este apartado es analizar el recorrido y altura de estas masas de aire que llegan a la estación cuando se ha producido un ODE. Una vez caracterizada su procedencia, se estudiará su influencia en la concentración de ozono y la variabilidad interanual de estas trayectorias en la detección de ODEs.

#### **6.3.1 Trayectoria de la masa de aire que alcanza la estación durante los ODEs**

En este apartado se realiza una caracterización de trayectorias de las masas de aire que alcanzan la estación durante los eventos de disminución de ozono. Se estudiarán los patrones de las masas de aire más comunes observados durante los ODEs.

Posteriormente se analiza la altura de las mismas y su influencia en el desarrollo de los mismos.

El primer estudio abordado es determinar el recorrido geográfico de las masas de aire que alcanzan la estación durante el periodo en el que existe posibilidad de que se produzcan ODEs y, posteriormente, el de aquellas masas de aire que dan lugar a un ODE. Con este objetivo, se ha realizado un análisis de conglomerados con las retrotrayectorias horarias de 120 h de duración de las masas de aire cuyo destino es el nivel de 100 m en la estación<sup>37</sup>. En primer lugar, se ha utilizado el conjunto de retrotrayectorias comprendiendo en periodo total de estudio, esto es, los meses de agosto a noviembre del periodo de 2007 a 2014. Posteriormente, se realiza el mismo análisis pero solo con aquellas trayectorias cuyo destino coincide con el mínimo de ozono para cada uno de los ODEs observados.

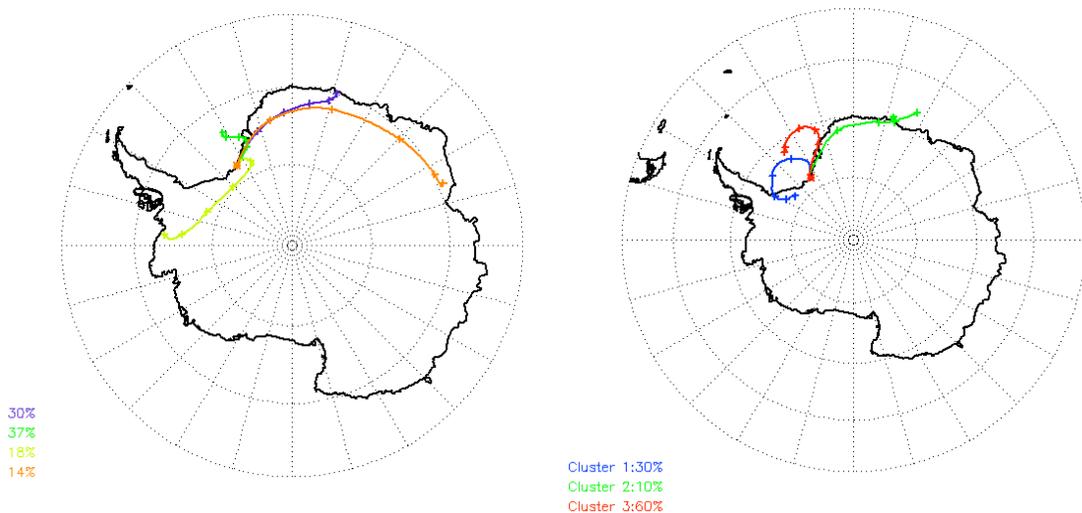


Figura 6.3. Izquierda: patrones resultantes del análisis de conglomerados de todas las retrotrayectorias que llegan a Belgrano para el periodo de ODEs. Los porcentajes por patrón obtenidos son: azul 30%; verde 37%; verde claro 18%; naranja 14%. Derecha: mismo análisis pero para las trayectorias que alcanzan la estación en el momento del mínimo de ozono para los 50 ODEs analizados. Los porcentajes obtenidos por patrón son: azul 30%; verde 10%; rojo 60%.

<sup>37</sup> En el Anexo I se muestra un estudio realizado para seleccionar la altura más representativa de las masas de aire que llegan a la estación en el momento en el que se alcanza el valor mínimo de ozono en un ODE. Se ha elegido como altura de destino representativa el nivel de 100 m y una duración de 120 h.

La figura 6.3 muestra en el panel izquierdo el resultado del primer análisis. Durante el periodo en el que es posible que se produzcan ODEs, se han identificado cuatro tipos de trayectorias que llegan a la estación de Belgrano. El tipo de trayectoria más frecuente (37%) es aquella que recorre la zona del MW (patrón verde). El 34% tienen un recorrido continental anticiclónico (azul y naranja), y el 18% un recorrido continental ciclónico (verde claro). Conocidos los tipos de patrones de las masas de aire durante estos meses, se hace necesario comparar estas trayectorias con aquellas asociadas a ODEs durante el mismo periodo.

El panel derecho de la figura 6.3 muestra el resultado del análisis de conglomerados de las trayectorias de las masas de aire que dieron lugar a un ODE. Para estos eventos específicos se observa que en su mayoría las masas de aire proceden del sector del MW (un total del 90% obtenido a través de la suma del patrón azul y rojo). También aunque en menor proporción (un 10%) la trayectoria es igualmente de origen marítimo pero no procede del MW sino de Océano Antártico<sup>38</sup> (patrón verde). Además, estas masas de aire han recorrido, al menos las últimas 24 h la región de costa entre la estación de Halley y Belgrano (véase en el mapa de la figura 1.6 la situación de la estación de Halley).

Para entender la importancia de este tipo de trayectorias cuando se producen estos eventos conviene señalar algunas características de esta región. El suroeste de la estación de Halley se caracteriza por un gran área de aguas abiertas asociadas a la formación de hielo nuevo y FF [Jones et al., 2006]. La capa límite de esta región tendrá consecuentemente un alto contenido en halógenos y en consecuencia, estos halógenos pueden ser los responsables de la destrucción química de ozono. Por lo tanto, los resultados que se han obtenido del análisis de conglomerados certifican que cuando se produce un ODE en la estación de Belgrano, la masa de aire ha atravesado una región con un potencial grande de halógenos con capacidad de destruir ozono.

Se concluye del análisis que las masas de aire que dan lugar a un ODE proceden de la zona del MW o al menos durante las últimas 24 h su recorrido ha sido muy próximo a la costa. Resultados similares se han obtenido para otras estaciones costeras como Halley o Neumayer.

---

<sup>38</sup> Son trayectoria MC-SO, en la clasificación de trayectorias realizada en el apartado 2.2.4, en adelante en este trabajo se denotará como SO a esta región próxima al MW del Océano Antártico

Además de la procedencia geográfica de la trayectoria de la masa de aire, es interesante conocer la altura de la masa de aire. Este parámetro es bastante importante para poder interpretar los eventos de disminución de ozono. Se considera que hasta una altura de 200 m el aire está bien mezclado de forma que esta capa es posible que contenga bromo activo y aerosoles marinos procedentes de la superficie que puedan dar lugar a un aire con bajo contenido en ozono [Bottenheim et al., 2009]. Con esta idea inicial, se ha calculado el número de horas en las cuales la trayectoria ha viajado a una altura inferior a 200 m sobre la superficie helada del MW (índice  $NHW^{39}$ ), y llega a la estación en el momento en el que el ozono alcanza su valor mínimo de concentración. Se trata de identificar los ODEs en los que las masas de aire que llegan a la estación cumplen el criterio  $NHW > 0$ .

Los resultados de este análisis determinan que en el 92% de los casos (46 episodios) se cumple que  $NHW > 0$ . En 4 eventos no se observa esta condición durante el descenso del ozono. Cabe la posibilidad de que la masa de aire proceda y recorra otra zona marítima helada que no sea el MW, como es el caso del SO. También existe la posibilidad de que la trayectoria tenga su origen en la zona del MW pero a una altura superior a 200 m. En estos dos posibles casos, la trayectoria ha recorrido al menos una hora sobre una superficie helada marina, sin embargo, el índice  $NHW$  calculado con este procedimiento sería cero. Los 4 eventos estudiados que no cumplen el criterio  $NHW > 0$  durante el descenso del ozono se han analizado y se observa que pertenecen a algunos de estos dos casos descritos.

La conclusión que se extrae es que en todos los eventos, la masa de aire que llega a la estación durante el mínimo del evento ha recorrido en algún momento y a diferente altura una superficie marina helada.

### 6.3.2 Variabilidad anual de ocurrencia de ODEs

Como se ha expuesto, la ocurrencia y variabilidad de los ODEs está condicionada principalmente por el recorrido de las masas de aire y por el grado de activación del bromo [Koo et al., 2012, Simpson et al., 2007]. La parte dinámica ha sido analizada en el apartado anterior. La contribución química, motivada por la activación del bromo puede incrementarse debido a las condiciones meteorológicas, como son las altas

---

<sup>39</sup>  $NHW$ : número de horas en las que la trayectoria ha viajado a una altura inferior a 200 m sobre el MW. Detalles del cálculo de este índice en el Anexo II

velocidades de vientos y a los distintos mecanismos que liberan el bromo activo como el BS [Jones et al., 2010, Frieß et al., 2011]. Además la superficie de mar helado de primer año es también un factor que modula la actividad del bromo. Por lo tanto, variaciones en cada uno de estos aspectos influirán en la frecuencia de ocurrencia estos eventos.

En este apartado, se estudiará la variabilidad interanual de ocurrencia de ODEs durante los 8 años de estudio, y en la siguiente sección se tratará de identificar la contribución dinámica a la variabilidad encontrada.

Para llevar a cabo este estudio, en primer lugar se ha elaborado una climatología de ozono con los 8 años disponibles sin incluir aquellos días en los que se produjeron eventos de destrucción de ozono. Esta condición se ha impuesto con objeto de no perturbar la evolución anual de ozono por la existencia de los ODEs, como se observó en la sección 5.2. Se ha obtenido una climatología de ozono con la concentración media mensual de ozono obtenida a partir de las medias horarias. Posteriormente, se ha buscado la función que mejor se ajusta a las medias mensuales así calculadas para que reproduzca la evolución del ozono en el tiempo. Esta función proporciona el valor horario de ozono que será utilizado a lo largo de la memoria como valor de referencia.

El siguiente objetivo que se plantea es estudiar el comportamiento del ozono durante los ODES encontrados respecto a la climatología calculada. Los valores obtenidos respecto a la climatología de referencia se han comparado con la disminución real observada a partir de las definiciones dadas en el apartado 6.2. El objetivo es encontrar un criterio de clasificación de la disminución de ozono respecto a la climatología y obtener una estimación del error introducido por el uso de la misma.

Para cada ODE, se ha representado el valor mínimo registrado durante el evento en función del día (figura 6.4). Con objeto de visualizar la intensidad del evento con respecto a la climatología, se ha representado también el valor medio climatológico de ozono superficial junto con los valores de la media  $\pm 1\sigma$  y  $\pm 2\sigma$ . Todos los mínimos representados, a excepción de uno de leve destrucción que tuvo lugar en noviembre, se encuentran por debajo del valor climatológico  $-2\sigma$ . Siguiendo con mismos criterios de colores, los puntos rojos y azules representan los mínimos registrados para los ODEs Tipo I y Tipo II respectivamente. Es importante señalar que, salvo muy pocos casos, el criterio de clasificación de ODEs realizado en este trabajo coincide con el definido por Tarasick y Bottenheim [2002].

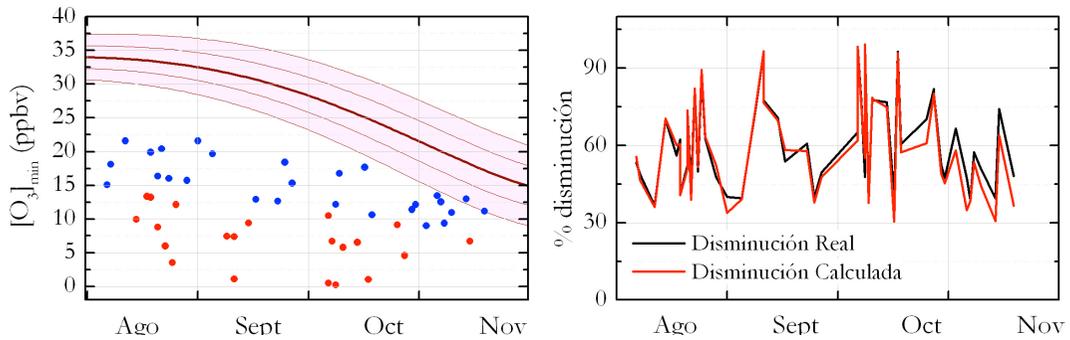


Figura 6.4. Izquierda: concentración de ozono mínima para cada uno de los eventos. Se distingue en rojo los eventos Tipo I y en azul los eventos Tipo II. La línea marrón representa el valor medio climatológico de ozono superficial para el periodo 2007-2014, y la región sombreada en rosa  $1\sigma$  y  $2\sigma$ . Derecha: porcentaje de disminución obtenida con las medidas (negro) y con el uso de la climatología (rojo) para estos mismos ODEs.

La gráfica de la derecha de la figura 6.4 muestra, para los mínimos de ozono estudiados, los porcentajes de disminución calculados como se indica en la sección 6.2 (en negro), y los calculados en función de la climatología (en rojo). Se observan pequeñas diferencias entre ambas series, siendo en general las disminuciones obtenidas a partir de la climatología menores que las calculadas a partir de las definiciones dadas en la sección 6.2, en especial al final del periodo. El error medio estimado en el cálculo de la disminución de ozono introducido por el uso de la climatología es del 8.2%.

De acuerdo con los resultados encontrados se definen tres niveles de disminución de ozono con respecto a la media climatológica:

- Si el ozono se encuentra por debajo del valor medio climatológico -  $\sigma$ , se considera que la disminución de ozono es estadísticamente significativa.
- Si la disminución de ozono es igual o superior al 60% de la media climatológica, se considera que se habría producido una disminución de Tipo I.
- Si la disminución de ozono es igual o superior al 30% del valor medio climatológico, se considera que se habría producido una disminución de Tipo II.

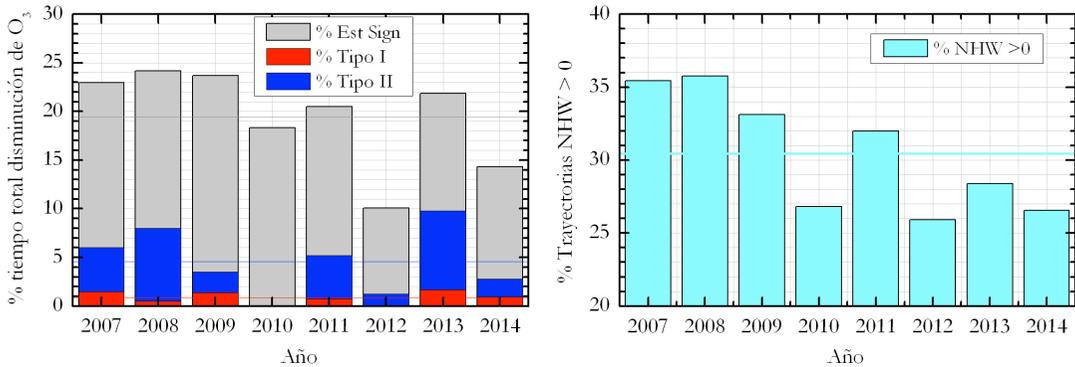


Figura 6.5. Izquierda: histograma que muestra, para cada año, en gris el porcentaje de tiempo en el que la concentración de ozono ha sufrido una disminución estadísticamente significativa, en azul si la disminución es superior del 30% del valor de fondo climatológico (tipo II) y en rojo cuando es superior al 60% (tipo I). Derecha: histograma del porcentaje de tiempo total en el que la trayectoria cumple  $NHW > 0$  por años.

### 6.3.2.1 Frecuencia de disminución de ozono respecto a la climatología

Conocidas las disminuciones de ozono para cada uno de los eventos del periodo de estudio a partir de la climatología de ozono de referencia, el siguiente objetivo es evaluar al frecuencia de ocurrencia de estas disminuciones. Para ello se ha calculado la frecuencia de disminución de ozono como el porcentaje de tiempo total en el que la disminución en la concentración de ozono se encuentra en cada nivel definido en la sección anterior.

Los resultados indican que las disminuciones de ozono que se ha definido como ODEs no son un fenómeno frecuente, incluso durante los meses de primavera. Sin embargo tampoco es algo excepcional ya que el fenómeno ocurre todos los años. En Belgrano, se producen disminuciones de ozono estadísticamente significativas en un 19.4%. En un 4.6% del tiempo total la magnitud de la disminución es tal que entran en la clasificación como ODEs Tipo II mientras que ODEs del Tipo I ocurren en un 0.8% del tiempo (véase en la tabla 6.2 la distribución encontrada por años, en las columnas 1, 2 y 3).

El histograma de la izquierda de la figura 6.5 muestra el porcentaje de tiempo que el ozono ha estado por debajo de los umbrales definidos anteriormente para cada año por separado. Puede observarse que en todos los años se han registrado disminuciones de ozono estadísticamente significativas, con una frecuencia que varía entre 14.2% y 24.2% con un valor medio global del 19.4%. En los años 2007, 2008, 2009, 2011 y 2013, el porcentaje de tiempo en el que la disminución de ozono es estadísticamente significativa es superior al valor medio global. Durante estos años se ha producido además disminución Tipo I y Tipo II. En el resto de los años, 2010, 2012 y 2014, el comportamiento es contrario. En ellos la destrucción es inferior al valor medio global, incluso en los años 2010 y 2012 no se produce ninguna disminución de ozono del Tipo I.

A la vista de los resultados, y a pesar de los pocos años de estudio, se intuye una amplia variabilidad interanual en la ocurrencia de eventos disminución de ozono, y además, a excepción del 2008, existe una alternancia en la frecuencia de ocurrencia de eventos de disminución de ozono, es decir, un año con alta ocurrencia de eventos de disminución viene normalmente seguido de uno con menor ocurrencia de estos eventos.

### **6.3.3 Relación de la disminución de ozono con las masas de aire**

En este apartado se trata de evaluar la influencia y contribución a la variabilidad interanual de disminución de ozono que tiene el recorrido de la masa de aire que alcanza la estación. Es decir, se trata de cuantificar la contribución del transporte de masas de aire en la frecuencia anual observada en los ODEs.

En el apartado 6.3.1 se concluye que las trayectorias procedentes del MW y a una altura inferior a 200 m son las que en un mayor porcentaje de veces llevan masas de aire pobre en ozono a la estación. En este apartado se realiza un estudio detallado empleando el total de trayectorias horarias para el periodo total de análisis. Para ello se ha calculado, el porcentaje de trayectorias que cumplen esta condición en cada año, es decir,  $NHW > 0$ . El gráfico de la derecha de la figura 6.5 muestra el histograma de frecuencias para cada año. Del total de masas de aire que llegan a la estación se ha calculado que un 30.5% han estado al menos una hora a baja altura sobre la superficie del MW.

Con el objeto de cuantificar la contribución del transporte, se ha calculado el coeficiente de correlación lineal entre los valores anuales del porcentaje de horas en el que la disminución de ozono es estadísticamente significativa y el porcentaje de tiempo en el que la trayectoria cumple que  $NHW > 0$ . Se ha obtenido una correlación estadísticamente significativa al 95%, obteniéndose un coeficiente de correlación lineal de 0.82. El coeficiente de determinación  $r^2 = 0.67$  indica que el 67% de la disminución de ozono podría explicarse por el hecho de que la masa de aire que llega a la estación ha recorrido a baja altura por una superficie marina helada. Esta sería la contribución dinámica a la disminución de ozono. Aun existen otros factores que influyen en la disminución de ozono, como la contribución de la parte química, es decir, la activación del bromo. Es necesario mencionar que hay que tener en cuenta el error debido al cálculo de la climatología (9%) y el error debido al cálculo del índice  $NHW$  (no estimado) y el error de las trayectorias.

La siguiente pregunta que se plantea es determinar la implicación que tienen las trayectorias que cumplen el criterio  $NHW > 0$  en el grado de destrucción de ozono. Para las trayectorias que cumplen este criterio se ha calculado el porcentaje de ellas que producen una disminución de ozono estadísticamente significativa, una disminución Tipo I y una disminución Tipo II. El mismo cálculo se ha realizado para aquellas que no cumplen el criterio, es decir, aquellas con una altura en su recorrido superior a 200 m sobre la zona de estudio,  $NHW = 0$ .

Los resultados de la tabla 6.2 muestran que para todo el periodo, el 33.7% de las trayectorias que cumplen el criterio establecido producen una disminución en la concentración de ozono estadísticamente significativa. El 11.3% una disminución Tipo II y el 2.6% de Tipo I. Aquellas trayectorias que no cumplen el criterio, es decir,  $NHW=0$  si pueden haber producido una disminución en el ozono, aunque en este caso el porcentaje es menor, en especial para aquellas trayectorias que dan lugar a una destrucción Tipo II y Tipo I. El 13.2% producen una disminución estadísticamente significativa, el 1.6% de Tipo II y el 0.1% de Tipo I. La tabla 6.2 muestra los resultados para cada uno de los años por separado.

En resumen, la disminución de ozono es más elevada en el caso de que la trayectoria haya cumplido el criterio  $NHW > 0$ . Sin embargo no es tan evidente dar una explicación a los otros dos casos posibles: el primero cuando  $NHW = 0$  y se observa disminución de ozono. El segundo cuando  $NHW > 0$  y no se observa disminución. Las siguientes secciones tratan en detalle estos dos casos.

	Tiempo Total			Retrotrayectoria NHW >0				Retrotrayectoria NHW = 0			
	> $\sigma$	>30%	>60%	%	> $\sigma$	>30%	>60%	%	> $\sigma$	>30%	>60%
<b>2007</b>	22.9	6.0	1.5	35.4	30.7	12.8	3.8	64.6	18.7	2.3	0.2
<b>2008</b>	24.2	8.0	0.5	35.7	41.2	14.7	1.0	64.3	14.7	4.3	0.2
<b>2009</b>	23.7	3.5	1.4	33.1	36.3	9.8	4.0	66.9	17.4	0.5	0.1
<b>2010</b>	18.3	0.04	0.0	26.8	28.4	0.0	0.0	73.2	14.6	0.05	0
<b>2011</b>	20.5	5.2	0.7	32.0	41.4	14.0	2.3	68.0	10.6	1.0	0
<b>2012</b>	10.0	1.2	0.0	25.9	20.0	4.7	0.0	74.1	6.6	0	0
<b>2013</b>	21.8	9.8	1.7	28.4	44.7	24.7	5.4	71.6	12.7	3.8	0.2
<b>2014</b>	14.3	2.8	1.0	26.6	21.8	6.6	3.4	73.4	11.6	1.4	0.1
<b>Total</b>	<b>19.4</b>	<b>4.6</b>	<b>0.9</b>	<b>30.5</b>	<b>33.7</b>	<b>11.3</b>	<b>2.6</b>	<b>69.5</b>	<b>13.2</b>	<b>1.6</b>	<b>0.1</b>

Tabla 6.2. Indica el porcentaje de tiempo en el que se ha producido una disminución de ozono estadísticamente significativa, una disminución superior o igual al 30% y al 60% del valor de fondo climatológico, para el periodo total de estudio, para aquellas retrotrayectorias que cumplen que  $NHW > 0$  y para aquellas que cumplen  $NHW = 0$ . El porcentaje de tiempo en el que las retrotrayectorias cumplen  $NHW > 0$  y  $NHW = 0$ . Se muestran los mismos campos para cada año por separado.

### 6.3.3.1 Caso 1: NHW = 0 con disminución de ozono

Bajo esta hipótesis se trata de analizar aquellos casos en los cuales se produce una disminución de ozono sin que la procedencia de las masas de aire que llega a la estación sea del MW y con una altura inferior a 200 m. El objetivo es analizar otras posibles rutas de masas de aire que pueden dar origen a una disminución de ozono. Para ello se ha realizado un análisis de conglomerados con aquellas retrotrayectorias que cumpliendo  $NHW=0$  sí producen un descenso en la concentración de ozono estadísticamente significativo. El resultado del análisis proporciona los patrones más comunes e identifica que otras situaciones pueden producir una disminución en el ozono. Los resultados de este análisis se muestran en la imagen izquierda de la figura 6.6.

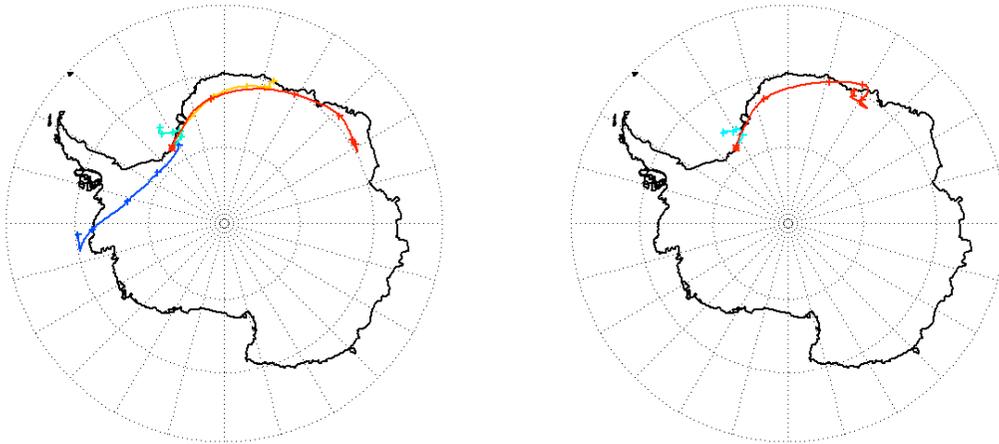


Figura 6.6. Análisis de conglomerados de las retrotrayectorias que llevan a la estación una disminución de ozono y cumplen  $NHW = 0$ . Izquierda: patrones obtenidos con aquellas retrotrayectorias que llevan a una disminución estadísticamente significativa. Derecha: patrones obtenidos en el caso de disminución de Tipo I o Tipo II.

Se ha obtenido que un 44% las trayectorias tienen un recorrido sobre el MW (patrón azul), siendo en estos casos la altura es superior a 200 m. Otro 44% de las trayectorias tienen un recorrido que bordea el continente antártico, y su origen es Tierra de Enderby (patrón amarillo con el 29% y patrón rojo con el 15%). En estas trayectorias el recorrido es muy próximo a la costa, al menos durante sus últimas 24 h. El 12% restante son trayectorias cuyo origen es el mar Bellingshausen al este de la Península Antártica (patrón azul oscuro).

Tras este estudio y un análisis realizado a partir de la observación detallada de la evolución del recorrido de la trayectoria así como el del índice  $NHW$  durante el descenso y el aumento en la concentración de ozono, se extraen las posibles situaciones que podrían llevar a un descenso en la concentración de ozono cumpliendo  $NHW = 0$ .

- La procedencia de la trayectoria de la superficie helada marina del SO o del mar Bellingshausen. La masa de aire ha estado en contacto con una superficie helada marina (que no es el MW) y por lo tanto contener compuestos halógenos activos. Durante su recorrido la masa de aire habría podido atravesar parte del continente Antártico llevando aire con poco contenido en ozono procedente de estas zonas.

- Trayectorias de recorrido a gran altura que recorren la zona del MW o SO. Se verá más adelante que la masa de aire pobre en ozono puede llegar a la estación procedente de alturas elevadas, incluso procedente de la troposfera libre.
- En las trayectorias procedentes de la zona del MW, leves variaciones en la altura de la masa de aire y en su recorrido modulan la concentración de ozono, con ligeros descensos y aumentos cuando la masa de aire desciende o se eleva. Por lo tanto, en el caso de que se produzca un cambio de dirección de la masa de aire, por ejemplo, hacia el interior del continente, el ozono comenzaría a recuperarse pero lentamente, mientras se sigue midiéndose una disminución en la concentración de ozono con respecto a la climatología durante este aumento en la concentración de ozono.
- De manera general se ha observado que el ozono normalmente disminuye coincidiendo con un cambio en el recorrido de la masa de aire asociado a un aumento de NHW. En algunas ocasiones no se observa coincidencia en tiempo entre el inicio del ODE y el cambio en el recorrido de la trayectoria. Es decir, se observa que el cambio en el recorrido de la masa de aire procedente de la zona del mar helado ocurre algunas horas después del inicio en el descenso en el ozono. Este desfase podría ser debido diferentes causas. En primer lugar, a un error en el establecimiento de los límites que determinan la superficie helada del MW en el cálculo del índice NHW. Otra fuente de error podría ser debida a un error en el establecimiento del inicio del descenso en la concentración de ozono. Por último, el desfase puede estar motivado por errores en los campos meteorológicos utilizados en el cálculo de las retrotrayectoria por el modelo HYSPLIT. Por otro lado, se ha visto que aquellas masas de aire con un recorrido próximo a la costa llevan a la estación también un aire pobre en ozono.

Hasta ahora se han visto otras posibles vías que pueden dar lugar a una disminución de ozono estadísticamente significativo que no son la procedencia de masas de aire que atraviesan el MW a altura inferior a 200 m. A continuación se van analizar los eventos de disminución de ozono más intensos, es decir, aquellos en los que la disminución de ozono es mayor que el 30%. Se ha realizado el mismo análisis de conglomerados para aquellas trayectorias en las que  $NHW = 0$  (mapa derecho de la figura 6.6) y que producen un descenso superior al 30% respecto a la climatología, es decir, los ODEs clasificados como Tipo I o Tipo II. Las trayectorias que bajo la condición de  $NHW=0$  dan lugar a ODEs son las siguientes:

Un 54% de las trayectorias proceden de la zona del MW (patrón azul), y un 43% del SO o Tierra de Endelby (patrón rojo). Su recorrido ha sido en ambos casos muy próximo a la costa antártica, al menos durante las últimas 24 h y ambas en algún momento de su recorrido han atravesado una superficie helada. Estas trayectorias han sido observadas en detalle, y se han contabilizado 7 casos en los que el origen de un evento de disminución de ozono se ha iniciado con una masa de aire que cumple  $NHW = 0$ . Estos son:

Tres ODEs se han iniciado con una masa de aire cuyo recorrido atraviesa del MW pero a una altura superior a 200 m. Estos son: 2007.08.12, 2007.10.28, 2013.08.20. En los dos primeros casos la trayectoria sobrepasa el mar helado a una altura muy superior a los 200 m (2500 y 1500 m respectivamente). El último caso corresponde a una trayectoria sobre la superficie helada del MW con una altura entre 200 - 300 m.

Por otro lado, otros tres episodios han sido iniciados con una trayectoria cuyo origen es el SO (2009.08.18, 2014.08.21 y 2014.08.23) y un evento se ha iniciado con una masa de aire procedente de Tierra de Endelby, y en su recorrido ha estado muy próxima a la costa (2013.08.07).

Todos estos resultados concluyen que no todos los ODEs registrados han sido originados por masas de aire que han recorrido a baja altura el MW, ya que un 12% de estos eventos no cumplen este criterio. Es decir, en menor proporción, otro tipo de trayectorias con mayor altura y/o procedentes de otras regiones como el SO pueden producir un ODE.

### **6.3.3.2 Caso 2: $NHW > 0$ sin disminución de ozono**

El siguiente paso consiste en analizar la situación en la que las trayectorias proceden del MW siendo la altura de las mismas inferior a 200 m, y sin embargo, no generan una disminución de ozono estadísticamente significativa.

Para abordar esta situación la metodología empleada, al igual que en el Caso 1, ha sido el análisis de conglomerados (no mostrado). Se han obtenido dos tipos de trayectorias que cumplen esta condición. La primera con una frecuencia del 55% tiene un recorrido sobre el MW, en este caso a baja altura. La segunda, con 45% de frecuencia, bordea el continente con origen en la Tierra de Endelby, y su recorrido es muy próximo a la costa durante las últimas 24 horas, por lo tanto, cumple  $NHW > 0$ .

Tras este estudio y un análisis realizado a partir de la observación detallada de la evolución del recorrido de la masa de aire, así como del índice NHW, se extraen las posibles situaciones que explican la ausencia de descenso en el ozono siendo  $NHW > 0$ :

- Es posible que en algunos casos no se detecte una disminución de ozono respecto a la climatología, pero sí se observe una disminución de ozono respecto a los valores de fondo previos medidos con el equipo. Como se vio en las secciones anteriores los resultados eran bastante similares pero en término medio las diferencias eran del 8%.
- Existen otros factores como la no existencia de bromo activo o condiciones de fuertes vientos que produzcan una mezcla masas de aire con capas más altas y puedan impedir que se observe una disminución de ozono

### 6.3.3.3 Ejemplo

Como ejemplo ilustrativo de lo anteriormente expuesto se han representado los datos horarios de ozono para el periodo de ODEs del año 2013. Se han marcado en rojo aquellas horas en las que  $NHW > 0$  y que NO producen una disminución de ozono estadísticamente significativa y en azul las horas en las que  $NHW = 0$  pero SÍ han producido una disminución estadísticamente significativa. A continuación se exponen algunas de las situaciones que han podido originar cada uno de los casos y estas están señaladas en el gráfico de la figura 6.7.

#### **Caso 1. $NHW = 0$ con disminución (azul)**

1. 2013.08.07. Disminución asociada a trayectorias procedentes de Tierra Endelby, con recorridos muy próximos a la costa.
2. 2013.08.20. Disminución asociada a trayectorias altas procedente del MW.
3. 2013.09.08. Disminución asociada a trayectorias altas durante las primeras horas del descenso. Más tarde, las trayectorias descienden.
4. 2013.10.28. Disminución observada durante el ozono en recuperación. El cambio en el recorrido de la masa de aire ha llevado a la recuperación del ozono, pero la disminución sigue siendo estadísticamente positiva.

5. 2013.11.18. Durante el descenso de ozono, las trayectorias son muy cortas y bajas sobrevolando alrededor la estación,  $NHW = 0$ . La velocidad del viento es muy reducida. Tanto las imágenes de satélite (mapa inferior en la figura 6.7) como la instrumentación MAXDOAS de tierra, muestran elevadas concentraciones de BrO sobre la estación durante estos dos días. En estas condiciones, con el aire recirculando en presencia de BrO la destrucción de ozono puede haberse producido en los alrededores de la estación.

### **Caso 2. $NHW > 0$ sin disminución (rojo)**

1. 2013.10.02. Aunque sí se observa una disminución en el ozono, esta no llega ser estadísticamente significativa respecto a la climatología utilizada. Esta situación se da en múltiples ocasiones a lo largo de este periodo.
2. 2013.11.18. En este caso,  $NHW > 0$  se observa durante el proceso de recuperación del ozono. Se ha analizado el viento sobre la estación y se han observado fuertes vientos que pueden promover la mezcla vertical y horizontal disolviendo el ODE.

La conclusión extraída de este estudio es que la condición dinámica de trayectorias de masas de aire procedentes del MW y en particular, con alturas en el recorrido de las mismas por debajo de 200 m son las que más probabilidades tienen de dar lugar a una disminución de ozono estadísticamente significativa en la estación. También existen, aunque con menor frecuencia, otros tipos de trayectorias que pueden dar lugar al mismo efecto sobre el ozono. Si la procedencia de la trayectoria es la superficie helada marina del SO o del mar Bellingshausen también pueden dar origen a un descenso en la concentración de ozono. Otro es el caso de trayectorias de recorrido a gran altura que recorren la zona del MW o SO. Debido a que son muchos los factores que influyen en la disminución del ozono se requiere un estudio detallado de cada evento para entender bien los mecanismos responsables de la disminución.

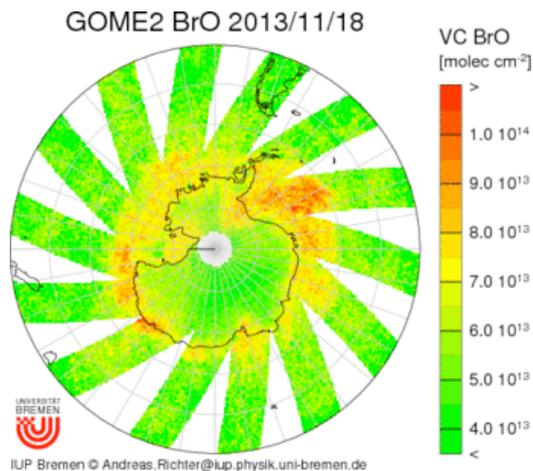
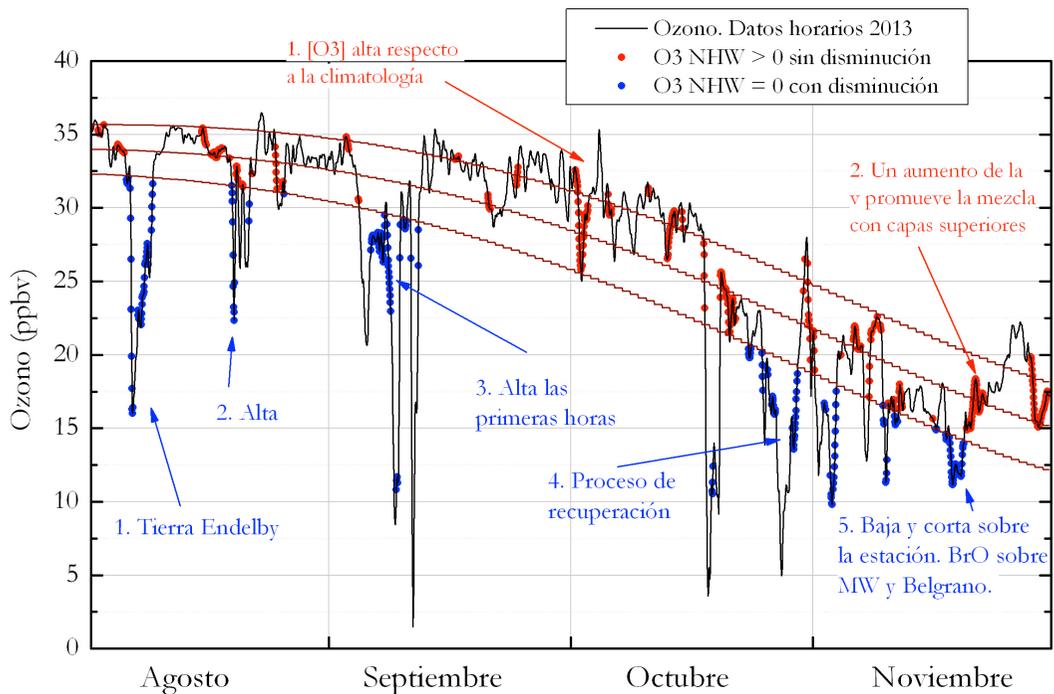


Figura 6.7. Panel superior: Evolución de la concentración de ozono en la estación para el año 2013. Para una explicación detallada véase el texto, sección 6.2.3.3. Panel inferior: Mapa de la VC de BrO del día 2013.11.18.

## 6.4 RELACIÓN DE LOS ODEs CON OTRAS VARIABLES

### 6.4.1 Dirección del viento

Uno de los mecanismos de formación de ODEs son los procesos dinámicos asociados al transporte de masas de aire con bajo contenido en ozono, posiblemente destruido por procesos químicos en regiones con fuerte concentración de bromo activo (véase apartado 1.3.4). Por lo tanto, es de esperar que las condiciones meteorológicas favorezcan la llegada de un tipo u otro de masas de aire. En este apartado se pretende estudiar si existe una relación entre la dirección del viento registrada en la estación y la ocurrencia de estos eventos.

La base de Belgrano se encuentra afectada de manera dominante por vientos procedentes del sector SE-S (con frecuencia anual del 52%), como se ha indicado en el apartado 4.2. Esta dirección de viento está normalmente asociada a velocidades elevadas de vientos. En otras ocasiones (con frecuencia anual del 25%), el viento proviene de dirección O-NE, siendo este el sector del MW.

La figura 4.4 muestra las distintas rosas de vientos con los valores medios de ozono superpuestos por dirección y para cada uno de los meses del año. En primavera, cuando la dirección del viento es procedente del sector del MW, se observa una concentración de ozono ligeramente menor que en otras direcciones. En este caso, la velocidad del viento es normalmente baja, excepto cuando el viento procede del NE (viento procedente de la línea de costa, denominados vientos catabáticos), pudiendo alcanzar velocidades muy elevadas.

En primer lugar se va a analizar la dirección de los vientos de la estación durante el desarrollo de los eventos. La figura 6.8 muestra los histogramas de la dirección del viento calculadas para los ODEs detectados en Belgrano. Dir1 indica la dirección del viento registrada durante el inicio y descenso del ozono, y Dir2 la dirección del viento cuando comienza el aumento en la concentración de ozono.

En el 92% de los casos (46 eventos), el viento (Dir1) tiene dirección O-NE, procedente del MW. De la observación de los 4 episodios restantes se obtiene que en 3 ocasiones es un evento que se inicia poco tiempo después de un evento previo, es decir, pertenece a una serie de varios eventos, y se ha comprobado que la Dir1 del primer

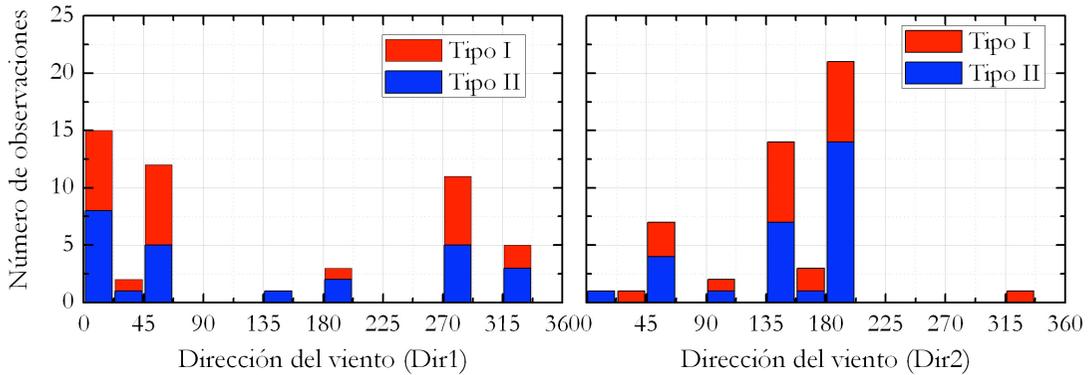


Figura 6.8. Izquierda: histograma del número de ODEs registrados en función de la dirección del viento durante el descenso de ozono. Se han contabilizado los casos distinguiendo los eventos Tipo I (rojo) y los Tipo II (azul). Derecha: histograma del número de eventos en función de la dirección del viento que da origen a la recuperación del ozono. Se mantiene el color rojo para el Tipo I y el azul para el Tipo II.

evento de la serie sí es procedente del sector del MW. El último caso corresponde a un evento en el que se produjo un cambio en la dirección unas horas antes del descenso en el ozono. Por lo tanto cabe la posibilidad de que el inicio del evento estuviera en este caso mal determinado.

Cuando comienza la recuperación de ozono (Dir2), la dirección del viento se establece en su dirección dominante SE-S en el 76% de los casos (38 eventos). En 7 de los 12 eventos restantes, pocas horas después se produce un segundo evento. El resto de los casos coinciden con una dirección del viento NE-E. El viento procedente de esta dirección viene siempre acompañado de una velocidad elevada. Este hecho hace posible que por ventilación se produzca la mezcla de ozono en superficie con capas más altas, con la consiguiente recuperación del ozono.

La conclusión de los resultados del estudio es que la ocurrencia de los ODEs en la base de Belgrano está, en su mayoría, asociada a un cambio en la dirección del viento predominante SE-S, a dirección O-NE, y se disipa con un restablecimiento a su dirección dominante. Por otro lado, no parece observarse que haya influencia alguna de la dirección del viento con la intensidad del episodio.

### 6.4.2 Velocidad del viento

Tradicionalmente, los ODEs han sido asociados a situaciones de calma (velocidad del viento  $< 5$  m/s) ya que la formación de una capa límite estable podría ser una condición necesaria para reducir el intercambio de la masa de aire pobre en ozono con la masa de aire rica en ozono por encima de la capa límite [Tarasick y Bottenheim, 2002]. Además, una velocidad del viento baja favorece la acumulación de bromo y su reacción con el ozono [Jacobi et al., 2010]. Los eventos observados bajo condiciones de alta velocidad del viento (superior 10 m/s) se han atribuido generalmente a mecanismos de transporte [Simpson et al., 2007]. Sin embargo, más recientemente se han registrado en estaciones costeras antárticas incrementos de BrO en situaciones de velocidad del viento superior a los 5 m/s, dando lugar, en ocasiones, a la observación de un evento químico de destrucción de ozono [Jones et al., 2009; Frieß et al., 2011].

Cuando la velocidad del viento se encuentra entre 8 y 12 m/s, la nieve en superficie es elevada mecánicamente por el viento y transportada, y se mantiene en una capa junto a la superficie por debajo de los 10 cm. A velocidades superiores a 12 m/s, la turbulencia genera suficiente difusión como para que las partículas se eleven por encima de 1 m, generándose BS, y a partir de esta velocidad, el volumen de nieve en suspensión por unidad de área se incrementa. La nieve salina sobre el mar helado se puede dispersar en situaciones de viento alto convirtiéndose en una fuente de aerosoles marinos y de bromo, y consecuentemente, iniciar la destrucción de ozono [Yang et al., 2008]. Sin embargo, una alta velocidad del viento podría producir el fenómeno contrario debido a la ventilación de la capa límite donde se produce el bromo activo [Pratt et al., 2013; Toyota et al., 2011]. Actualmente, el grado de dependencia de la velocidad del viento con la observación de un ODE es aun incierto.

En este trabajo se ha analizado la evolución de la velocidad del viento en cada uno de los ODEs observados. En primer lugar se ha hecho un análisis de las velocidades del viento en m/s registrada horas antes del descenso de ozono ( $v_1$ ), cuando la concentración de ozono alcanza el valor mínimo ( $v_2$ ) y al final del evento ( $v_3$ ). Esta última sería la responsable de dar origen a una ventilación y por consiguiente a la recuperación del ozono. Los resultados se muestran en la figura 6.9.

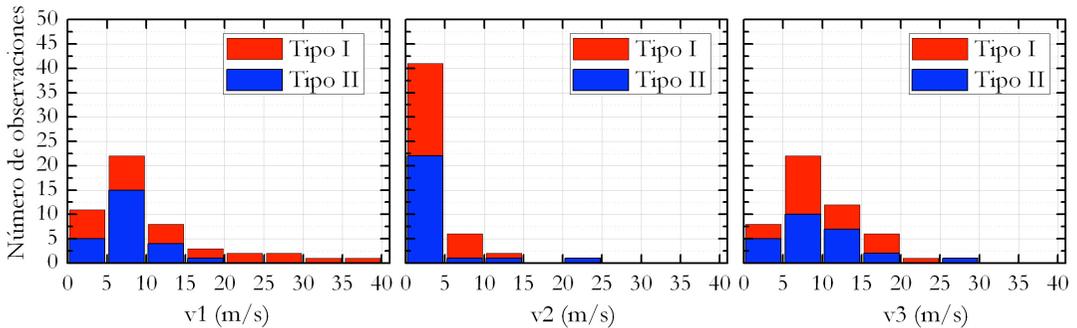


Figura 6.9. Histograma del número de ODEs registrados en función de la velocidad del viento previo al ODE (izquierda), durante el mínimo de ozono (centro) y en su recuperación (derecha). Se han contabilizado los casos distinguiendo los eventos Tipo I (rojo) y los Tipo II (azul).

Durante el inicio del ODE, en el 78% (39 ODEs) de los eventos registrados, la velocidad al inicio del evento ( $v_1$ ) es superior a 5 m/s. De estos, en 17 eventos las velocidades son superiores a los 10 m/s, indicando fuertes vientos. Incluso en 6 ocasiones se registra una velocidad superior a 20 m/s, todas ellas pertenecientes a un ODE Tipo I. La  $v_1$ , que normalmente coincide con una dirección de viento S, no siempre es superior a 5 m/s. En el 22% (11 casos) de los eventos la  $v_1$  es igual o inferior a 5 m/s. Aunque es preciso un estudio detallado de otras condiciones presentes en la estación, se puede generalizar que cuando la velocidad inicial del viento es reducida puede atribuirse la destrucción de ozono a un mecanismo químico *in situ*, siempre y cuando haya tenido lugar en presencia de radiación solar. Se han registrado 6 eventos de este tipo, y siempre se han producido horas después de un evento previo.

En la segunda fase, durante el mínimo de ozono, la  $v_2$  es inferior a 5 m/s en el 82% de los ODES (41 eventos). De los 9 eventos con  $v_2$  superior a 5 m/s (todos ellos coincidentes con Dir1 del NE) 6 corresponden con eventos Tipo I. Es de destacar 3 eventos con  $v_2$  superior a 12 m/s, lo que indicaría posibilidad BS con la consiguiente destrucción química *in situ*, durante el evento. Este hecho ha podido ocurrir en dos ocasiones, ya que el tercero ha tenido lugar a primeros del mes de agosto, cuando todavía no hay luz en la estación, por lo tanto, la destrucción química en este caso está descartada.

En la tercera fase, cuando el ozono comienza a recuperarse, la  $v_3$  aumenta. El 84% de los casos (42 eventos) presentan velocidades superiores a los 5 m/s, lo que provocaría ventilación y mezcla con las capas superiores o bien transporte horizontal. Ambos mecanismos conducen a la recuperación del ozono. Existen 8 eventos en los que  $v_3$  es inferior a 5 m/s. Estos casos indican que no siempre el aumento de la velocidad del viento que da lugar a mezcla vertical sea la responsable de restablecer la concentración de ozono.

Todos estos resultados demuestran que el comportamiento más común observado es el siguiente: horas antes al evento, la dirección del viento es procedente del S y la velocidad es elevada. Posteriormente, la dirección del viento cambia al sector del MW, lo que viene normalmente asociado a una reducción de la velocidad del viento. Esta situación de capa límite estable permite que el ozono no se mezcle y se mantenga a ese nivel durante varias horas. Si además se produce destrucción química *in situ*, estas bajas velocidades del viento incrementan la eficiencia de la destrucción de ozono por bromo. La duración del ODE dependerá del momento en el que se produzca un aumento de la velocidad del viento, generando difusión y mezcla con las capas superiores. Finalmente, el ozono se recupera alcanzando sus valores de fondo local. Este comportamiento descrito se observa en 29 ocasiones (58%). Un resumen de otras posibles situaciones menos probables se muestra en la tabla 6.3.

	$v_1$	$v_2$	$v_3$	nº eventos	Tipo I	Tipo II
<b>Caso 1</b>	>5	≤5	>5	29	14	15
<b>Caso 2</b>	>5	≤5	≤5	5	1	4
<b>Caso 3</b>	>5	>5	>5	5	4	1
<b>Caso 4</b>	≤5	≤5	>5	6	3	3
<b>Caso 5</b>	≤5	≤5	≤5	1	1	0
<b>Caso 6</b>	≤5	>5	≤5	2	1	1
<b>Caso 7</b>	≤5	>5	>5	2	2	1

Tabla 6.3. Posibles situaciones de velocidad del viento durante el desarrollo del evento que tienen lugar y el tipo de ODE que se desarrolla.

### 6.4.3 Temperatura

La influencia de la temperatura en la generación de un ODE es un tema no aclarado hasta la fecha, existiendo cierta controversia en la bibliografía. Muchos autores han realizado estudios en los que se analiza la dependencia de los ODEs con la temperatura con el objetivo de dar respuesta a dos preguntas. En primer lugar, si existe un valor umbral de temperatura a partir del cual se produce un ODE. En segundo lugar, se trata de analizar si existe algún tipo de correlación entre la temperatura y el descenso/ascenso en la concentración de ozono durante los ODEs.

Tarasick y Bottenheim [2002], en su estudio de ODEs con sondeos de ozono en estaciones costeras polares, observan que estos eventos parecen estar asociados a temperaturas inferiores a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este valor umbral lo relacionan con la temperatura necesaria para modificar las propiedades químicas de las superficies reactivas para la activación de la producción de halógenos. En trabajos posteriores se encuentran otros valores umbrales definidos, como en Seebrook et al. [2011], donde observan ODEs más intensos a bajas temperaturas encontrando un valor umbral de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Sin embargo, otros estudios revelan que no existe tal valor umbral, como en Bottenheim et al. [2009], Koo et al. [2012] y Halfacre et al. [2013]. Estos trabajos reportan ODEs a temperaturas muy superiores a cualquiera de los límites establecidos ( $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente). Sin embargo, cuando un ODE es motivado por un mecanismo de transporte, la temperatura observada durante la detección del ODE no tendría relevancia. Estos autores demuestran que en los ODEs producidos por mecanismos químicos *in situ*, donde ha tenido lugar la explosión de BrO, las temperaturas son superiores a los límites establecidos.

Por otro lado, existen estudios que indican una correlación positiva entre el ozono y la temperatura, siendo la disminución de ozono más intensa en condiciones de baja temperatura [Zeng et al., 2003; Pöhler et al., 2010]. Esta correlación obedece a dos hechos. El primero es la formación de una capa límite estable, condición necesaria para reducir el intercambio de la masa de aire pobre en ozono con la capa rica en ozono por encima de la capa de mezcla. El segundo se debe al incremento de la eficiencia de la destrucción de ozono por bromo en el caso de ODEs químicos *in situ*. Jacobi et al. [2010] en el Ártico encuentran una correlación positiva entre el ozono y la temperatura durante los ODEs y concluyen que la correlación con la temperatura podría ser

consecuencia del cambio de presión relacionado por las variaciones de las condiciones sinópticas.

Con el objetivo de conocer mejor la influencia de la temperatura en el desarrollo de los ODEs, se ha realizado un estudio sobre esta relación con los ODEs detectados en Belgrano. Para ello se ha calculado la temperatura registrada en la estación al inicio del ODE (T1) y cuando la concentración de ozono alcanza el valor mínimo (T2). Los histogramas de ambos parámetros se muestran en el panel superior de la figura 6.10. En cada gráfica se presenta (línea negra) el número de días en los cuales se ha registrado esta temperatura en la estación durante el periodo de medidas. Adicionalmente, se ha analizado la diferencia entre ambas temperaturas (T1-T2) en cada evento, gráfica inferior.

Los histogramas muestran que al inicio del ODE el rango de temperaturas oscila entre 0 y -30 °C, y en el momento del mínimo de ozono, el rango de temperaturas desciende y se encuentra entre -6 y -36 °C. Estos rangos tan amplios se deben a la evolución estacional de la temperatura entre los meses de agosto a noviembre, ya que pueden encontrarse temperaturas entre -39 y 0 °C como se observa en la curva negra. Es de destacar que a temperaturas superiores a -11 °C solo se observan ODEs Tipo II, y todos ellos detectados a finales de octubre y en noviembre.

Si se compara la temperatura al inicio y durante cada evento (panel inferior de la figura 6.10) se detecta en un 92% de los casos (46 eventos) un descenso de la temperatura cuando se alcanza el mínimo de ozono, siendo en 4 casos este descenso inferior a 1 °C. El valor medio de este descenso es de  $5.5 \pm 3.7$  °C. En 4 eventos no se observa descenso y la temperatura aumenta en un promedio de  $2.2 \pm 0.5$  °C.

En resumen, en la mayoría de los eventos se produce un descenso de la temperatura cuando se alcanza el valor mínimo de ozono. Este hecho podría estar relacionado con la procedencia y el recorrido de la masa de aire que llega a la estación durante el desarrollo del evento, y el estudio de las mismas se aborda en el siguiente apartado.

Estos resultados obtenidos para la base de Belgrano evidencian que no hay un umbral de temperatura a partir del cual se producen los ODEs. Basándonos en el umbral de -20 °C establecido por Bottenheim, en el 50% de los eventos la temperatura alcanzada durante el mínimo supera este valor. Por otro lado, aunque en la mayoría de los casos se registra un descenso en la temperatura, no es un comportamiento general.

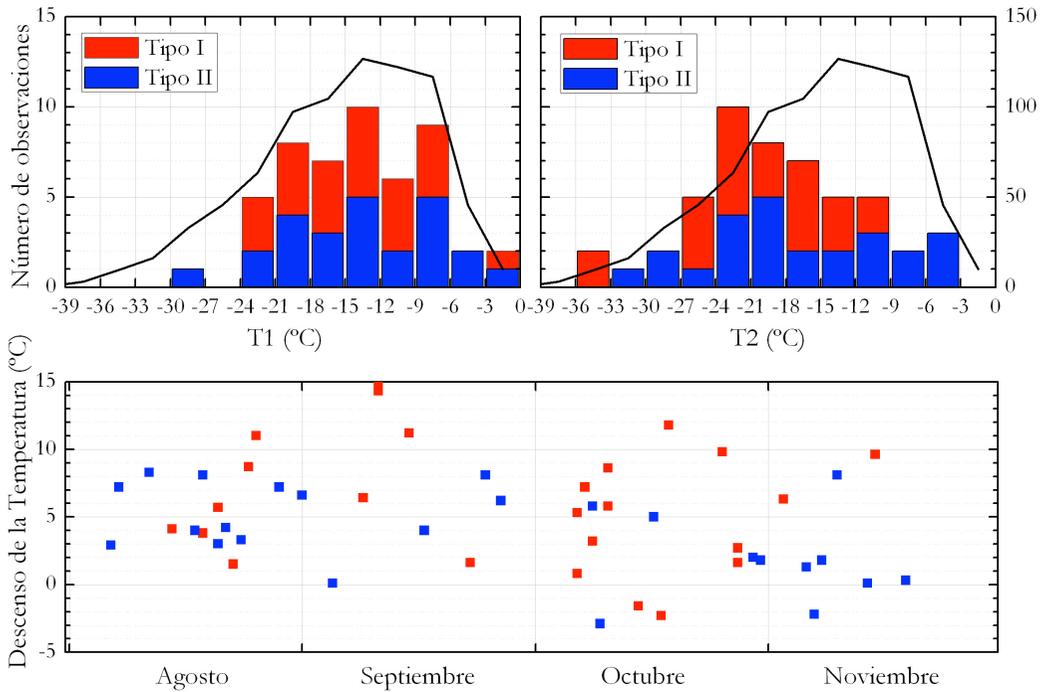


Figura 6.10. Panel superior: histogramas del número de ODEs observados en función de la temperatura de la estación al inicio del evento ( $T_1$ ) y durante el mínimo de ozono registrado ( $T_2$ ). En rojo se muestran en número de eventos Tipo I y en azul los Tipo II. Eje 'y' derecho: representa el número de días (curva negra), contabilizados en el periodo de medidas que han registrado esta temperatura. Panel inferior: diferencia en la temperatura ( $T_1 - T_2$ ) para cada uno de los eventos observados en la estación de Belgrano. Se mantienen los colores para diferenciar los tipos de ODEs.

La siguiente pregunta que se plantea es si existe una correlación entre la temperatura y la concentración de ozono durante el desarrollo de cada uno de los eventos. Se ha calculado el coeficiente de correlación de Pearson y para ello se han empleado los datos medios horarios de cada una de las variables en cada evento. Los datos de temperatura se han obtenidos a partir del 2009 de la estación meteorológica instalada ese mismo año. La temperatura durante los años 2007 y 2008 se ha obtenido de las planillas meteorológicas elaboradas por los operadores de la estación, con 8 y 5 registros diarios en 2007 y 2008 respectivamente (véase apartado 3.2.2.). En estos dos

años, para disponer de datos medios horarios se ha realizado una interpolación lineal, comprobando que los resultados obtenidos se ajustan bien a los valores esperados.

En la figura 6.11 se muestran los coeficientes de correlación obtenidos para cada uno de los eventos. Con círculos se señalan aquellos casos en los cuales la correlación es estadísticamente significativa al 95% de confianza y con estrellas, aquellos en los que no existe una correlación estadísticamente significativa. En rojo y en azul se muestran los ODEs Tipo I y Tipo II respectivamente.

Los resultados indican que en un 88% de los ODES (44 casos) existe una correlación positiva estadísticamente significativa entre ambas variables. El coeficiente de correlación para cada evento aumenta si aplicamos un desfase a la temperatura, encontrando que el valor medio de los coeficientes de correlación calculado para todos los ODEs es máximo para un desfase de dos horas entre el ozono y la temperatura. Para este desfase aplicado, los coeficientes de correlación oscilan entre 0.94 y 0.23 con un valor medio de todos los eventos de 0.65. Estos valores de correlación obtenidos son similares a los publicados para otras estaciones polares [Koo et al., 2012; Jacobi et al., 2010]. No se observa una dependencia de la intensidad del ODE con la correlación observada. Un resumen de los resultados encontrados se muestra en la tabla 6.4. En la tabla IV.1 del anexo IV se pueden encontrar los coeficientes de correlación calculados para cada uno de los eventos estudiados.

Correlaciones	Coef. Corr. Pearson	nº eventos
[O3]/T (+2h)	0.65 [0.23; 0.94]	44
[O3]/P ( $\pm 4$ h)	0.43 [0.15; 0.62]	22
[O3]/NHW ( $\pm 4$ h)	-0.56 [-0.12; -0.89]	44
T/NHW ( $\pm 4$ h)	-0.51 [-0.17; -0.86]	38

Tabla 6.4. Coeficientes de correlación de Pearson obtenidos entre las distintas variables: valor medio obtenido para todos los eventos estudiados y rangos en el que varían. El tercer campo indica el número de ODEs encontrados con una correlación estadísticamente significativa.

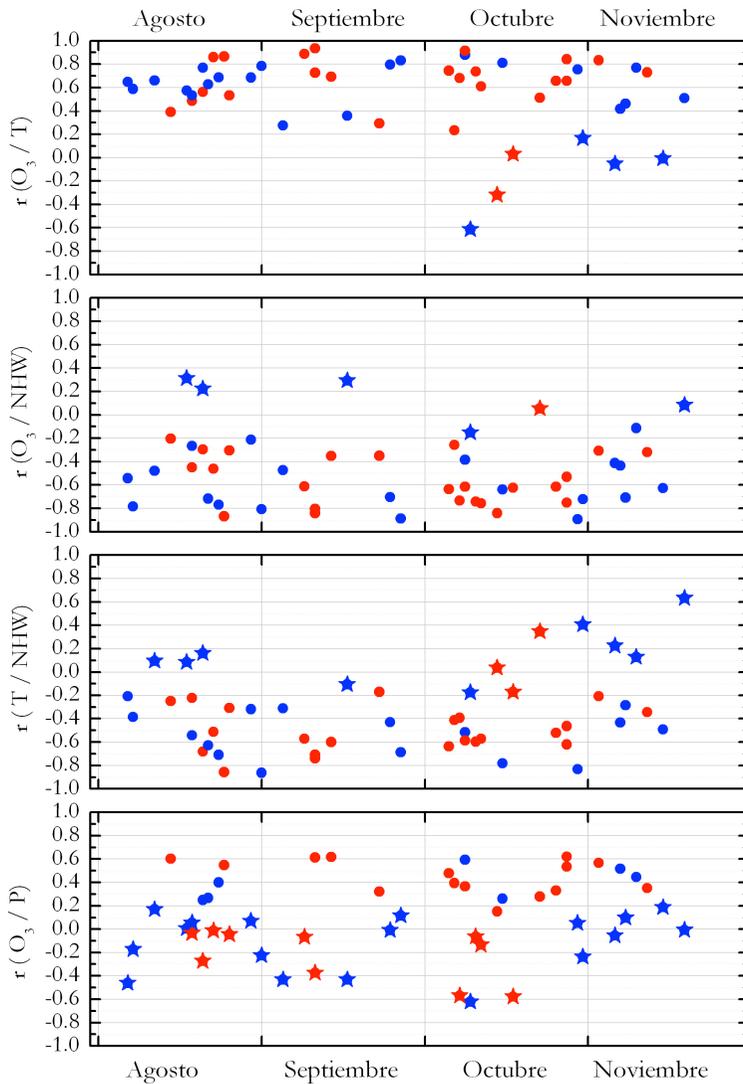


Figura 6.11. De arriba a abajo:  $r$  calculados para la concentración de ozono y la temperatura; ozono y NHW, temperatura y NHW, y ozono y presión en superficie en la estación. Los círculos representan aquellos ODEs en los que se ha encontrado una correlación estadísticamente significativa a un nivel de confianza del 95% y las estrellas el caso contrario. En rojo se identifican los ODEs Tipo I y el azul los Tipo II.

#### 6.4.4 Índice NHW

Del estudio de las trayectorias de las masas de aire que alcanzan la estación en el momento del mínimo de ozono (sección 6.3.1) se ha obtenido que, con la excepción de 4 eventos, todas aquellas trayectorias que dan lugar a un ODE cumplen que durante algunas horas de su recorrido han estado en algún momento sobre la superficie helada marina del MW. En las 4 ocasiones en los que no se cumple, la masa de aire procede del MW a una altura superior a 200 m o el recorrido no ha sido sobre la superficie helada del MW sino originada en el SO, también con la superficie helada.

En esta sección se trata de estudiar si durante los ODEs existe una correlación entre la variación del ozono y el índice NHW. Es decir, si el descenso en la concentración de ozono durante el ODE está relacionado con el número de horas en las que la masa de aire ha recorrido a baja altura el MW. Con este objetivo, se ha calculado el número de horas en las que la trayectoria ha viajado a baja altura (altura inferior a 200 m) sobre la superficie helada del MW para cada hora durante el tiempo de duración del ODE.

Como ya se ha comentado anteriormente, en ocasiones se ha observado que el cambio en la dirección de la trayectoria puede estar desfasado con respecto al inicio del descenso del ozono. Es decir, el ozono comienza a descender horas antes del cambio en el recorrido de la trayectoria. Las posibles razones de este desfase han sido expuestas en la sección 6.3.3.1. En concreto, se ha calculado el valor medio para todos los eventos y se obtiene un desfase medio de  $3.67 \pm 3.98$  h. Debido a este desfase en el cálculo de los coeficientes de correlación entre el ozono y NHW se ha optado por permitir un desplazamiento libre entre ambas variables ajustando el límite a 4 h. Es decir, en cada caso se han desplazado las dos series hasta 4 h y se ha elegido el mejor resultado encontrado. Se obtiene que el índice de correlación así calculado aumenta considerablemente.

Los resultados de la correlación muestran un coeficiente de correlación negativo estadísticamente significativo al 95% de nivel de confianza en el 88% (44 eventos) de los ODEs registrados. El valor medio del coeficiente de correlación es de -0.56, y su rango varía entre -0.1 y -0.9. Los coeficientes de correlación encontrados se muestran en la tabla 6.4, y en la tabla IV.1 del anexo IV los resultados para cada uno de los eventos por separado. Aunque algunos eventos muestran una alta correlación con el

índice NHW, los coeficientes de correlación encontrados son bajos gran parte de los episodios.

Finalmente, se querido analizar si existe una relación entre la temperatura registrada en la estación y el índice NHW durante los eventos con el objeto de ver si el descenso en la temperatura pudiera estar correlacionado con el aumento de NHW. Para ello, se han calculado los coeficientes de correlación entre ambas variables y en un porcentaje del 76% (38 eventos) se encuentra una correlación negativa estadísticamente significativa al nivel de confianza del 95%. El valor medio encontrado para todos los ODEs que muestran correlación es de -0.51, y los coeficientes de correlación oscilan entre -0.17 y -0.86. Al igual que se obtuvo con el ozono, aunque algunos episodios obtienen un coeficiente de correlación alto, estos son bajos en la mayoría de los casos. La tabla IV.1 del Anexo IV muestra los resultados para cada uno de los eventos por separado.

Un coeficiente de correlación alto podría deberse al hecho de que la masa de aire que llega a la estación pobre en ozono y baja en temperatura, ha recorrido a baja altura la superficie helada del MW. La capa límite sobre la superficie marina helada es normalmente estable y está asociada a una baja temperatura. La masa de aire cuando recorre a baja altura la superficie de mar helado en situación de estabilidad atmosférica, se enfría durante su recorrido por conducción. Esta masa de aire llega a la estación y se registra menor concentración de ozono y menor temperatura. Sin embargo, la formación del ODE se ha visto que está relacionada con una velocidad del viento baja, y esta está asociada a una capa límite estable y fría. Durante el ODE, el ozono desciende, y la temperatura también lo hace, coincidiendo con el aumento del número de horas en las que la masa de aire ha pasado por la capa límite sobre el MW. El descenso de la temperatura observado durante el ODE es probablemente debido a una combinación de ambos procesos.

#### **6.4.5 Presión a nivel de mar**

Jacobi et al., [2010] en un estudio de medidas de ozono superficial realizadas en el Océano Ártico, obtienen como conclusión que el estado normal de la capa límite del Ártico en primavera contiene bajos niveles de ozono (en el año 2006 el 66% de las medidas fueron inferiores a 5 ppbv). Las disminuciones observadas en el ozono están correlacionadas en un alto porcentaje de veces con aumentos de la presión superficial y

los aumentos de ozono con disminuciones de la misma. De acuerdo con este estudio, las transiciones entre baja y alta concentración de ozono en el Océano Ártico están relacionadas con la entrada de sistemas de bajas presiones en la región procedentes de latitudes más bajas. Estos sistemas de bajas presiones inducen cambios en el transporte de masas de aire, que llevan a un aumento en la concentración de ozono, así como a cambios en otras variables meteorológicas como la presión, la humedad y la temperatura.

La distribución de masas de tierra y agua en la Antártida es diferente que en el Ártico y este hecho explica muchas de las diferencias encontradas entre ambos polos. La Antártida está constituida por una gran meseta con un sistema casi permanente de altas presiones en su interior que evita que los sistemas de bajas presiones generados a más altas latitudes penetren en el continente. Estos sistemas de bajas presiones forman la llamada Baja Circumpolar Antártida y giran hacia el Este en un cinturón paralelo a la costa entre los  $-60^\circ$  y  $-70^\circ$  de latitud, mostrando su máxima intensidad durante los equinoccios (véase sección 2.1.2). En esta región se pueden formar Bajas Polares, que son sistemas de pequeña escala (menos de 1000 km) con una duración inferior a 24 h y con vientos fuertes que pueden superar una velocidad de 24 m/s. También pueden generarse grandes depresiones a escala sinóptica, con un diámetro de 2000 a 3000 km. Estos últimos pueden tener una vida de varios días, y considerables cambios durante su evolución.

La superficie helada del MW está de manera permanente cubierta de nieve y esta nieve depositada sobre el hielo marino contiene la suficiente cantidad de sal como para que allí tenga lugar la activación de halógenos, como ya se he mencionado en secciones anteriores. Esta zona está situada en la latitud de la Baja Circumpolar que rodea el continente. Las depresiones polares que se generan proporcionan las condiciones óptimas para que existan vientos con velocidades elevadas y por tanto para la generación de BS a nivel de superficie, aumentando el área superficial en la que se produce la activación de halógenos. Además, los sistemas de bajas presiones están por definición asociados a convergencia de aire en los niveles bajos, ascenso, y divergencia en los niveles altos. Por lo tanto, podrían elevar este aire con nieve salina a una altitud considerable, pudiendo alcanzar niveles altos en la troposfera. El aire divergente en altura produce un aumento en el área con concentraciones altas de bromo activo y poco ozono en niveles altos. En este caso, el bromo podría generarse a gran altura,

produciendo destrucción de ozono por encima de la capa límite [Jones et al., 2009 y 2010].

Existen estudios que muestran una relación entre la formación de sistemas de bajas presiones y aumentos en las columnas verticales de BrO registrados por los satélites [Stautz et al., 2013; Blechschmidt et al., 2015]. Recientemente, Spolaor et al. [2014] han encontrado una variación estacional de los halógenos en la Antártida, alcanzando su máximo en primavera.

Dada la relación observada por otros autores entre los sistemas de bajas presiones y las concentraciones de BrO y ozono, en este trabajo se ha realizado un estudio sobre la influencia de la presión en la estación y la concentración de ozono durante los ODEs. Se han calculado las correlaciones lineales entre ambas variables. Los resultados del estudio muestran que se encuentra una correlación positiva, estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95% en tan solo el 44% de los ODEs observados. En estos casos la correlación observada es moderada o baja. El coeficiente de correlación medio para todos los ODEs es de 0.43 con valores comprendidos entre 0.15 y 0.62 (véase figura 6.11). En la estación de Belgrano se observa por tanto en algunos eventos un comportamiento contrario al observado en el Ártico por Jacobi et al [2010]. La correlación positiva implica que, en estos casos, una disminución en la presión lleva a una disminución en el ozono, y un aumento en la presión a un aumento en el ozono.

Los resultados obtenidos de la correlación son a nivel local, es decir, se ha analizado la correlación entre la presión y el ozono en un punto, en concreto en la estación de estudio. A continuación se va a extender el dominio espacial de estudio, en particular, el estudio se centra ahora en la región del MW y SO y consiste en analizar la influencia de los sistemas de baja presión a escala sinóptica que se forman en esta zona durante el desarrollo de los ODEs. Para ello se han utilizado los MSLP del ECMWF.

En primer lugar se ha realizado un análisis de conglomerados con los mapas MSLP para el periodo total de análisis, esto es, de agosto a noviembre para los años 2007 - 2014. Es objeto es determinar las situaciones sinópticas más comunes observadas durante estos cuatro meses. Los mapas de comportamiento obtenidos se muestran en la figura 6.12. Centrándonos en la región de interés, del análisis se obtiene que el 25% del tiempo se observa una baja poco intensa en la región del MW (patrón 3) y el 18% la baja se encuentra en la región del SO (patrón 1). El 57% restante de tiempo no se observa una baja sobre la región (patrón 2 y 4).

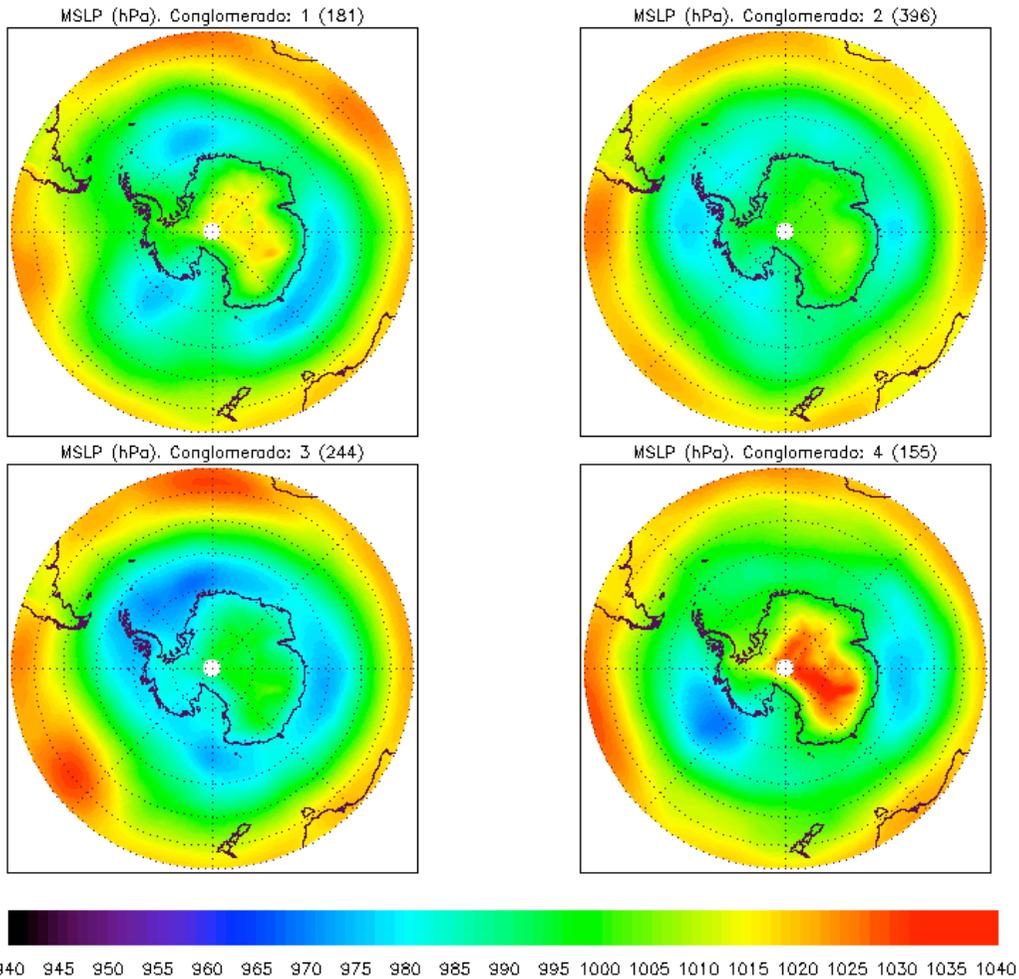


Figura 6.12. Mapas de las cuatro posibles situaciones sinópticas que se obtienen para el periodo total de análisis a través de un análisis de conglomerados de los campos de MSLP.

El siguiente paso consiste en analizar la situación sinóptica para los días de eventos y confirmar si existe una situación determinada que de paso a estos episodios de disminución de ozono. Es interesante analizar si la trayectoria de la masa de aire que ha dado lugar a un ODE en su recorrido atraviesa un sistema de baja presión. Es por esto por lo que para cada ODE, se ha analizado la trayectoria del día y hora en que se registra el valor mínimo de ozono y se ha comprobado si en los cuatro días previos existe una baja de presión sobre una región de interés que modula la trayectoria. Se han seleccionado los campos de MSLP para estos días y para ellos se ha realizado el análisis.

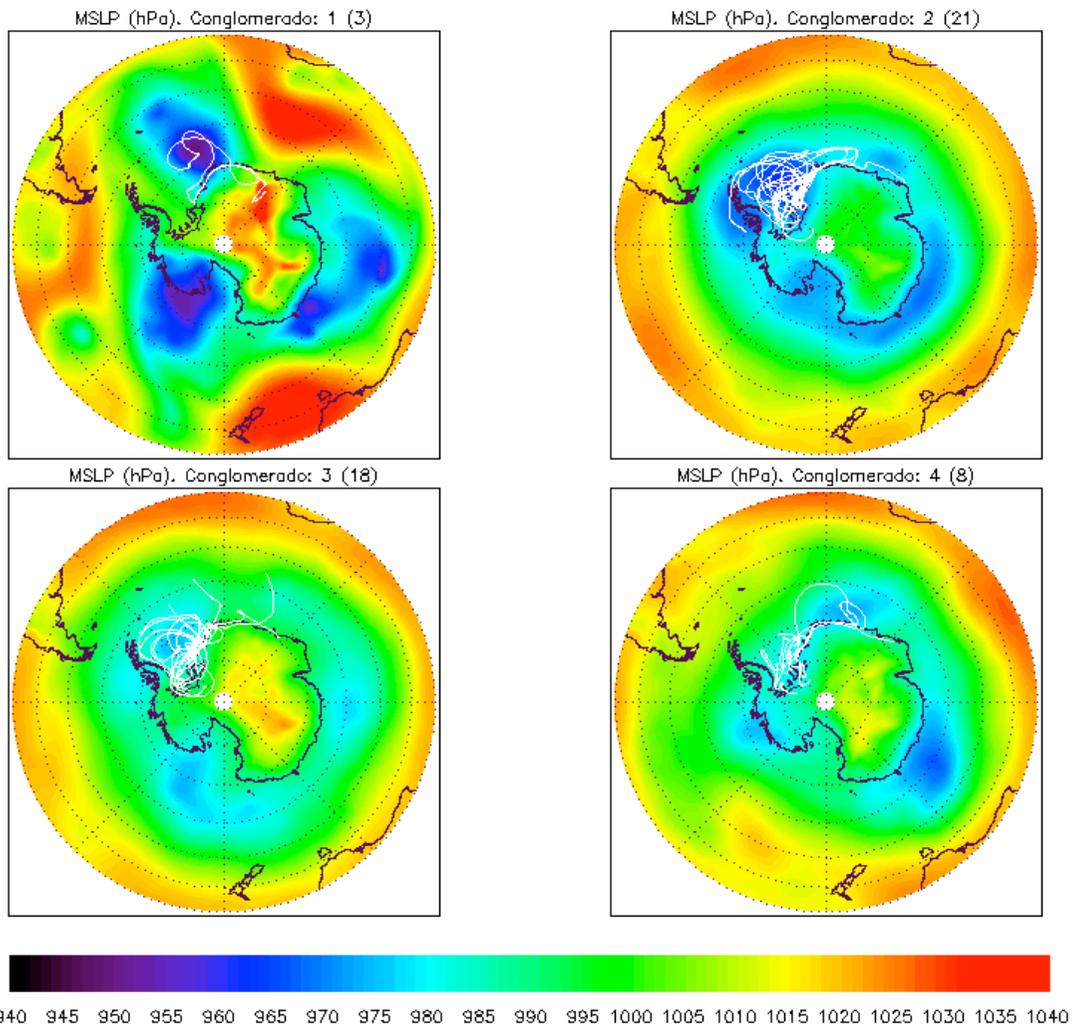


Figura 6.13. Mapas de las cuatro posibles situaciones sinópticas que dan lugar a los ODEs obtenidos a través de un análisis de conglomerados de los campos de MSLP.

En la figura 6.13 se muestran los cuatro patrones sinópticos obtenidos y se han superpuesto las retro trayectorias de las masas de aire que dieron lugar al mínimo de ozono. Los patrones 1, 2 y 3 tienen en común la presencia de un centro de bajas presiones en la región del MW. En todos los casos las masas de aire antes de llegar a la estación han pasado por el centro de bajas presiones. El patrón 1 de comportamiento, muestra una baja muy intensa situada próxima a la costa y al este del MW (SO). Los

ODEs correspondientes a este patrón son los observados durante los días 21, 23 y 24 de agosto de 2014. En el patrón 4 de comportamiento no se observa un sistema de baja de presión sobre el MW. Al observar el recorrido de las trayectoria puede verse sin embargo que en dos ocasiones la trayectoria está modulada por una baja situada en el SO.

Tomando como referencia la situación sinóptica de la región durante el periodo total analizado, se obtiene que la situación que más favorece a la formación de un ODE es la presencia de una región de baja presión en la superficie marina helada. Los resultados obtenidos demuestran que en el 88% de los ODEs observados, la masa de aire en su recorrido durante los 4 días previos a la llegada a la estación ha pasado, en algún momento, por una región de baja presión, en el MW o SO. Como se ha comentado anteriormente, este sistema favorece la liberación de compuestos halogenados que pueden dar lugar a la destrucción de ozono.

Este alto porcentaje de ODEs relacionados con la presencia de un sistema de baja presión ha motivado el estudio detallado de estos sistemas. Se ha analizado la intensidad de estas bajas y su posible relación con la intensidad de los ODEs. Para ello se ha buscado un criterio para seleccionar las masas de aire que llegan a la estación en el momento del mínimo que han sido afectadas por una baja en la región. Se ha obtenido el valor medio de los mínimos de MSLP en la región del MW durante el periodo total de análisis y se ha obtenido  $966.8 \pm 11.6$  hPa. Por lo tanto, aquellas masas de aire en cuyo recorrido el valor de MSLP durante la trayectoria sea menor que 978.4 hPa (media +  $1 \sigma$ ) se consideran que han pasado por un sistema de baja presión.

El histograma de la figura 6.14 representa la MSLP mínima durante el recorrido de la retrotrayectoria para los ODEs encontrados. En un 84% (42 ODEs), la trayectoria pasa por una zona en la que la MSLP de ese día es inferior a 978 hPa. Se ha encontrado una correlación negativa baja ( $r=-0.29$ ) con la intensidad del ODE. Además, este resultado es similar al obtenido a partir del análisis de conglomerados. El resto de los casos, es decir, aquellos en los que la masa de aire no pasa por una zona de baja presión son 8. En su mayoría se trata de trayectorias cortas, próximas a la estación y de muy baja altura durante todo su recorrido dando lugar generalmente a eventos leves o Tipo II.

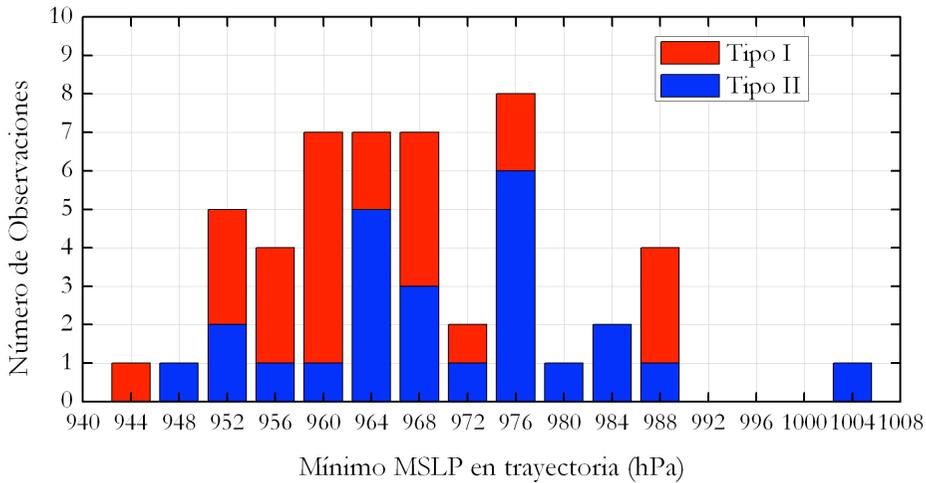


Figura 6.14. Histograma de los MSLP mínimos encontrados durante el recorrido de las masas de aire para los ODEs. En rojo se muestran los ODEs Tipo I y en azul los ODEs Tipo II.

Posteriormente se analiza la altura de las trayectorias que, durante los mínimos de ozono de los ODEs, llegan a la estación. El análisis sobre la altura de la trayectoria de la masa de aire cuando ha pasado sobre una región con presión inferior al umbral establecido muestra que, en su mayoría, la altura de la trayectoria es inferior a 200 m. Solamente en 4 casos, su altura por el paso de la baja es superior a 200 m y varían entre 557 y 1500 m. Para estos días se ha comprobado utilizando los campos de velocidades a 10 m del ECMWF, que la velocidad del viento es superior a 12 m/s durante el paso de las masas de aire por la zona, lo que indicaría que estos ODEs han podido ser generados a gran altura debido a la dispersión de sustancias halogenadas a esos niveles.

En resumen, la situación más frecuente (84%; 42 episodios) observada en los eventos registrados en la estación de Belgrano se caracteriza por la existencia de un sistema de baja presión que ha influido en los recorridos de las trayectorias de las masas de aire que llega a la estación en el momento en el que la concentración de ozono alcanza su valor mínimo. En estos casos, la masa de aire sobrepasa la superficie helada, dentro de la capa límite, a una altura inferior a 200 m. Existen algunos casos (4 episodios) en el que la masa de aire ha circulado a una altura superior durante su recorrido, y este ha sido igualmente modulado por el sistema de baja presión. La masa

de aire ha llevado a la estación aire con baja concentración de ozono procedente de esa altura. En los 8 episodios en los que no existe un sistema de baja presión sobre el MW, en su mayoría son trayectorias muy bajas durante todo su recorrido y cortas, cercanas a la estación, y en estos casos la intensidad del ODE es normalmente leve. En estas condiciones, con el aire recirculando en presencia de BrO la destrucción de ozono debe haberse producido en los alrededores de la estación.

#### **6.4.6 BrO sobre el mar de Weddell y en la estación**

La destrucción de ozono está relacionada con la química de los halógenos, en particular con el bromo y las explosiones de BrO. En el capítulo 1 se explicó con detalle la secuencia de reacciones químicas denominada BE, donde se produce una liberación catalítica de especies reactivas de bromo (Br y BrO) con el consumo de ozono en el proceso. El radical halógeno Br reacciona con el ozono formando BrO. Las explosiones de bromo proporcionan la suficiente concentración de bromo en fase gaseosa en la capa límite antártica como para la producción de los ODEs observados.

En este apartado se va a estudiar la concentración BrO sobre la región de mar helado próximo a la estación y sobre la estación durante los mínimos de ozono registrados. Para abordar este estudio se han utilizado las imágenes de las VC de BrO obtenidas con los instrumentos de satélite SCIAMACHY y GOME-2 y las DSCD obtenidas con el instrumento de tierra NEVA II.

##### **6.4.6.1 BrO a partir de imágenes de los instrumentos orbitales**

En este trabajo se pretende analizar, de manera cualitativa, la concentración de BrO observada en los mapas proporcionados por los instrumentos orbitales SCIAMACHY y GOME-2 durante el recorrido de las masas de aire que llegan a la estación cuando la concentración de ozono alcanza su mínimo, así como la existencia de BrO sobre la propia estación en ese día. Se dispone de mapas de BrO en 35 eventos observados.

Las observaciones de satélite muestran regularmente durante la primavera antártica grandes extensiones con VC elevadas de BrO [Simpson et al., 2007] sobre la superficie helada del MW. Aunque los aumentos observados en la VC de BrO podrían deberse a una contribución estratosférica, se ha demostrado que una componente importante es de origen troposférico [Theys et al., 2011].

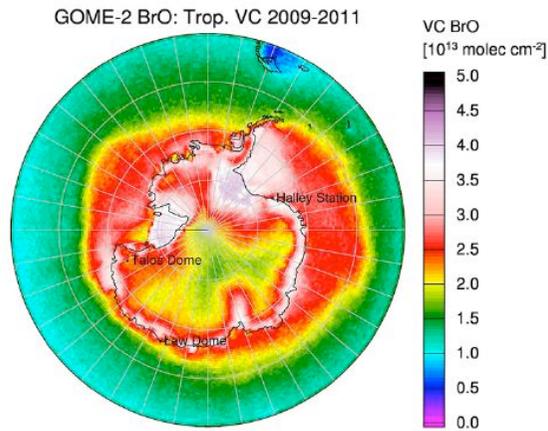


Figura 6.15. Valores medios anuales de la columna vertical troposférica de BrO (GOME-2) para el periodo 2009 a 2011. Imagen extraída de Spolaor et al., [2014].

La figura 6.15 ha sido extraída de Spolaor et al., [2014] y muestra el valor medio de la VC troposférica BrO sobre la región antártica obtenida partir las observaciones del instrumento GOME-2 en el periodo de años comprendido entre los años 2009 y 2011. En este trabajo, los autores extraen las VC troposféricas a partir de las VC totales de BrO y calculan la contribución estratosférica a partir de la climatología de Theys et al., [2009]. A partir de esta imagen puede estimarse un valor medio anual de la VC troposférica de BrO en el cinturón costero de la Antártida y en la región del MW en aproximadamente  $3.5 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup>.

Se han observado las imágenes de satélite y las retrotrayectorias de la masas de aire que llegan a la estación en el momento en el que el ozono alcanza su valor mínimo en los ODEs y se obtiene que, en todos los eventos detectados en la estación con datos de BrO disponibles en la zona, la masa de aire ha atravesado en algún momento durante los cuatro días antes una región con un valor de la VC total de BrO siempre superior a  $8 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup>.

Como se ha comentado anteriormente la concentración de BrO que nos interesa conocer es la componente troposférica. Para estimar el contenido troposférico de BrO en los eventos estudiados, se ha eliminado de la VC total la contribución estratosférica. Se ha estimado la componente estratosférica en este periodo de tiempo y en esta región

de la Antártida a partir de la climatología de Theys et al. [2009] con valor medio entre  $2.5$  y  $4.0 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup>. Por tanto, si se elimina esta contribución estratosférica a la VC total que se ha encontrado durante los ODEs (siempre superior a  $8 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup>) se obtiene una columna troposférica de BrO siempre superior a  $4.0 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup>. Es decir, para todos los eventos estudiados la VC troposférica estimada es superior a la media anual calculada en Spolaor et al., [2014].

De los 35 eventos en los cuales se dispone de mapas de BrO, en 17 ODEs existe un sistema de baja presión intenso en la zona del MW o en el SO que modula el recorrido de la trayectoria. En todos estos casos los mapas de las VC totales de BrO muestran valores superiores a  $9.0 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup> en la región de la baja. Estos resultados confirman una vez más las recientes investigaciones que evidencian la relación entre las grandes explosiones de bromo con los sistemas de baja presión que se forman en la superficie de mar helado [Stautzebach et al., 2013; Spolaor et al., 2014].

En cuanto a los valores de las VC de BrO sobre la estación de Belgrano detectadas por los satélites, solo en 24 casos se observa una VC superior a  $8 \times 10^{13}$  molec/cm<sup>2</sup>. El hecho de que no se observen altas concentraciones sobre Belgrano demuestra que no es necesario que la destrucción de ozono se produzca *in situ*. Los valores bajos de ozono, como ya se ha demostrado en este trabajo, se pueden producir por transporte de masas de aire con bajo contenido en ozono que previamente ha sido destruido por procesos químicos en otra región con una alta concentración de halógenos activos.

La conclusión que se extrae de la observación de las imágenes proporcionadas por los instrumentos de satélite es que durante los ODEs registrados en la estación, el satélite muestra una concentración de BrO superior al valor medio anual, y, en las ocasiones en las que se observa una baja intensa sobre la región, la concentración de BrO aumenta considerablemente.

#### **6.4.6.2 BrO medido desde tierra**

Adicionalmente a los datos proporcionados por los satélites, se han empleado los datos de tierra obtenidos por el espectrógrafo MAXDOAS NEVA-II durante los años 2011, 2013 y 2014.

En la sección 3.2.4 se explica con detalle el significado de las DSCD en este tipo de observaciones, sin embargo, es necesario volver a señalar el significado de las DSCD. Durante los crepúsculos, las DSCD calculadas a partir de medidas cenitales nos

proporcionan una estimación de la componente estratosférica. En medidas fuera de los crepúsculos, las DSCD calculadas al cenit nos proporcionan una estimación de la columna total de BrO, y las DSCD OFFAXIS nos proporciona información acerca de la componente troposférica. A partir de las DSCD obtenidas a diferentes ángulos de elevación y con la aplicación de un modelo de transferencia radiativa, se obtienen las columnas estratosféricas, troposféricas, así como los perfiles verticales de BrO.

Por otro lado, la instrumentación MAXDOAS no proporciona información *in situ*, es decir, las coordenadas efectivas de la medida no coinciden con las coordenadas reales del instrumento, y la masa óptica en donde estamos registrando la información dependerá del camino óptico de rayo efectivo que recoge el instrumento. En las medidas OFFAXIS, el camino óptico depende del espesor óptico de la atmósfera en el momento de la medida, y el camino óptico disminuye con un aumento del espesor óptico. En una atmósfera limpia, esta distancia podría alcanzar los 60 km [Gómez et al., 2014]. En condiciones de nubes, aerosoles o BS, el camino óptico se reduce considerablemente. El instrumento en la estación de Belgrano está orientado hacia el NE, y es por tanto a unos kilómetros de distancia en esa dirección donde se encuentra la masa óptica que estamos midiendo.

A continuación se presenta una revisión de los episodios con valores altos de BrO obtenido con la serie de datos del instrumento NEVA II. La figura 6.16 muestra la evolución del ozono superficial y las DSCD en unidades de molec/cm<sup>2</sup> obtenidas para diferentes ángulos de elevación del apuntador del equipo NEVA II. En la figura se han mostrado las DSCD calculadas al cenit (IEA = 90°, en azul) y la medida OFFAXIS a un IEA = 2° (magenta). Puede observarse que los aumentos troposféricos durante las explosiones de BrO inducen un aumento en los valores cenitales, es decir, se incrementa la columna total observada. Se han señalado con franjas rosas las series de ODEs encontradas durante estos años y claramente puede observarse una anti-correlación entre el BrO y el ozono registrado en la estación.

En el año 2011 se observan un total de 6 eventos coincidentes con medidas de BrO desde tierra. La primera serie, consta de 4 ODEs Tipo I consecutivos, dos de ellos asociados a explosiones de BrO (días del año 253 y 270). En otros dos eventos se observa un leve aumento en las DSCD sobre su valor de fondo. La segunda serie de ODEs, días 290 y 300, también registra ligeros aumentos de BrO asociados a disminuciones en la concentración de ozono. El día 251 se observa una explosión de BrO que no lleva asociado un evento de disminución de ozono.

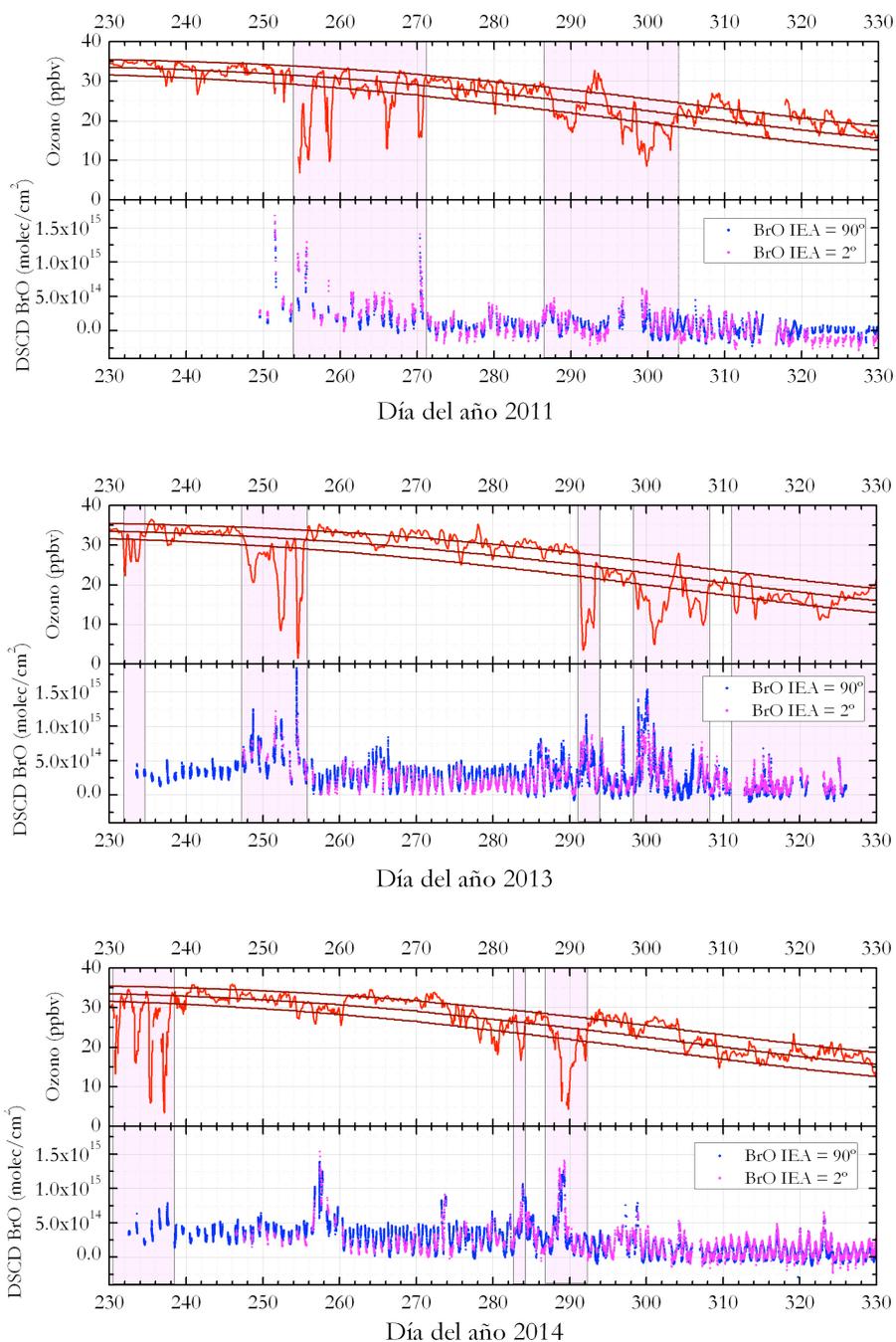


Figura 6.16. DSCD de BrO obtenidas con el NEVA II y ozono superficial. Años 2011, 2013 y 2014.

En el año 2013 se han registrado un total de 7 eventos coincidentes con medidas de BrO. Este año tuvieron lugar 6 explosiones de BrO, y solo una de ellas (día 297) no coincide con un ODE. Durante los eventos de los días 306 y 314, se observa un aumento en las DSCD con respecto a su valor de fondo aunque menos significativo. En estos dos casos la intensidad de los eventos de ozono es de Tipo II.

El año 2014 se detectan un total de 5 ODEs coincidentes con datos de BrO desde tierra. La primera serie, consiste en 4 ODEs consecutivos, dos de ellos Tipo I. Durante esta serie no se disponen datos OFFAXIS del NEVA II, aunque si puede apreciarse un leve aumento en la DSCD vertical de BrO. Los otros 2 ODEs detectados corresponden a los días 283 y 289 y coinciden con una explosión de BrO. Durante los días 256 y 258 se observa una elevada explosión de BrO. Posteriormente, el día 274 se registra otra más leve, ambas acompañadas de una leve reducción en la concentración de ozono.

En resumen, de los 15 ODEs en los que se dispone de información de BrO MAXDOAS desde tierra, en todos ellos se observan densidades de BrO superiores al valor de fondo. Se detectan 12 casos en los que el valor de BrO es superior a  $1.0 \times 10^{15}$  molec/cm<sup>2</sup>, llegando a superar en 4 ocasiones  $1.5 \times 10^{15}$  molec/cm<sup>2</sup>. Durante estas explosiones de bromo se identifican 8 eventos de destrucción de ozono.

Hay que destacar que en 4 ocasiones se observa un aumento considerable en las DSCD de BrO, sin embargo, en estos casos el medidor de ozono no detecta un ODE, únicamente un leve descenso en la concentración. Debido a la singularidad de estos casos, se han analizado en detalle las masas de aire que llegan a la estación durante la BE. Las trayectorias para estos casos son procedentes del MW. Estas masas de aire han llevado a la estación un aire rico en BrO, sin embargo, este aumento de BrO no viene acompañado de un descenso intenso en la concentración de ozono. Las posibles explicaciones de estos casos son varias. En primer lugar, el instrumento está midiendo una masa óptica que no se encuentra sobre la estación, que es donde se está registrando el ozono a nivel de superficie. Por otro lado, a partir de la observación de las DSCD no se puede deducir con exactitud a que altura se encuentra el BrO medido. Para ello se necesitaría la inversión de las DSCD y la obtención de los perfiles verticales. Es posible que el BrO detectado por el MAXDOAS se encuentre en un nivel superior de la troposfera y no en superficie, por lo que la disminución de ozono no se detecta en superficie.

## Capítulo 7

### Estructura Vertical de los ODEs



## **7.1 IDENTIFICACIÓN DE ODES A TRAVÉS DE LOS SONDEOS DE OZONO**

Se dispone de una base de datos desde 1999 a 2014 consistente en 575 ozonosondeos, de los cuales, en época de eventos de destrucción de ozono en superficie (agosto-noviembre) los sondeos realizados son 312. En particular, 155 sondeos se realizaron en el periodo en el cual se dispone de medidas de ozono superficial, es decir, entre los años 2007 y 2014.

Los datos de ozonosondeos van a ser empleados en esta parte del trabajo para realizar un estudio sobre la distribución vertical de ozono en los días de ODES.

El primer objetivo de este trabajo consiste en identificar los ozonosondeos coincidentes con episodios de disminución de ozono en la estación. Para ello se van a analizar los perfiles de ozono del periodo 2007 - 2014 coincidentes con los ODES registrados en la estación con el fin de establecer un criterio de identificación de ODES a partir de los sondeos de ozono. Una vez establecido, se identificarán aquellos episodios de disminución de ozono durante los años en los que no se realizaban medidas de ozono superficial pero sí de sondeos, esto es, durante el periodo desde 1999 hasta 2006.

El segundo objetivo de este capítulo es el análisis de la estructura vertical de los ODES en aquellos sondeos coincidentes con episodios de destrucción de ozono en superficie y de los factores que influyen en la distribución vertical de ozono.

Por último se cuantificará la destrucción de ozono producida en cada uno de los eventos a partir de los datos de los ozonosondeos.

### **7.1.1 Corrección del valor en superficie en la serie de ozonosondeos**

Uno de los objetivos de la instalación de un medidor de ozono superficial en la estación fue la validación de las ozonosondas antes de ser lanzadas (véase apartado 3.2) y desde entonces se comparan los datos de ozono de ambos equipos en superficie. De la comparación se detectó que en las primeras decenas de metros desde la superficie se estaban registrando valores incorrectos en los ozonosondeos, precisamente en una de las regiones de interés es este estudio. El error de procedimiento cometido ha sido

expuesto en detalle en el apartado 3.2.1.5. En 2007, con la instalación del monitor de ozono, y después de detectar este problema, se ha mejorado el procedimiento utilizado en los lanzamientos, y con la salvedad de algunos sondeos, estos primeros metros si son aprovechables.

Durante el periodo 1999 a 2006, se observa que la mayoría de los sondeos realizados durante los años 2001, 2002, 2004, y algunos sondeos durante el resto de los años, detectan el error anteriormente mencionado. En el año 2012, algunos sondeos han detectado este problema, sin embargo, el valor en superficie se ha podido corregir gracias a la información disponible en la plantilla de calibración de cada sondeo. El valor en superficie comenzó a registrarse en la plantilla de operación del sondeo a partir del año 2008, por lo que los primeros años de sondeos no han podido ser corregidos.

Para poder utilizar los datos de los sondeos donde los primeros registros de los sondeos no son correctos, el objetivo de esta sección consiste en determinar la altura o estrato próximo a la superficie representativo del valor en superficie de ozono y emplearlo para identificar los ODEs durante el periodo en el cual no ha habido medidas de ozono superficial en Belgrano. En los sondeos realizados a partir del 2008, la identificación de los sondeos correspondientes a ODES es inmediata, ya que durante estos años se dispone de medidas en superficie y además se respeta el tiempo de reposo necesario para la estabilización.

Tras el análisis se ha determinado que el estrato comprendido entre 250 y 500 m es el más próximo a la superficie que puede ser representativo del valor de ozono en superficie.

Con objeto de validar el criterio establecido anteriormente, la gráfica superior de la figura 7.1 muestra en negro los valores registrados por el TECO en el minuto del lanzamiento de la ozonosonda, en azul, el primer valor registrado por la ozonosonda, y en rojo, el valor medio de ozono en el estrato de 250 a 500 m. La gráfica inferior de la misma figura representa las diferencias absolutas entre el valor de ozono registrado por el TECO y estas dos series de datos. Se ha calculado el error cuadrático medio de las diferencias en ambos casos y se observa que estos valores incluso disminuyen en el segundo caso pasando de  $ECM = 5.01$  a  $ECM = 2.38$ . Estos resultados indican que el valor medio del ozono entre la franja de 250 m y 500 m es un valor representativo del ozono en superficie.

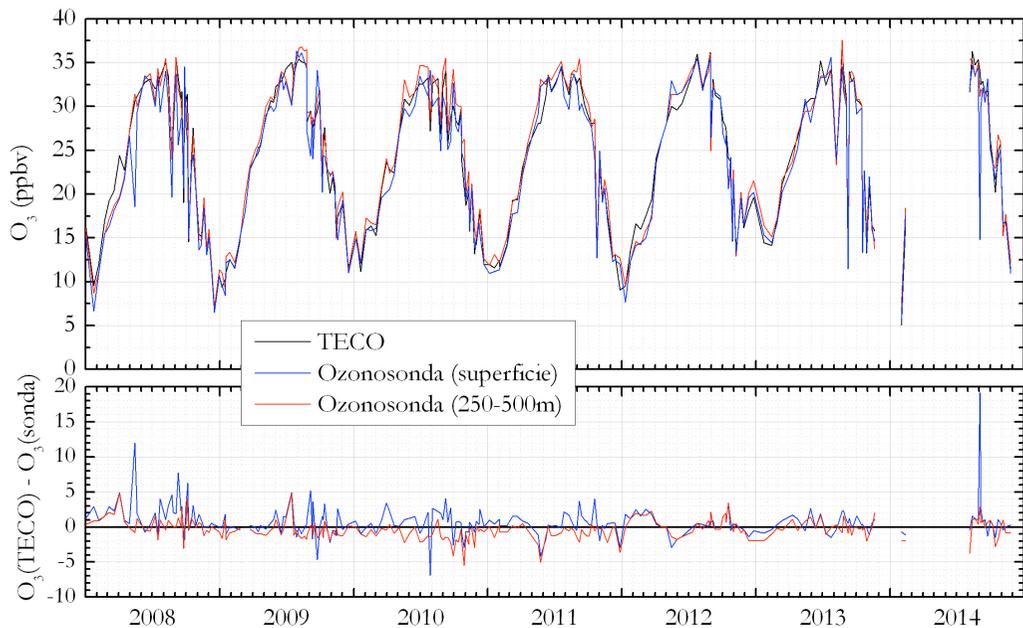


Figura 7.1. Gráfica superior: ozono en superficie obtenido con la sonda (azul), ozono medio del estrato comprendido entre 250 y 500 m (rojo), y el registro del monitor de ozono superficial en ese instante (negro) para los ozonosondeos realizados entre los años 2008 y 2014. Gráfica inferior: diferencias absolutas entre ambas series.

Por lo tanto, en los sondeos con errores en superficie o en los años en los que no se dispone de información de ozono en superficie puede aplicarse, por supuesto con cautela, este criterio para la obtención del ozono en superficie a partir de los sondeos.

La gráfica superior de la figura 7.2 muestra la evolución del ozono superficial obtenida a partir de los sondeos desde el año 1999 (rojo). Para poder comparar estos datos con un valor de referencia, al no disponer de medidas en superficie para todo el periodo, se empleará la climatología de ozono superficial en Belgrano (verde). Esta ha sido obtenida a partir de los valores medios mensuales climatológicos para los años 2007 a 2014 (véase apartado 6.2.2). La gráfica inferior muestra las diferencias absolutas entre ambas series de datos.

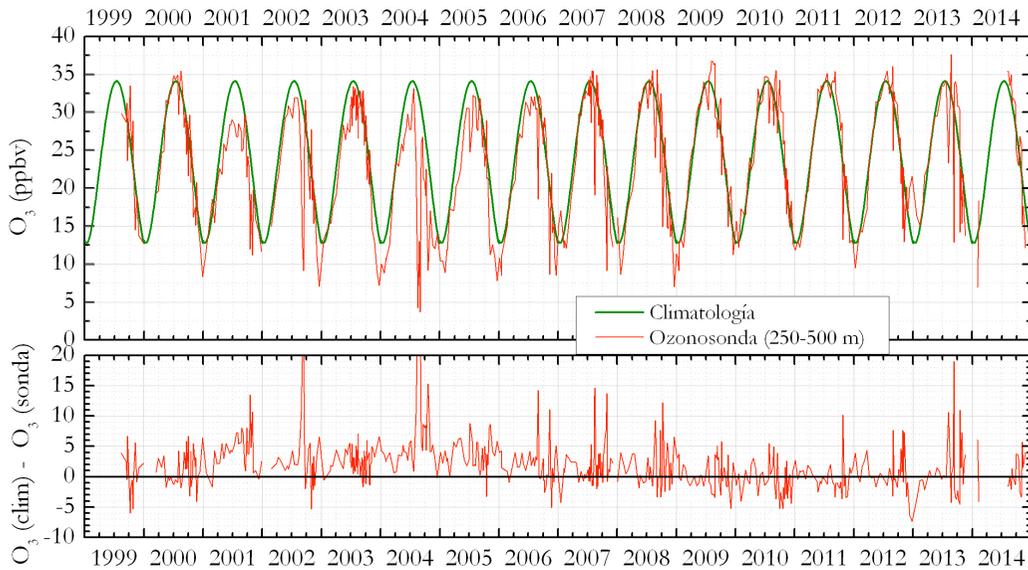


Figura 7.2. Gráfica superior: evolución del ozono en superficie obtenida a partir de la serie de ozonosondeos entre los años 1999 y 2014 (rojo), superpuesta a la climatología de ozono en superficie (verde). Gráfica inferior: diferencias absolutas entre ambas series.

Algunos años como el 2001, 2002, 2004 registran mayores diferencias con respecto a la climatología. El resto de los años el ajuste es bueno, en especial durante los meses de ODEs. En esta gráfica ya se pueden identificar algunos ODEs que han sido detectados por las sondas. Para cada uno de los sondeos se ha comprobado si el valor medio de ozono en el estrato de 250 - 500 m es representativo y puede ser utilizado con este objetivo.

### 7.1.2 ODEs en la serie de ozonosondeos: periodo 1999 - 2014

Los ODEs por su definición son episodios caracterizados por una disminución en la concentración de ozono que se mantiene en el tiempo durante al menos una hora. En el apartado 6.1.1 se definieron los ODEs como aquellos eventos con una disminución de ozono de más de un 30% respecto de nivel de ozono previo al evento, y se vio que

en todos los casos, la diferencia relativa de ozono en su nivel mínimo con la media climatológica es también superior al 30%.

Durante el periodo comprendido entre 2007 y 2014 se han identificado 19 sondeos de ozono que coinciden con los ODEs registrados con el TECO. Sin embargo, en algunos casos, el lanzamiento la sonda no se realizó en el momento en el que la concentración de ozono estaba en su valor mínimo, pudiendo ser antes o después. Este hecho explica que en estos casos la concentración registrada en superficie por la sonda no necesariamente coincide con el valor mínimo de ese ODE. Por tanto, la diferencia relativa de ozono obtenida del sondeo con respecto a la climatología de ozono superficial no será en todos los casos superior al 30%.

En la figura 7.3 se han representado las diferencias relativas entre el valor medio climatológico diario y el ozono en superficie registrado por la sonda. La figura de la izquierda representa el periodo 2007 - 2014, y aquellos sondeos coincidentes con ODEs se señalan en rojo. Se observa que la disminución en superficie es siempre superior al 20%. Se ha rodeado con un círculo rojo aquellos sondeos realizados el día del mínimo de ozono, aunque no en todos los casos el mínimo de ozono ha coincidido con la hora del lanzamiento del sondeo, como se ha comentado anteriormente. En estos casos se observa normalmente una disminución superior al 30%.

Tras este estudio con los ODEs confirmados, se ha determinado que el sondeo es representativo de la distribución vertical de ozono de un ODE, cuando la diferencia de ozono en superficie respecto al valor climatológico es superior al 20%. Considerando este nuevo valor umbral, se ha analizado la serie completa de ozonosondeos y se han estudiado en detalle aquellos casos que cumplen el criterio establecido. Se descartan algunos sondeos que aún cumpliendo este criterio, el error en el procedimiento de lanzamiento anteriormente mencionado invalida los primeros cientos de metros. Como criterio adicional, se han analizado las retrotrayectorias de las masas de aire para estos sondeos. Si la retrotrayectoria no refleja que la masa de aire hubiera estado en contacto con la superficie de mar helada durante los días previos, se confirma que el sondeo no es representativo de un ODE y son eliminados del estudio.

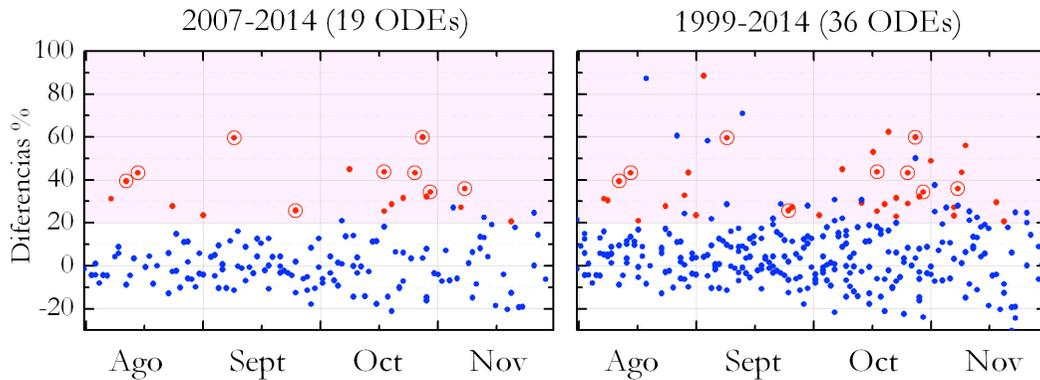


Figura 7.3. Diferencias relativas entre el valor de ozono climatológico y el valor en superficie obtenido del ozonosondeo como se indica en la sección 7.1.1. Se muestran en rojo aquellos sondeos coincidentes con ODEs, y rodeados con un círculo rojo aquellos sondeos realizados el mismo día que el ozono registró su valor mínimo. La gráfica de la izquierda muestra el periodo 2007-2014 y la de la derecha el periodo total.

Finalmente se han seleccionado 17 posibles sondeos coincidentes con ODEs ocurridos entre los años 1999 - 2006 y los porcentajes de disminución hallados se incluyen en la gráfica derecha de la figura 7.3.

Se han identificado un total de 36 sondeos de ozono representativos de ODEs durante el periodo total 1999 - 2014. En la tabla 7.1 se cuantifican el número de sondeos por años y por meses de los ODEs detectados en la serie de 1999 a 2014. No todos los años se han registrado ODEs con la serie de ozonosondeos. El mes en el que se registraron un mayor número de ODEs es octubre, seguido por agosto, noviembre y septiembre. Hay que tener en cuenta que octubre es el mes en el que más lanzamientos se realizan. En este caso coincide con la mayor frecuencia de ODEs detectados con el instrumento TECO.

Debido a que el número de sondeos realizados cada mes no es el mismo todos los años la serie no es representativa para se pueda analizar la variabilidad anual de ODEs a partir de la misma.

Año	Total	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Total ODES	ODEs Ago.	ODEs Sept.	ODEs Oct.	ODEs Nov.
1999	13	2	3	6	2	0	0	0	0	0
2000	23	5	6	7	5	1	0	0	1	0
2001	17	4	4	6	3	5	0	1	3	1
2002	16	3	4	5	4	2	1	0	1	0
2003	34	12	9	9	4	2	1	0	0	1
2004	17	3	6	5	3	3	1	1	0	1
2005	17	5	4	5	3	1	0	0	0	1
2006	20	5	5	5	5	2	1	0	0	1
2007	29	9	9	8	3	6	2	0	4	0
2008	21	4	6	7	4	4	1	1	1	1
2009	20	5	6	5	4	0	0	0	0	0
2010	18	3	5	5	5	0	0	0	0	0
2011	16	4	4	4	4	1	0	0	1	0
2012	17	4	3	7	3	3	1	0	1	1
2013	17	3	5	6	3	5	1	1	2	1
2014	17	4	5	5	3	0	0	0	0	0
<b>Total</b>	<b>312</b>	<b>75</b>	<b>84</b>	<b>95</b>	<b>58</b>	<b>36</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>14</b>	<b>8</b>

Tabla 7.1. Sondeos de ozono realizados cada año entre los meses de agosto y noviembre y ODEs detectados con los ozonosondeos utilizando el criterio anteriormente definido.

## 7.2 ESTRUCTURA VERTICAL DE LA DESTRUCCIÓN DE OZONO

Hasta ahora solo se ha estudiado el efecto en la disminución de ozono en superficie, considerando la variable temporal. En este apartado se pretende realizar un estudio incluyendo una variable más, la altura, con el objetivo de conocer la estructura vertical de estos eventos. Los estudios sobre la distribución vertical de ODEs son escasos, ya que requieren de manera simultánea a la monitorización del ozono en superficie y la realización de perfiles verticales de ozono empleando globos de sondeos.

La mayor parte de los estudios sobre la distribución vertical de los ODEs se han focalizado en capa límite marina ártica en primavera. La altura de los mismos ocurren desde pocos metros sobre la superficie hasta unos 1.5 km de altura y se mantiene por un periodo que oscila desde unos pocos días hasta semanas [Botzenheim et al., 2002].

En la Antártida, aunque los estudios son más escasos, se han realizado investigaciones sobre los ODEs en la base de Halley empleando globos cautivos y sondeos de ozono [Jones et al., 2010], en la base de Neumayer [Wessel et al., 1998; Roscoe et al., 2001], y en Arrival Heights [Kreher et al., 1997]. Estos estudios muestran que su extensión varía desde algo menos de 100 m hasta varios kilómetros. En ocasiones, se ha observado que en superficie el ozono se encuentra en su nivel de fondo y la disminución de ozono se detecta en una capa a varios kilómetros de altura [Wessel et al., 1998; Roscoe et al., 2001]. Los ODEs tradicionalmente se asociaron a una capa límite estrecha y estable, siendo la frontera de la misma la que actúa como una tapadera de la región donde se produce la disminución de ozono. Los últimos estudios demuestran que los ODEs se extienden hacia niveles más altos en la troposfera.

El trabajo que se presenta para la base de Belgrano se basa en los perfiles verticales de ozono realizados con globos libres, sistema que permite obtener una información muy valiosa sobre la extensión vertical de estos fenómenos. La velocidad ascensional de los globos determina entre otros factores la resolución vertical del perfil. En nuestro caso particular, la resolución de los sondeos en los 5000 m metros de altura es de un valor medio de unos 10 m, dependiendo de la velocidad ascensional del globo. Estos datos permitirán conocer con una buena precisión la intensidad y extensión vertical de las disminuciones de ozono, aunque como se ha expuesto en la sección anterior, no en

todos los sondeos se dispone de una buena resolución vertical hasta aproximadamente los 500 m de altura.

### 7.2.1 Determinación de la extensión vertical de los ODES

En este apartado se analiza la extensión vertical de los eventos de destrucción de ozono en superficie observados en Belgrano empleando los sondeos realizados en la estación. El estudio como se comentó anteriormente se realiza para dos periodos:

- 1999 - 2006: periodo en el cual solo hay disponibilidad de medidas de perfiles verticales de ozono con sondeos.
- 2007 - 2014: periodo en el que se tienen medidas simultaneas de ozono superficial con el TECO y ozonosondeos.

Algunos autores utilizan un valor umbral de proporción de mezcla para determinar la extensión vertical del ODE. Este criterio no tiene en cuenta el gradiente vertical de ozono ni su variación estacional. En este trabajo, para la determinación de la estructura vertical del los ODES se ha empleado un criterio similar al empleado para la identificación de los eventos de ODES en superficie. Para cada uno de los meses de estudio (agosto - noviembre) se ha calculado la distribución vertical media de ozono en estratos de 100 m. Estos perfiles medios han servido para obtener las diferencias relativas de ozono observadas en cada uno de los ODES respecto al valor medio climatológico. Las capas cuyas diferencias relativas de ozono son superiores al 20% se consideran que están afectadas por una disminución de ozono.

A modo ilustrativo se representan en la figura 7.4 los perfiles de ozono del mes de octubre entre los años 2007 y 2014 frente a su distribución media climatológica (panel izquierdo) y las diferencias relativas de ozono respecto al perfil medio de ese mes (panel central). La línea negra representa el umbral definido (20%), por lo que la altura del ODES se establece en el punto de corte.

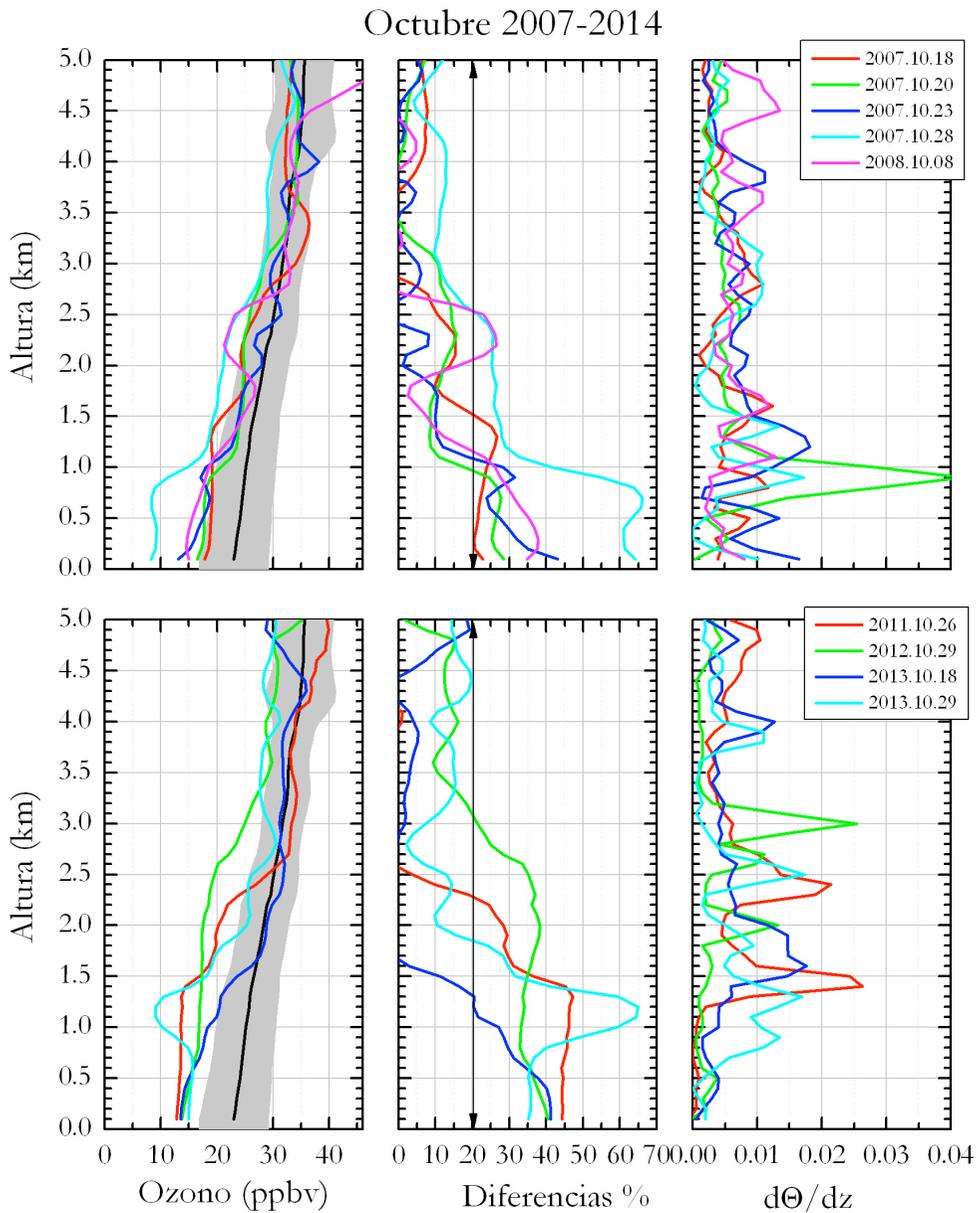


Figura 7.4. Panel izquierdo: perfiles de ozono coincidentes con ODEs del mes de octubre en el periodo 2007 - 2014, superpuestos al sondeo medio climatológico de octubre (línea negra) y su desviación estándar (sombra gris). Panel central: diferencias relativas respecto al perfil medio climatológico. Panel derecho: perfil del gradiente de la temperatura potencial obtenida con las sondas.

Agosto	Alt. (km)	Septiembre	Alt. (km)	Octubre	Alt. (km)	Noviembre	Alt. (km)
2002.08.29	1.4	2001.09.26	1.2	2000.10.02	1.2	2001.11.01	1.2
2003.08.17	1.6	2004.09.02	2.6	2001.10.14	1.5	2003.11.07	1.9-3.5
2004.08.08	0.8-0.9	2008.09.24	1	2001.10.17	0.9	2004.11.17	0.5
2006.08.30	0.8	2013.09.09	1.8	2001.10.26	1.1	2005.11.09	1
2007.08.12	0.8			2002.10.23	2.2	2006.11.10	1.5
2007.08.15	0.9			2007.10.18	1.5	2008.11.06	0.8-1.5
2008.08.23	0.8			2007.10.20	0.9	2012.11.07	0.2-3.2
2012.08.31	0.8			2007.10.23	1.1	2013.11.20	0.5-0.8 1.7-2.1
2013.08.08	1.4			2007.10.28	2.6		
				2008.10.08	1.2		
				2011.10.26	2.3		
				2012.10.29	3.1		
				2013.10.18	1.3		
				2013.10.29	1.8		

Tabla 7.2. Altura de la disminución de ozono en los perfiles obtenidos de los sondeos coincidentes con ODEs para los años 2007 y 2014. En azul se muestran los sondeos pertenecientes al primer periodo (años 1999 – 2006) y en negro los pertenecientes al segundo periodo (años 2007 - 2014).

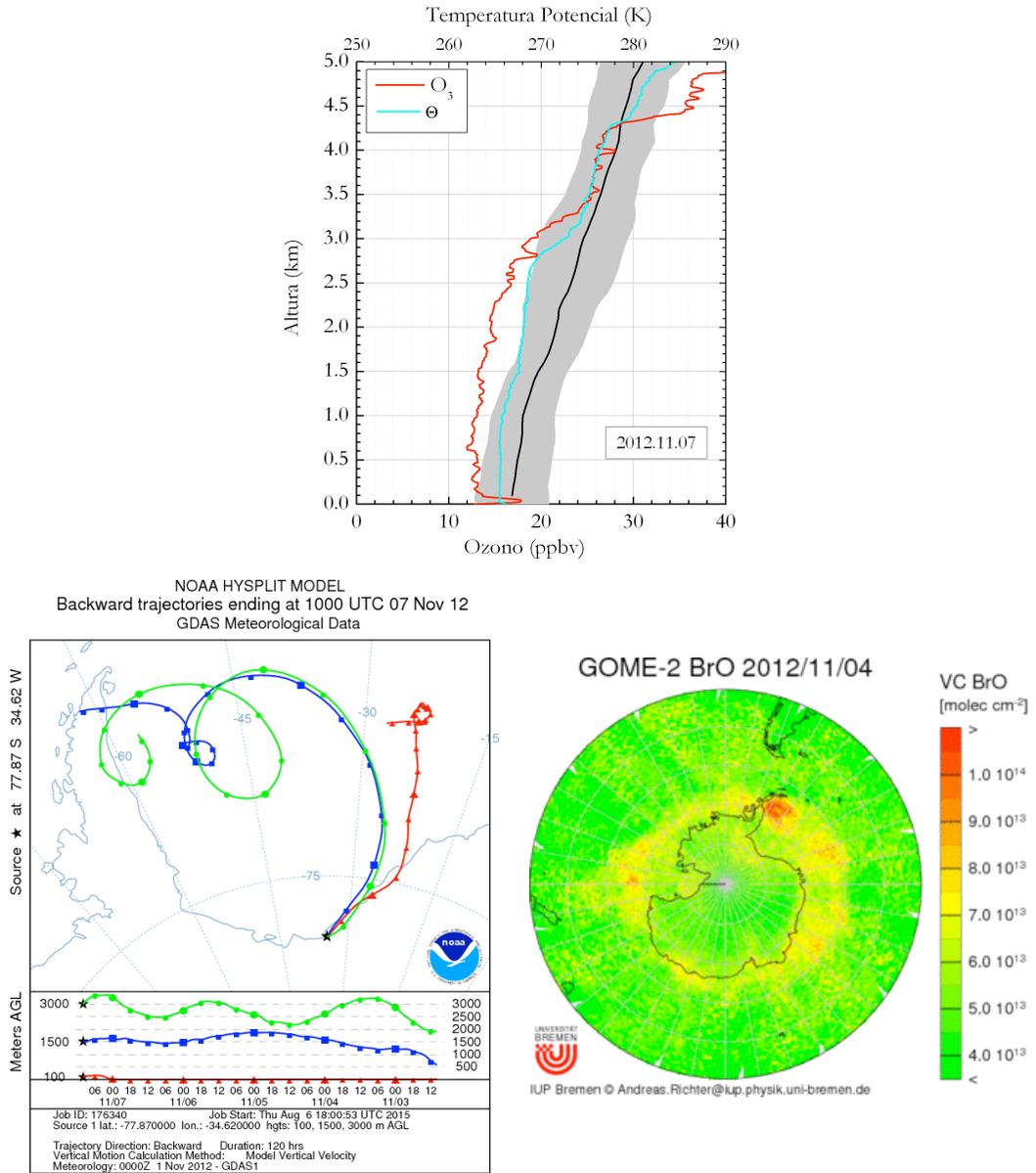


Figura 7.5. Panel superior: perfil de ozono obtenido para el 7 de noviembre de 2012 superpuesto al perfil medio climatológico de ese mismo mes. Panel inferior izquierdo: trayectorias de las masas de aire a tres niveles (100, 1500 y 3000 m) y 120 h que llegan a la estación ese día a las 10:00 h. Panel inferior derecho: VC de BrO obtenido con el GOME 2 correspondiente al 4 de noviembre de 2012, tres días antes del lanzamiento de la ozonsonda.

En la tabla 7.2 se muestra la altura de la extensión vertical de los ODES para los sondeos de la serie temporal 1999-2014 calculada en base al criterio anteriormente definido.

En la mayoría de los ODES registrados las disminuciones de ozono se observan desde la superficie hasta una altura que oscila entre 500 m hasta los 3500 m. Solo un sondeo registra una altura inferior a 800 m. Los episodios de mayor altura observados con los sondeos corresponden a los días 2012.10.29, 2012.11.07 y 2003.11.07. Se observa un aumento en la extensión vertical de los ODES en el última parte del periodo donde estos eventos tienen posibilidad de ocurrir.

En algunas ocasiones, se han registrado perfiles donde las diferencias relativas respecto al perfil climatológico en superficie son inferiores al valor umbral, mientras que en distintas capas en altura, las diferencias superan el 20%. Es necesario mencionar que se está comparando con un perfil climatológico mensual, y no diario, por lo que no se ha tenido en cuenta la variación mensual de la concentración de ozono. Todos estos sondeos registraron un descenso de ozono en superficie superior al 20% cuando se ha utilizado como referencia una climatología diaria de ozono en superficie, mientras que las diferencias con el perfil climatológico mensual puede mostrar diferencias menores al 20%. Las diferencias relativas con el perfil climatológico medio nos permiten sin embargo estudiar la distribución en altura de la disminución en concentración de ozono. Como se verá más adelante, las razones que explican esta distribución se deben al transporte de masas de aire de diferente origen en las distintas capas durante el desarrollo del evento.

Como ejemplo de esta situación en la figura 7.5 se muestra el perfil obtenido durante el ODE que tuvo lugar el 7 de noviembre de 2012. En superficie la disminución de ozono registrada por el monitor de ozono superficial ha sido clasificada como leve de Tipo II. El análisis del perfil obtenido con el ozonosondeo (gráfica superior de la figura 7.5) muestra en altura una disminución más severa en el estrato comprendido entre 200 y 3200. Se han analizado los recorridos de las masas de aire que llegan a las alturas de 100, 1500 y 3000 m<sup>40</sup> (imagen inferior izquierda de la figura 7.5). Cabe destacar la diferencia en el recorrido de la trayectoria del nivel de 100 m respecto a los dos niveles más altos. A 1500 y 3000 m, las trayectorias proceden de una zona con una de elevadas CV de BrO, como se observa en los datos del satélite GOME-2

---

<sup>40</sup> Trayectorias generadas con los campos meteorológicos del GDAS Meteorological Data

(imagen inferior derecha de la figura 7.5), mientras que la concentración de BrO en la zona procedencia de masa a 100 m es mucho menor. Los recorridos de las masas de aire apenas muestran variaciones en la altura de la trayectorias a 100 y 1500 m donde la atmosfera presenta una estratificación neutra. A 3000 m se producen una oscilación en la altura de la masa de aire, típica de una atmosfera estable, como se deduce del perfil vertical de temperatura potencial.

Los resultados de la información conjunta del sondeo, retrotrayectorias y mapas de BrO nos confirman que este evento de destrucción de ozono abarca una extensión vertical desde los 200 hasta los 3200 m, siendo más severa la destrucción en las capas superiores. El transporte de masas de aire en los distintos niveles da lugar a este perfil de ozono. En los niveles superiores las masas de aire que llegan a la estación pasan por una región con una concentración de BrO mayor que las trayectorias que llegan a niveles inferiores, y en consecuencia la destrucción de ozono es mayor.

En la tabla 7.2, se observa una gran variabilidad en las alturas de los ODEs, alcanzando todos ellos una altura superior a 500 m. Dado que las fuentes que dan lugar a estos mecanismos de disminución de ozono se encuentran en la superficie, la extensión vertical de estos eventos estará influenciada o bien por el transporte vertical de masas de aire pobres en ozono o/y compuestos químicos responsables de la destrucción química de ozono, o por la destrucción *in situ* de ozono en alturas superiores [Jones et al., 2009 y 2010].

Estudios previos en otras estaciones han deducido que los eventos de disminución de ozono de gran altura están asociados a sistemas de bajas presiones que se encuentran sobre el mar helado [Wessel et al., 1998; Kreher et al., 1997; Roscoe et al., 2001; Jones et al., 2009 y 2010]. Estos sistemas de bajas presiones generan viento de velocidad suficiente como para la generación al BS y producir un aumento de BrO. Este aire puede elevarse desde la superficie a capas más altas en la troposfera libre, como se ha comentado ampliamente en el capítulo 6, dando lugar a destrucción de ozono a mayor altura.

Los ODEs detectados en la estación entre los años 2007 y 2014 han sido estudiados en detalle y se ha confirmado que, en su totalidad, han sido originados por mecanismos de transporte (véase apartado 8.1). También hay que mencionar que, a excepción del día 7 de noviembre de 2012, se ha observado en todos los casos coincidentes con ozonosondeos, una baja de presión importante sobre la zona de mar helado asociada a fuertes vientos y a BS. También se ha analizado las VC de BrO

proporcionadas por los satélites y se ha confirmado la existencia de una alta concentración en BrO los días analizados. En el caso del día del ejemplo, del día 7 de noviembre de 2012, se observa una baja aunque poco intensa días antes coincidiendo con las VC elevadas de BrO mostradas en la figura 7.5.

Se han examinado las trayectorias que dan origen a todos los ODES de la serie 1999 - 2014 y se observa que las masas de aire que han originado el descenso del ozono han recorrido en algún momento durante las últimas 120 h una zona de mar helado o un recorrido muy próximo a la costa. En la mayoría de los casos el recorrido ha sido a una altura inferior a 200 m, pero en ocasiones, las masas de aire que llegan a la estación en superficie o a diferentes alturas son procedentes de niveles altos. Puede confirmarse la existencia del aire pobre en ozono y rico en bromo en estos niveles altos y el diferente origen y recorrido de las masas de aire han modulado la distribución de ozono del perfil.

Como se ha explicado en capítulos anteriores, las distintas fuentes de los halógenos responsables de la destrucción de ozono en la troposfera se encuentran en la superficie. La presencia de estas sustancias en niveles superiores está motivada por mecanismos dinámicos que a su vez están determinados por las condiciones meteorológicas, en particular por la distribución de la presión y de la temperatura. En particular, la distribución vertical de la temperatura determina la estratificación de la atmósfera y permite determinar información sobre los procesos dinámicos que pueden ocurrir en la atmósfera. A continuación se van a identificar las condiciones meteorológicas que modulan la altura alcanzada en los eventos.

La estabilidad de la atmósfera se determina a partir del gradiente vertical de la temperatura potencial ( $\Theta$ ). Clásicamente se define una atmósfera de estratificación estable como la región de la atmósfera donde el gradiente de la temperatura potencial es positivo. Se han examinado los perfiles de temperatura potencial obtenidos con los sondeos y se ha observado que la extensión vertical de la capa de ozono disminuida está limitada por una fuerte capa de inversión de temperatura caracterizada por un incremento del gradiente de temperatura potencial. Esta capa de inversión impide la mezcla vertical con el aire rico en ozono de niveles más altos y mantiene el aire pobre en ozono por debajo de la misma. La inversión también delimita la dispersión vertical de halógenos, quedándose estos restringidos hasta esta altura. En niveles inferiores a esta capa,  $d\Theta/dz$  es siempre positivo y en algunos casos muy próximo a cero

(estabilidad neutra), resultado esperable en la atmósfera antártica, normalmente estable y estratificada.

Como ejemplo se muestra en el panel izquierdo de la figura 7.4 los perfiles verticales del gradiente de la temperatura potencial para los sondeos de eventos de ODEs del mes de octubre de la serie temporal 2007 - 2014. En ellos se observa como una fuerte capa de inversión presente en todos los casos actúa como límite de la extensión vertical del ODE. El  $d\Theta/dz$  aumenta en esta capa alcanzando el valor máximo de de 0.04 K/m el día 2007.10.20.

La zona de transición o región de mezcla del ozono está caracterizada por una discontinuidad en la concentración de ozono y en la temperatura potencial con espesor entre 300 y 600 m para los perfiles estudiados.

La concentración de ozono está influenciada por la distribución vertical de ozono en las diferentes alturas. Las variaciones en la concentración de ozono dependerán del origen de la masa de aire que llega a esa altura a la estación. En el capítulo 8 se examinan algunos ODEs característicos detectados en la estación. Se han seleccionado algunos en los que se realizó un sondeo de ozono, y en este caso se analizará la estructura vertical observada en la destrucción de ozono.

### **7.2.2 Destrucción de ozono en los ODEs detectados con los sondeos**

En el capítulo 6, se definieron los ODEs y se clasificaron según un criterio basado en la destrucción producida en superficie. La técnica de ozonosondeos nos permite conocer mucho más sobre estos fenómenos y podemos cuantificar no solamente su intensidad en superficie sino en toda la extensión vertical. Conocida la extensión vertical que alcanza cada uno de los ODEs se va a integrar la columna total de ozono en la capa donde se ha identificado que tiene influencia el evento.

La integración se ha realizado calculando la concentración de ozono en Unidades Dobson (DU) por niveles y los detalles de cómo ha sido realizado el cálculo se exponen en el anexo III. De la igual manera se procede a integrar la columna total de ozono de la misma capa correspondiente al perfil medio mensual climatológico y la destrucción de ozono durante el ODE se obtiene como la diferencia entre ambas cantidades.

En esta sección se va a evaluar para cada uno de los ODEs del periodo de datos entre los años 2007 y 2014 la concentración total de ozono destruida.

En la tabla 7.3 se muestra la destrucción de ozono para cada uno de los eventos detectados en ese periodo. La información que puede extraerse de la tabla es la siguiente:

En el mes de agosto, a pesar de ser los eventos que registran menor extensión vertical, respecto a los otros meses, la destrucción de ozono en casi todos los casos es del alrededor del 50%. La concentración media en DU destruida por kilómetro es 1.5 DU/km.

En septiembre solo se dispone de dos sondeos. En estos dos sondeos disponibles se observa que la destrucción es ligeramente inferior a la obtenida a partir de los sondeos del mes de agosto, tanto en columna total como en concentración media por kilómetro.

En octubre se observa un amplio rango de variabilidad, hay que tener en cuenta que el número de sondeos disponibles es mucho más alto. La destrucción en columna oscila entre el 38% hasta el 52%. La extensión vertical de la región afectada es mayor que en los meses anteriores, sin embargo el número de DU por kilómetro en todos los sondeos es inferior a los sondeos de meses anteriores, con un valor medio de 1.0 DU/km.

En noviembre continúa el descenso de destrucción de ozono en columna, siendo este mes en el que se registran las menores destrucciones de ozono.

El impacto que supone una variación de la columna troposférica de ozono en el forzamiento radiativo ha sido estudiado por diversos autores, como ha sido expuesto en el capítulo 1. Estos autores empleando distintos modelos radiativos han estimado el impacto que supone una variación en la columna troposférica de ozono de 3 DU en el forzamiento radiativo es pequeño. Actualmente, las destrucciones de ozono registradas con los sondeos de la estación de Belgrano en el periodo 2007 - 2014 no han superado las 3.1 DU. Sin embargo, como se ha comentado, la frecuencia e intensidad de estos eventos podrían suponer destrucciones mayores debido al aumento de temperatura producido por el cambio climático.

Fecha	Alt (km)	Destrucción (DU)	Destrucción (%)	DU/km
2007.08.12	0.8	1.3	54.1	1.6
2007.08.15	0.9	1.4	53.8	1.5
2008.08.23	0.8	1.2	50.0	1.5
2012.08.31	0.8	1.4	53.8	1.7
2013.08.08	1.4	1.4	26.8	1.0
2008.09.24	1.0	1.2	44.4	1.6
2013.09.09	1.8	2.5	52.0	1.5
2007.10.18	1.5	1.3	38.2	0.9
2007.10.20	0.9	0.9	45.0	1.0
2007.10.23	1.1	1.2	48.0	1.1
2007.10.28	2.6	2.7	46.5	1.0
2008.10.08	1.2	1.4	51.8	1.2
2011.10.26	2.3	2.6	50.0	1.1
2012.10.29	3.1	2.7	39.1	0.9
2013.10.18	1.3	1.4	48.2	1.1
2013.10.29	1.8	2.1	52.5	1.2
2008.11.06	0.8-1.5	0.2	18.1	0.3
2012.11.07	0.2-3.2	1.5	30.0	0.5
2013.11.20	0.5-0.8	0.1	20.0	0.3
	1.7-2.1	1.0	47.6	2.7

Tabla 7.3. Destrucción de ozono para cada uno de los eventos detectados entre los años 2007 y 2014. Se muestra la altura alcanzada del evento, el ozono destruido en porcentaje y en DU y el coeficiente de destrucción calculado por km. La última columna indica el tipo de ODE.

## Capítulo 8

### Tipos y Ejemplos de ODEs



## 8.1 TIPOS DE ODES DETECTADOS EN LA ESTACIÓN DE BELGRANO

En el capítulo 6 se describieron los distintos mecanismos que producen los eventos de destrucción de ozono troposférico en las regiones polares. En función de las causas que los generan se distinguen dos tipos principales de eventos: los denominados ODEs de transporte, producidos por el transporte de una masa de aire pobre en ozono que llega a la estación, y los ODEs químicos, debidos a la destrucción química de ozono *in situ* por la presencia de bromo en la estación [Simpson et al., 2007]. También cabe la posibilidad de que el inicio del evento sea debido al transporte de una masa de aire pobre en ozono y rica en bromo, y que tras un primer descenso de ozono debido al transporte, continúe disminuyendo por destrucción química de ozono por bromo activo. Este último sería un caso combinado de ambos mecanismos.

El objetivo de este capítulo es determinar qué tipo de eventos han sido detectados en Belgrano. Basándose en las conclusiones obtenidas en los capítulos previos sobre los factores que mayor influencia ejercen sobre estos eventos se considera que para poder abordar el objetivo planteado es necesario obtener información de distintos parámetros meteorológicos, como son la dirección y velocidad del viento, y el recorrido de las masas de aire que llegan a la estación durante el desarrollo del evento. También se requiere de conocimiento acerca de la concentración de BrO presente en la atmósfera sobre la zona de estudio. Estos datos se obtienen a partir de las imágenes de BrO de satélite, tanto del SCIAMACHY como del GOME-2. Las DSCD de BrO obtenidas por la instrumentación MAXDOAS instalada en la estación son también una información muy útil. En caso de detectar BrO con este equipo, cabría la posibilidad de una destrucción química *in situ*.

El análisis sobre la procedencia de la masa de aire que llega a la estación nos ayuda a determinar si el ODE pudiera originarse por una masa de aire procedente de una altura inferior o superior a los 200 m establecidos como límite, o si la masa de aire procede de una región que no sea el MW.

A continuación se presenta una revisión de las características más importantes de los ODEs producidos por mecanismos dinámicos y químicos.

### 8.1.1 ODES de transporte en la estación de Belgrano

Un ODE de transporte se define como un episodio de disminución de ozono producido por el transporte de masas de aire con poco contenido en ozono. Como se ha visto en capítulos previos, en la estación de Belgrano, las masas de aire en su mayoría proceden del MW y en ocasiones del SO. El hecho de que en la mayoría de los ODEs estudiados se haya detectado BrO en la estación por el MAXDOAS (siempre que exista disponibilidad de datos), lleva a pensar que esta masa de aire es también de alto contenido en BrO.

En los ODEs producidos por mecanismos dinámicos, las condiciones meteorológicas asociadas a estos eventos, son las siguientes. La dirección del viento es procedente del sector O-NE. Durante el tiempo en el que el ozono está disminuyendo y cuando alcanza su concentración mínima, la velocidad del viento es normalmente inferior a 5 m/s. La concentración de ozono se mantiene así hasta que se produzca un aumento de la velocidad del viento y cambio en su dirección, que a su vez, estará asociado a un cambio en el recorrido de las masas de aire. Sin embargo, también se observan algunos casos de ODEs, normalmente rápidos y cortos, en los que la velocidad es elevada durante todo el evento. En estos casos la velocidad procede del NE.

Otro de los factores que modula la concentración de ozono son las variaciones en altura de las masas de aire que llegan a la estación durante el transcurso de un ODE. Estas variaciones pueden producir aumentos o disminuciones en la concentración de ozono en superficie debido a los gradientes en la concentración de ozono con la altura.

Tras el análisis detallado de los 50 ODEs detectados en la estación, se ha obtenido que todos ellos han sido iniciados por mecanismos de transporte y en ocasiones, el descenso en la concentración de ozono ha podido ser incrementado por una destrucción química *in situ*.

### 8.1.2 Destrucción química de ozono *in situ* en la estación de Belgrano

Se han observado eventos en los que el bromo presente en la estación incrementa la destrucción de ozono mediante mecanismos químicos. En función de la disponibilidad y existencia de BrO en la estación y analizando en detalle todas las variables que pueden influir en el mecanismo químico, se ha podido concluir que la disminución de ozono era debida a destrucción química de ozono.

Los ODEs producidos por mecanismos químicos también están modulados por las condiciones meteorológicas. Un factor influyente para se produzca destrucción química *in situ* es el viento, siendo favorable una velocidad del viento baja. En esta situación de viento reducido y siempre que se confirme la existencia de BrO sobre la estación, se ha considerado posible destrucción química de ozono por bromo activo. Sin embargo, como se ha explicado ya en esta memoria, existen otros mecanismos que también favorecen la liberación de halógenos activos como es la BS, siendo en este caso necesario la presencia de vientos de velocidad superior a 12 m/s. Bajo estas condiciones también se puede confirmar que el ODE se deba a destrucción química de ozono por bromo. Por lo tanto, la velocidad del viento entre otros parámetros, es de gran ayuda para identificar las causas que han generado un evento de destrucción de ozono.

Del estudio sobre los eventos detectados en la estación se concluye que en 23 ODEs es muy posible que se haya producido destrucción química *in situ*. Pero como ya se ha dicho anteriormente, mecanismos dinámicos y químicos pueden contribuir al mismo tiempo en el desarrollo de los mismos. De hecho, todos estos casos han sido originados por un mecanismo de transporte y además una posible destrucción química de ozono ha incrementado la disminución de ozono existente. Uno de los eventos estudiados, en ODE largo Tipo II, la destrucción química no está clara.

La tabla IV.1 del anexo IV muestra el resultado de este análisis para cada ODE estudiado.

### 8.1.3 Procedencia de la masa de aire

En el estudio de la procedencia de las masas de aire, es interesante considerar el recorrido de la masa de aire y su altura. En la mayoría de los ODEs estudiados, las masas de aire que dan origen al descenso del ozono son procedentes del MW con un recorrido a una altura inferior a 200 m sobre el mismo. Sin embargo, hay algunos casos en los que esta situación no ocurre.

Del total de los ODEs estudiados, se han detectado 5 casos que corresponden a trayectorias con un recorrido a una altura superior a 200 m. En estos casos una masa de aire con contenido reducido en ozono llega a la estación procedente de capas altas de la troposfera.

En cuanto a la procedencia geográfica de la masa de aire, como se ha concluido en el capítulo 7 en la mayor parte de los ODEs la procedencia de las masas de aire que

llegan a la estación es el MW. Sin embargo otras procedencias también pueden producir estos fenómenos. En concreto, en 6 ocasiones, el origen de las masas de aire es el SO. De estos casos, 3 de ellos corresponden también a trayectorias altas. Se observan otros 4 casos en los que la procedencia de la masa de aire pobre en ozono no es del todo clara. En estos casos el recorrido de la trayectoria es a baja altura y esta, con origen en SO, ha recorrido sus últimas horas por la zona del MW y cumple  $NHW > 0$ .

A continuación se describen en detalle algunos ejemplos de ODEs que cubren el abanico de posibilidades que pueden observarse en la estación.

## 8.2 EJEMPLOS DE EPISODIOS DE DISMINUCIÓN DE OZONO

En esta sección se describen con detalle algunos de los ODEs más representativos registrados en la estación durante el periodo de estudio. Se han seleccionado 5 eventos que engloban los distintos tipos de ODEs y los mecanismos químicos y dinámicos que pueden dar lugar a los mismos, así como las condiciones meteorológicas que afectan a dichos procesos. Se presentan ejemplos de eventos típicos de transporte, eventos de transporte con posibilidad de destrucción química *in situ*, eventos en altura, y por último, un evento de larga duración.

El anexo IV muestra una tabla con todos los ODEs estudiados en este trabajo, y el resultado de algunos de los aspectos relevantes estudiados en esta memoria.

### 8.2.1 ODEs 6 y 9 de octubre de 2009 (ODEs nº 19 y 20)

El primer ejemplo se registró el 6 y 9 de octubre de 2009 (días del año: 279 y 282 respectivamente y ODEs nº 19 y 20 en la tabla IV.1 del anexo IV). La figura 8.1 muestra en la gráfica superior el comportamiento del ozono durante una serie de dos episodios muy próximos en el tiempo que tuvieron lugar estos dos días. Estos dos eventos se han seleccionado como ejemplos de un ODE de transporte seguido de un segundo ODE de transporte combinado con una posible destrucción química *in situ*. Se ha elegido este ejemplo para ilustrar como trayectorias con un recorrido similar pero con variaciones en la altura de la misma pueden modular la concentración de ozono.

En la figura 8.1 se presentan las evoluciones de la dirección y velocidad del viento y de la temperatura en la estación durante los eventos. La gráfica inferior muestra el índice NHW durante el desarrollo de los mismos.

Durante estos días, la concentración de ozono en superficie registra dos descensos consecutivos. El primero de ellos catalogado como evento Tipo I y el segundo, como evento Tipo II. En la tabla IV.1 se muestran algunos aspectos característicos relativos a la duración, disminución en la concentración de ozono y coeficiente de disminución de estos dos ODEs.

La evolución de la concentración de ozono durante este periodo es la siguiente. El día 6 de octubre, en pocas horas se produce una disminución rápida de la concentración

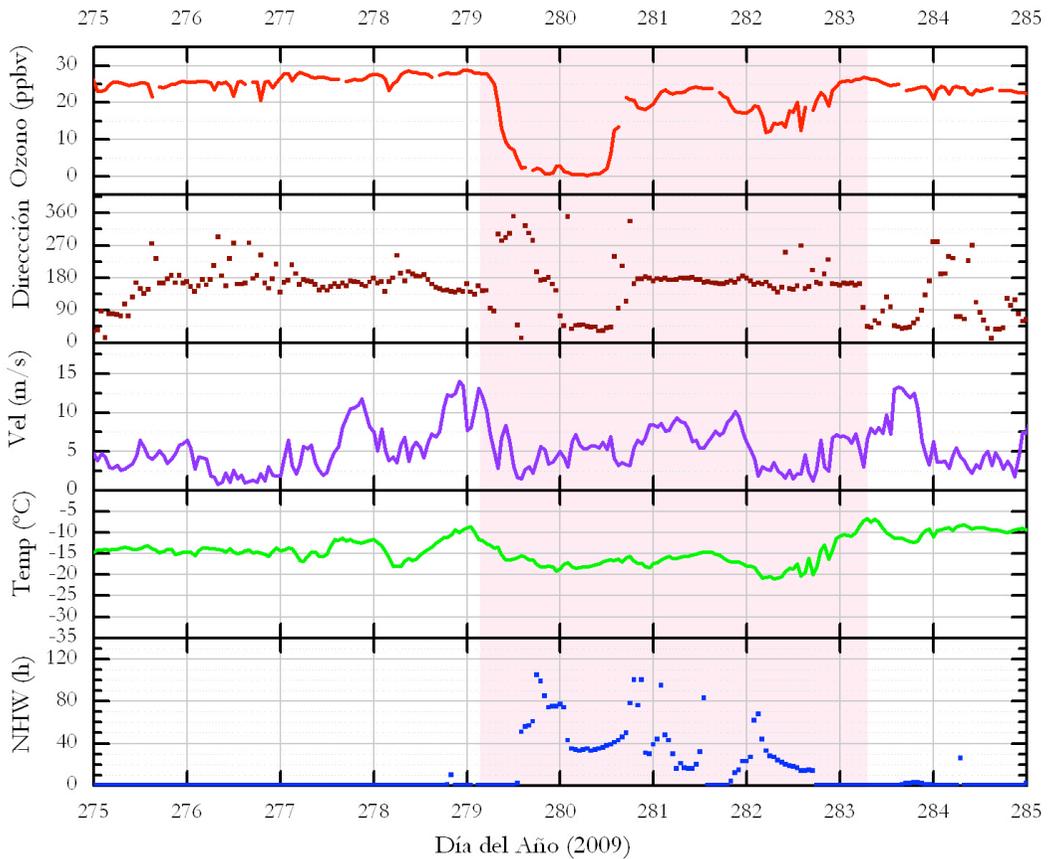


Figura 8.1. Gráficas de ozono, dirección del viento, velocidad del viento, temperatura y NHW para la serie de eventos de los días 6 y 9 de octubre de 2009.

de ozono ( $v_d = 3.56$  ppbv/h). El ozono registra una reducción del 90% con respecto a su valor de fondo inicial. La concentración de ozono se mantiene próxima a cero durante 21 h, y posteriormente se recupera también rápidamente. La duración total del evento es de 45 h. Horas después, el día 9 de octubre, se produce el segundo evento de la serie. La concentración de ozono vuelve a descender, en esta ocasión más lentamente ( $v_d=0.9$  ppbv/h) y con menor intensidad, un 48% respecto al valor de fondo local. La duración de este segundo evento es de 27 h.

Se ha analizado si la disminución de ozono está correlacionada con la temperatura y el índice NHW. Los coeficientes de correlación encontrados se indican en la tabla IV.1 del anexo IV. Los resultados indican que existe una correlación estadísticamente

significativa con ambos parámetros. La correlación calculada entre la temperatura y el NHW es así mismo estadísticamente significativa, indicando que el descenso en la temperatura podría estar relacionado con el hecho de que las masas de aire hayan recorrido a baja altura la superficie helada del mar.

La evolución del viento durante esta serie es la siguiente. Horas antes del primer descenso en el ozono la dirección del viento es SE y la velocidad superior a 10 m/s. Coincidiendo con el descenso en ozono, la dirección del viento cambia a NO/N, acompañada con un descenso en la velocidad del viento, manteniéndose varias horas inferior a 5 m/s. Las primeras horas del día 280, la dirección cambia ligeramente hacia el NE, con un leve aumento de la velocidad del viento pero siempre alrededor de 5 m/s. A las 12:00 del día 280, la dirección del viento es del S, la velocidad aumenta ligeramente manteniéndose por debajo de 10 m/s y la concentración de ozono se recupera en pocas horas. Horas después se produce el segundo evento y el viento se mantiene con dirección S constante durante toda su duración. El mínimo de ozono registrado coincide con una velocidad del viento prácticamente cero. La recuperación final de ozono lleva asociado un nuevo aumento de la velocidad del viento.

La evolución de NHW en la figura 8.1 indica que los dos descensos en el ozono están producidos por la llegada de masas de aire procedentes del MW con su recorrido muy próximo a la superficie. La figura 8.2 muestra el recorrido y la altura de las retrotrayectorias para este periodo donde se han trazado las retrotrayectorias entre los días 279:00 h y 283:00 h cada 12 horas. Las masas de aire durante todo el periodo proceden de la zona del MW, con ligeras variaciones. Al finalizar el primer ODE las trayectorias se elevan en altura, el ozono parece recuperarse, pero pocas horas después vuelven a descender produciendo un segundo mínimo, aunque la dirección del viento sigue indicando procedencia S. Después del mínimo y coincidiendo con el aumento de la velocidad del viento, las trayectorias vuelven a elevarse, con la recuperación total del ozono.

Para completar el estudio se han utilizado las imágenes de satélite de BrO procedentes del instrumento SCIAMACHY. La figura 8.3 muestra las VC de BrO para el periodo del 6 al 9 de octubre. Se observa una alta concentración de BrO sobre la zona del MW y sobre la estación durante estos días. El día 282 comienza a diluirse y desaparece el 283 (no mostrado). Es importante destacar que la masa de aire ha pasado en su recorrido a baja altura por esta zona de alta concentración de BrO. La existencia de BrO sobre la estación mostrada por el satélite, unido a la baja velocidad del viento

registrada durante el segundo ODE, puede indicar que la disminución de ozono iniciada por transporte podría haberse combinado con una destrucción química *in situ*.

Para ilustrar si esta situación de altas VC de BrO está asociada a la presencia de un sistema de bajas presiones como se ha visto en capítulos anteriores se han representado los mapas de MSLP de los días en que se registraron los dos mínimos de ozono y los cuatro días anteriores (figura 8.4 y 8.5). En ellos se han superpuesto las trayectorias que dieron origen al mínimo de ozono en ambos ODEs. Se incluye una gráfica con la altura de esta trayectoria durante su recorrido. El color de la gráfica indica el valor de MSLP en de la zona de paso de la masa de aire.

Estos mapas muestran un sistema de baja presión intenso que se desarrolla días antes en la región del MW, alcanzando su máxima intensidad el día 278, llegando a cubrir la estación de Belgrano. El sistema de baja presión estuvo asociado a fuertes vientos (velocidades superiores a 12 m/s) en la región de la baja e incluso en la estación. Aunque debido a la elevada velocidad del viento el BrO ha podido elevarse e incluso generarse a niveles altos, las masas de aire que alcanzan la estación durante el mínimo de ambos eventos, han atravesado a baja altura esta zona de baja presión.

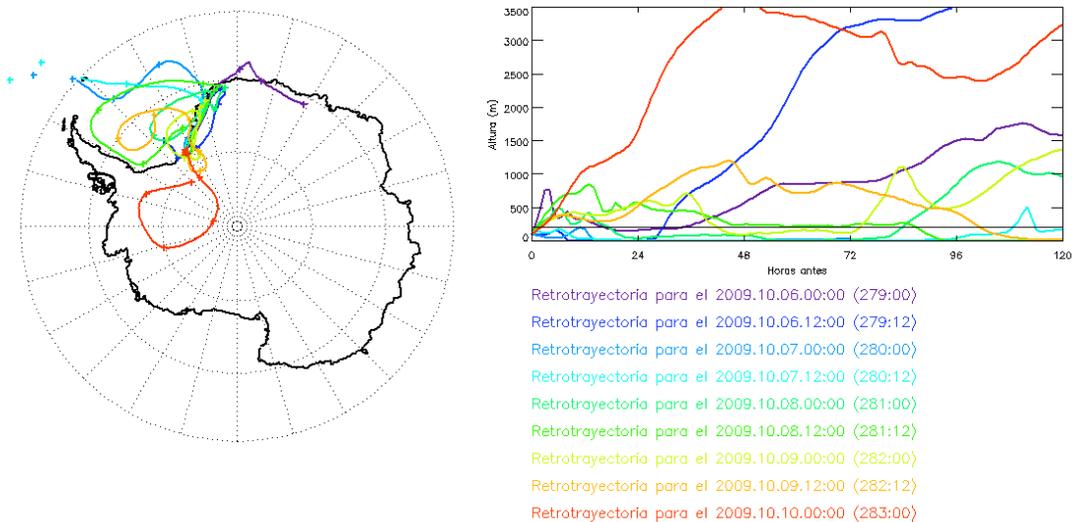


Figura 8.2. Retrotrayectorias a 120 h para el nivel 100 m retrotrayectorias entre los días 6 y 10 de octubre de 2009 cada 12 horas. Izquierda: recorrido. Derecha: Cada color representa una trayectoria como se indica con los colores de la leyenda.

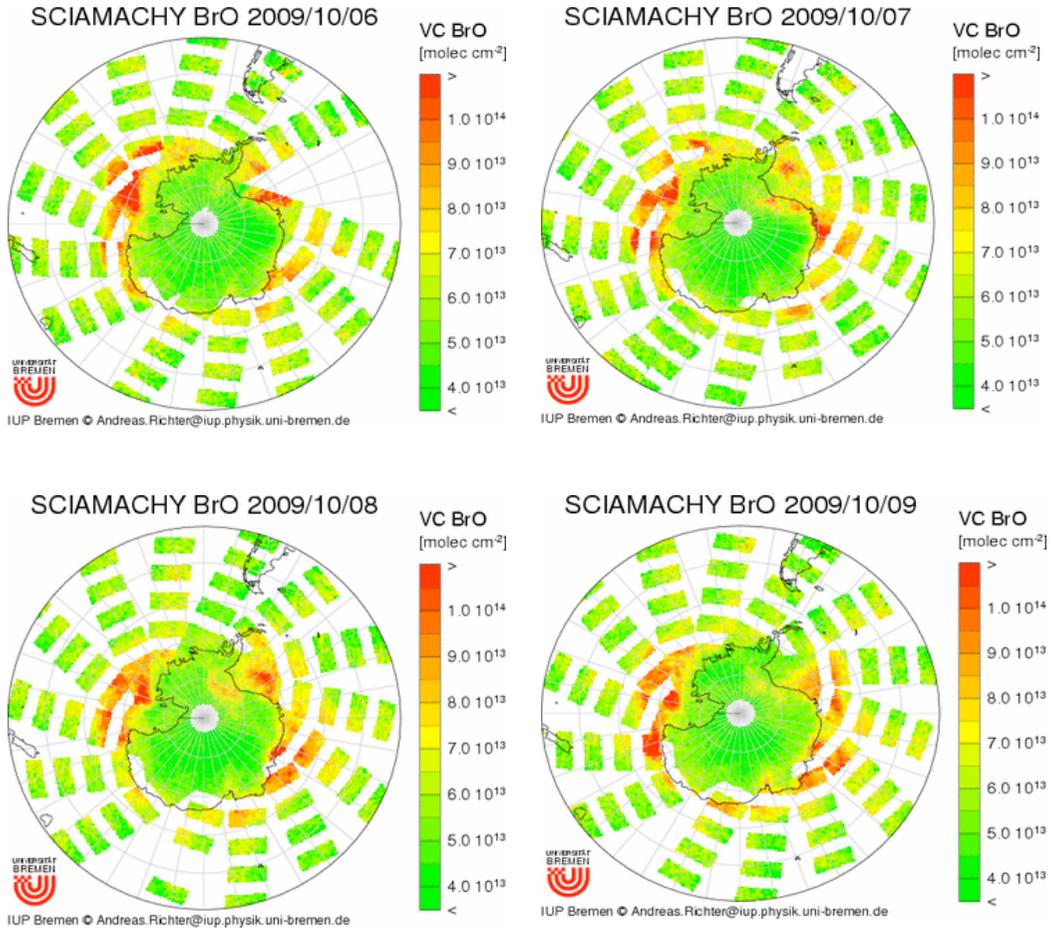


Figura 8.3. Mapas de columna vertical de BrO obtenidos por el instrumento SCIAMACHY para el periodo de días entre el 6 y 9 de octubre de 2009 (279, 280, 281 y 282). Se observa un alto contenido en BrO tanto en la zona del MW como en la estación.

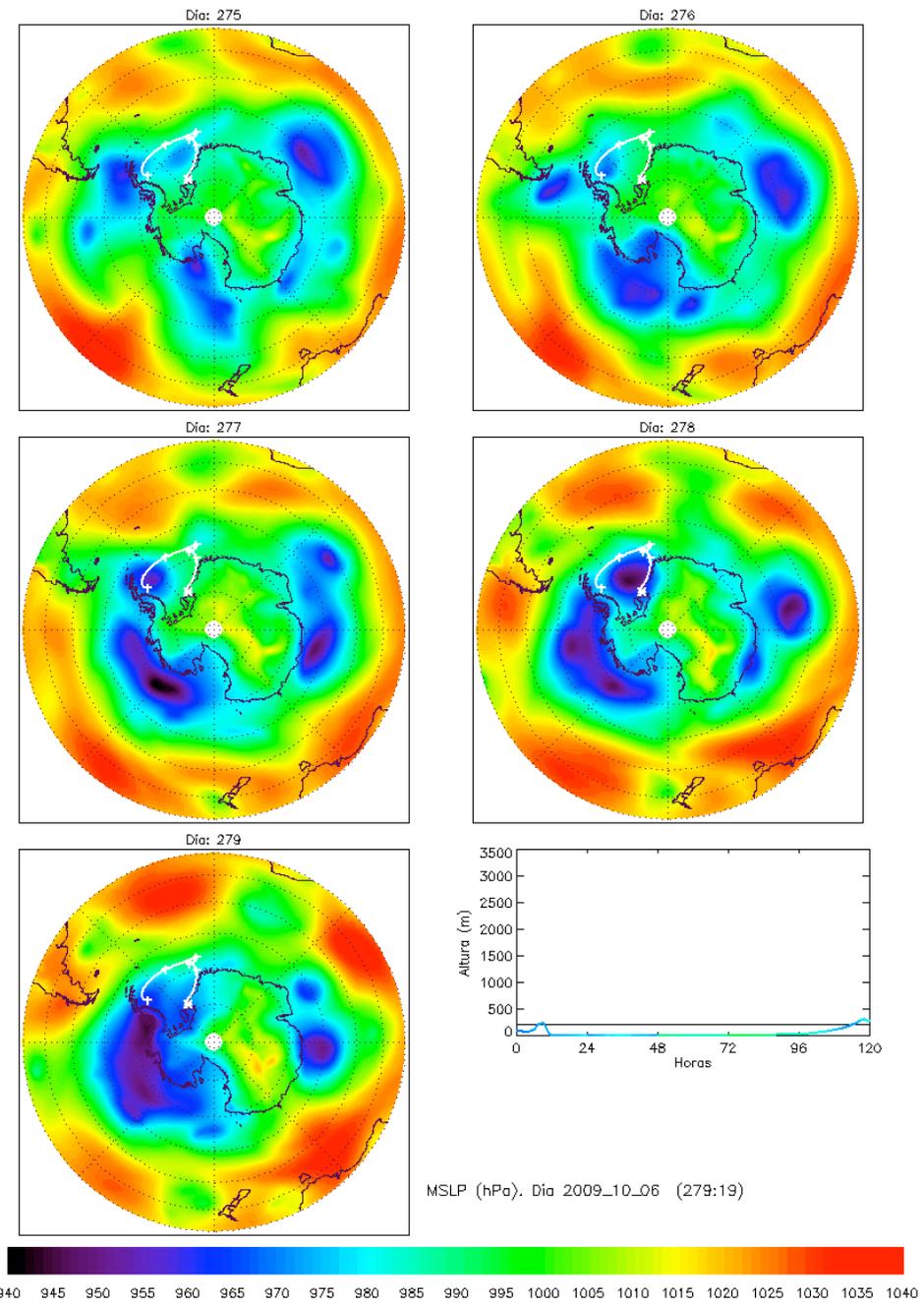


Figura 8.4. MSLP para el día del mínimo de ozono (2009.279) y los 4 días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW, ha recorrido a baja altura una baja de presión presente en la zona los días 278 y 279.

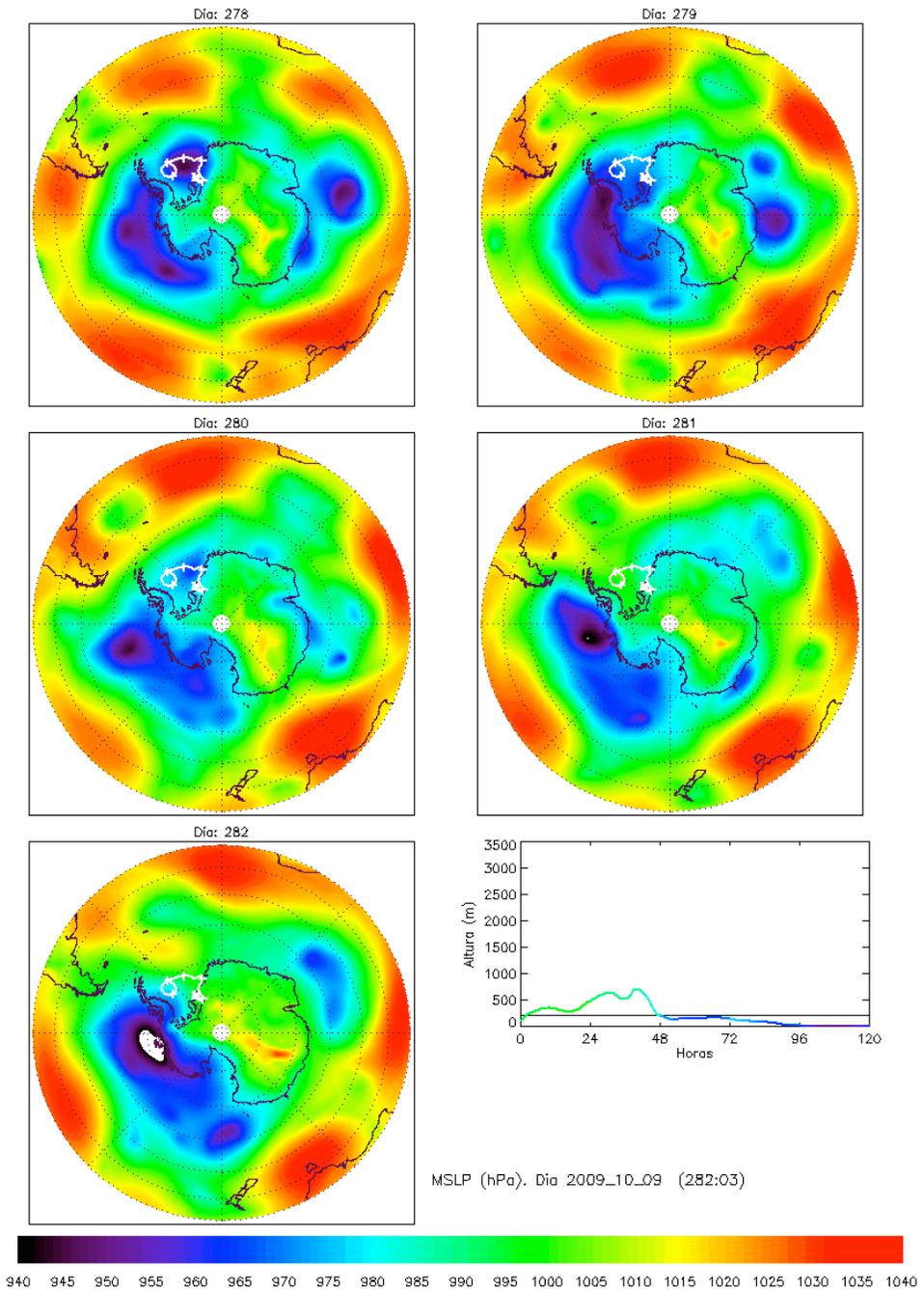


Figura 8.5. MSLP para el día del mínimo de ozono (2009.282) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a baja altura la baja de presión presente en la zona los días 278 y 279.

### 8.2.2 ODEs 18, 21, 23 y 25 de agosto de 2014 (ODEs n° 45, 46, 47 y 48)

La figura 8.6 muestra la evolución del comportamiento de ozono durante esta serie de cuatro episodios próximos en el tiempo que tuvieron lugar en agosto de 2014 (días del año: 230, 233, 235 y 237). Con el objeto de comprender los mecanismos que dieron lugar a estos eventos se ha representado la evolución del viento, temperatura e índice NHW durante el desarrollo de los mismos. Se presentan como ejemplos de ODEs de transporte consecutivos en agosto con masas de aire procedentes de una baja intensa en el MW. Las masas de aire que llegan a la estación, en al menos dos de los descensos estudiados, proceden de gran altura, trayendo aire con baja concentración de ozono a la estación. Los eventos han tenido lugar durante la noche polar, por lo que en la estación no puede producirse destrucción química de ozono *in situ*.

Durante estos días la concentración de ozono en superficie registró cuatro descensos consecutivos. Dos de ellos catalogados como ODEs intensos y los otros dos como ODEs leves o parciales. La tabla IV.1 del anexo IV muestra la su duración, intensidad, tipo de ODE y coeficiente de disminución para estos eventos. La tabla muestra además los coeficientes de correlación de la concentración de ozono con la temperatura en la estación en estos cuatro eventos. Se ha encontrado una correlación del ozono con NHW estadísticamente significativa, en el tercer y cuarto evento. La correlación calculada entre la temperatura y NHW es así mismo estadísticamente significativa para los dos últimos eventos.

La estación meteorológica registra velocidades alrededor de 10 m/s y dirección S el día previo al primer descenso. El día 230 la dirección del viento cambia a O, coincidiendo con un descenso en la velocidad (se mantiene inferior a 5 m/s). La concentración de ozono desciende a 15 ppbv (56% de disminución) durante las últimas horas del día 230. Posteriormente se produce un aumento y descenso en la velocidad del viento asociado a un aumento y disminución en la concentración de ozono respectivamente. Este comportamiento da lugar a un evento caracterizado con forma en W. Cuando el ozono se recupera, la dirección del viento cambia a S, sin cambio en la velocidad del viento en esta ocasión. Los recorridos de las masas de aire son muy próximos a la costa, y se elevan coincidiendo con el final del primer ODE.

Poco más de 24 h después, se produce un segundo descenso (52% de disminución) coincidiendo con un nuevo cambio de la dirección del viento, en este caso a dirección NE. Durante este descenso, la velocidad, es algo superior a 5 m/s, disminuyendo ligeramente durante las 5 h en las que el ozono se mantiene en su nivel mínimo. Un

aumento en la velocidad del viento y cambio a dirección S, provoca de nuevo la recuperación del ozono. Las trayectorias mantienen el mismo recorrido que en el ODE anterior, aunque muy próximas a la costa, por lo que NHW es cero durante este segundo ODE. Sin embargo, estas masas de aire pueden haber llevado a la estación aire pobre en ozono procedente de la línea de costa.

El tercer descenso se inicia un día después. De nuevo, un cambio en la dirección del viento provoca el descenso de la concentración de ozono. En este caso la disminución de ozono es del 82% respecto a su valor inicial. La velocidad del viento se reduce, manteniéndose inferior a 5 m/s varias horas. La concentración de ozono se mantiene en este nivel mínimo durante 5 h, y comienza a recuperarse con el aumento de la velocidad del viento. Las trayectorias son procedentes del MW. Durante el tercer y el cuarto evento, la dirección del viento se mantiene entre O y NE, y la velocidad del viento alrededor de 5 m/s. La altura de las trayectorias varía, estas se elevan durante las primeras horas del día 236 y descienden de nuevo dando lugar al cuarto ODE.

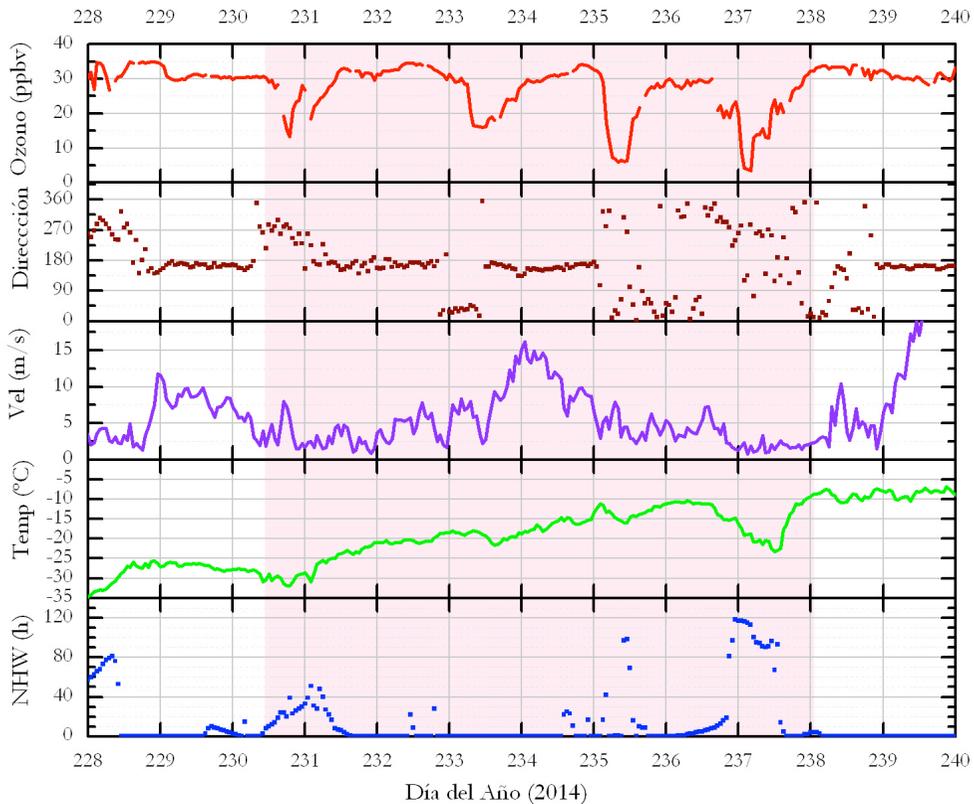


Figura 8.6. Gráficas de ozono, dirección del viento, velocidad del viento, temperatura y NHW para la serie de eventos de los días 18, 21, 23 y 25 de agosto de 2014.

No se muestran los mapas de BrO del satélite ni los obtenidos con el instrumento MAXDOAS de tierra ya que todavía no hay datos disponibles de la zona, debido a la ausencia de radiación solar a latitudes tan altas, necesaria para las medidas.

El día 233 se forma una intensa baja de presión sobre al norte del MW, próxima a la costa. Esta situación corresponde al patrón 1 de comportamiento obtenido en el análisis de conglomerados de MSLP en el capítulo 6. Las figuras 8.7 y 8.8 muestran los MSLP para los días 233 y 235 respectivamente. También se incluyen los mapas de los cuatro días anteriores para cada evento. Se han representado las trayectorias para el día del mínimo. Los mapas de las figuras muestran en ambos casos como la trayectoria en el momento del mínimo de ozono se aproxima a la estación bordeando la costa pero no a una altura inferior a 200 m durante su recorrido. La gráfica que muestra la altura de la masa de aire durante su recorrido se ha pintado utilizando la escala de color MSLP de manera que puede observarse fácilmente los valores de presión en superficie en el momento del paso de la trayectoria.

Se observa en la figura 8.7 que la altura de la trayectoria es superior a 200 m (altura = 557 m) durante el paso de la masa de aire por la baja de presión. Los mapas de vientos muestran fuertes vientos, de alrededor de 25 m/s en la zona (no mostrados). La velocidad de viento en la estación también es elevada. Como se ha expuesto en secciones anteriores, el viento a velocidad elevada puede elevar BrO en superficie a mayor altura produciendo una disminución de ozono por encima de la capa límite. La disminución de ozono registrada ese día en la estación podría haberse generado a una altura superior a los 200 m considerados. Esto explica que ese día, aún produciéndose un ODE, NHW es cero para todo el evento.

La situación sinóptica para el tercer evento de la serie es similar (figura 8.8), sin embargo, la trayectoria en este caso se origina en el MW. El análisis de las retrotrayectorias indica que la masa de aire pasa por la zona de baja presión tres días antes, y la altura a su paso es de 1354 m. El viento en la estación es inferior a 5 m/s durante algunas horas, dando lugar a un evento más intenso que mantiene el valor del mínimo de ozono durante algunas horas.

Las masas de aire que llegan a la estación el día 237, también han pasado por esa baja de presión cuatro días antes. En este caso la masa de aire recorre a muy baja altura y su recorrido es sobre la zona del MW en su totalidad. En la figura 8.6 se observa como el índice NHW aumenta coincidiendo con los valores más reducidos de la concentración de ozono.

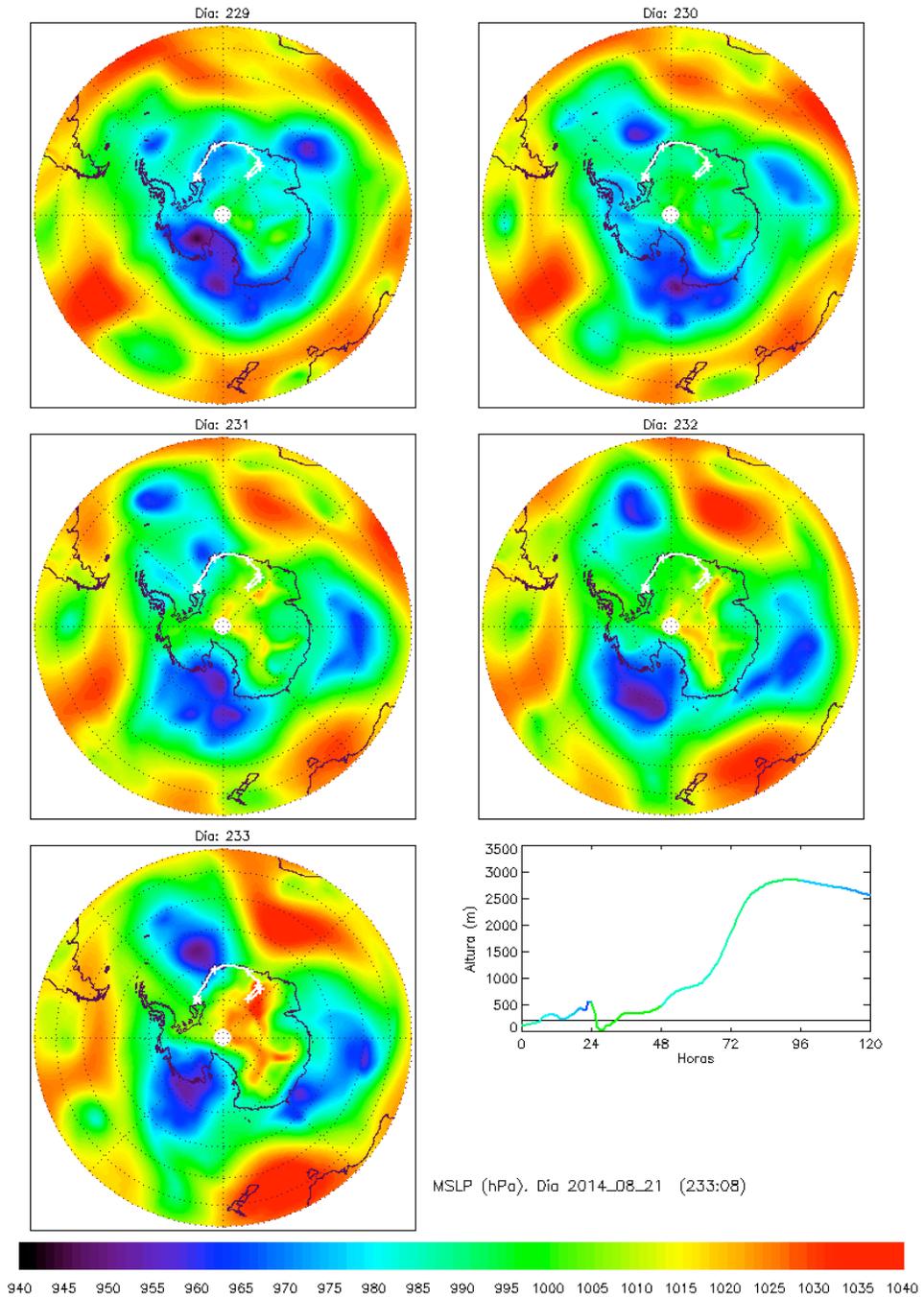


Figura 8.7. MSLP para el día del mínimo de ozono (2014.233) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a 557 m de altura la baja de presión presente en la zona ese día.

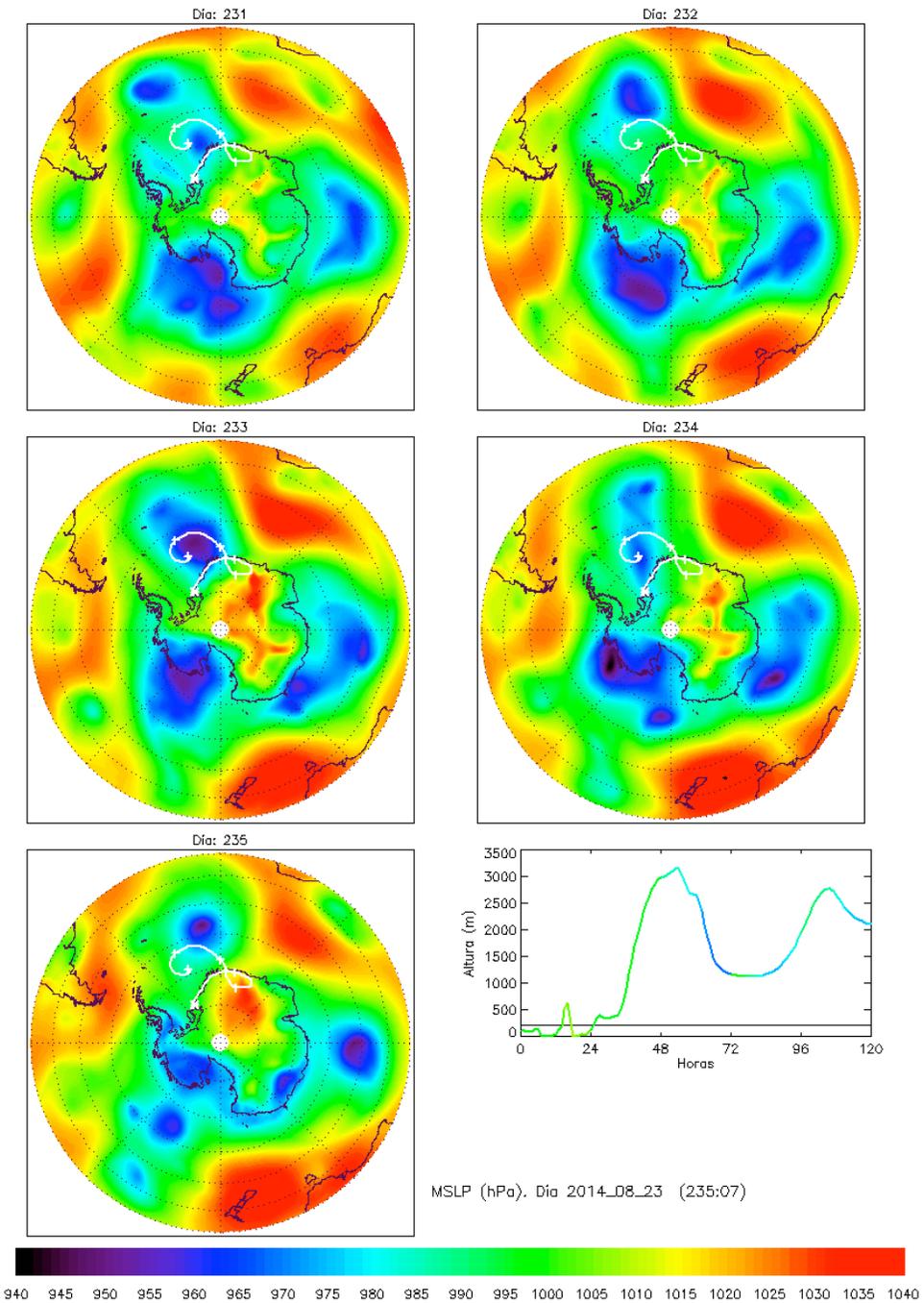


Figura 8.8. MSLP para el día del mínimo de ozono (2014.235) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a 1354 m de altura la baja de presión presente en la zona el día 233.

### 8.2.3 ODEs 5, 9 y 11 de septiembre de 2013 (ODEs n° 37, 38 y 39)

El siguiente ejemplo que se presenta corresponde a una serie de tres ODEs consecutivos que tienen lugar en septiembre de 2013 (días del año: 248, 252, 254). Al igual que en los ejemplos anteriores, la figura 8.9 muestra la evolución de ozono, dirección y velocidad del viento, temperatura e índice NHW durante los días de los eventos. En este ejemplo se ha podido añadir los valores de la DSCD de BrO medidas por el instrumento NEVA II instalado en la estación. Se presentan como ejemplos de ODEs de transporte consecutivos con masas de aire procedentes de una baja intensa en el MW que han podido ser potenciados por una destrucción química *in situ* debido a la existencia de BS en la estación.

Durante estos días la concentración de ozono en superficie registró tres descensos consecutivos. Cada uno de ellos está motivado por una situación sinóptica diferente en el MW. El primer descenso, con leve disminución en la concentración de ozono, pertenece al patrón 4 de MSLP, en el que no existe una baja de presión en la región. Los dos siguientes corresponden al patrón 3, con una baja moderada en el MW. La destrucción de ozono es intensa en estos dos últimos casos.

La tabla IV.1 del anexo IV muestra la su duración, intensidad, tipo de ODE y coeficiente de disminución para estos eventos.

El día 246 la dirección del viento cambia de S a O, y se mantiene durante algunas horas variable O-NE. El NEVA II indica que las DSCD de BrO aumentan ligeramente sobre la estación. Las trayectorias ese día se observan bajas durante sus últimas horas y muy próximas a la costa. Esta situación indica que ha podido llegar a la estación una masa de aire rica en BrO y poco ozono. Durante las últimas horas del día 247 la velocidad del viento aumenta considerablemente, se superan durante varias horas los 12 m/s indicando la posibilidad de BS en la estación. El NEVA II también registra un aumento del BrO sobre la estación. Las trayectorias son más bajas y el índice NHW aumenta durante ese día.

El día 248 amanece a las 9:00 y anochece a las 19:00 horas aproximadamente, de forma que las horas de luz coinciden con una mayor destrucción de ozono, y a las 19:00, comienza la recuperación. Este ODE se caracteriza por un lento descenso de la concentración de ozono con posibilidad de BS en la estación, elevadas DSCD de BrO sobre la estación y una destrucción de ozono durante las horas de luz. Todas estas condiciones sugieren que la disminución de ozono podría haberse potenciado con una destrucción de ozono química *in situ*.

Los días 249 y 250 la DSCD de BrO desciende ligeramente. La dirección del viento, aunque variable, parece restablecerse a S, y la velocidad se mantiene alrededor de 5 m/s.

De nuevo, al inicio del día 251 el ozono desciende, esta vez más bruscamente y con intensidad superior al anterior ODE. El inicio del descenso coincide con un cambio en la dirección del viento a NE, la velocidad se mantiene alrededor de 5 m/s y se produce un aumento de NHW hasta la llegada del mínimo el día 252.

El día 252 se origina una baja intensa en el MW próxima a la estación, como se observa en la figura 8.12. Las masas de aire que llegan a la estación durante las horas del mínimo de ozono han recorrido a baja altura esta zona. La fase de recuperación de ozono viene asociada a un aumento de la velocidad del viento, las trayectorias se elevan y cambian su trayectoria llevando a la completa recuperación del ozono.

El día 252 se realizó un sondeo de ozono en la estación, la gráfica del mismo se presenta en la figura 8.11. En el eje superior de la figura se muestra la temperatura potencial y el eje inferior la concentración de ozono.

La altura de la disminución de ozono se observa desde la superficie hasta 1800 m. Como se observa en el perfil de temperatura potencial la capa de inversión limita la disminución de ozono en altura. En este caso se observa una rápida variación del gradiente de la temperatura potencial, con  $d\Theta / dz = 0.05 \text{ K/m}$ , acompañada de un fuerte gradiente vertical de ozono.

Para analizar la situación dinámica del evento se han representado las retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a la estación en cuatro niveles seleccionados (100, 500, 1000 y 2000 m). Los recorridos de estas trayectorias son similares en los cuatro niveles, al menos los primeros días han estado las últimas 24 h sobre el MW. Las retrotrayectorias de 100 y 500 m presentan un comportamiento muy similar en cuanto a altura. Ambas han estado durante todo su recorrido a muy baja altura sobre el MW. A niveles superiores, la trayectoria a 1000 m procede de niveles más altos, sin embargo a esta altura la concentración de ozono en la estación es reducida. La trayectoria ha podido llevar aire pobre en ozono hasta esta altura procedente del sector del MW, confirmando la existencia de BrO y poca concentración de ozono a 1000 m de altura y durante una baja de presión. No se dispone de una trayectoria a 1500 m.

Para confirmar la presencia de BrO se muestran las imágenes del instrumento GOME-2 en la figura 8.10 para los días 253 y 254. Todavía no se disponen de datos

sobre la estación. El satélite muestra una mancha de BrO sobre la zona, coincidiendo con la aparición de la baja de presión sobre el MW. No se muestran los días previos por no haber datos del satélite sobre la región.

El día 254 llegan a la estación masas de aire que han recorrido esta zona de baja presión (figura 8.13) y posiblemente alta concentración en BrO, pudiendo llevar a la estación aire con bajo contenido en ozono y rico en BrO. El MAXDOAS también observa un aumento considerable en la concentración de BrO. Como hemos comentado anteriormente, generalmente los descensos bruscos en la concentración de ozono están asociados a mecanismos de transporte. En este caso descenso inicial en la concentración de ozono es muy rápido por lo que se deduce que el evento es de transporte. De la información adicional como son las altas velocidades de viento, superiores en ocasiones a 12 m/s, y los datos meteorológicos elaborados por los operadores de la base que revelan tormenta y BS en los alrededores de la estación, se concluye que esta disminución originada inicialmente por condiciones dinámicas ha podido verse potenciada por una destrucción química *in situ*. Es necesario señalar que en condiciones de nubes y BS la resolución vertical de las medidas MAXDOAS se ve afectada de manera considerable. El final del evento coincide con un cambio de las trayectorias que llegan a la estación, que inicialmente se elevan para poco después modificar su recorrido.

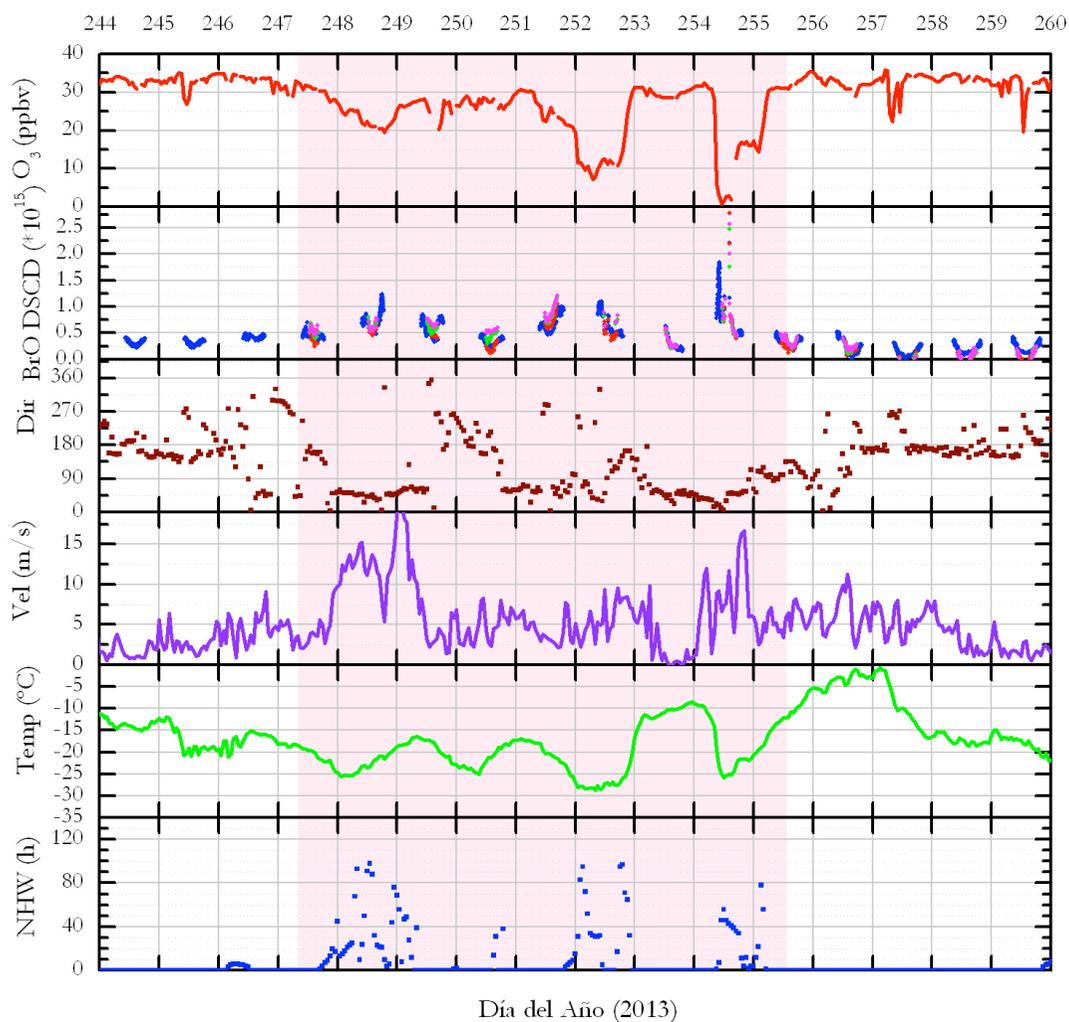


Figura 8.9. Gráficas de ozono, DSCD de BrO, dirección del viento, velocidad del viento, temperatura y NHW para la serie de eventos de los días 5, 9 y 11 de septiembre 2013.

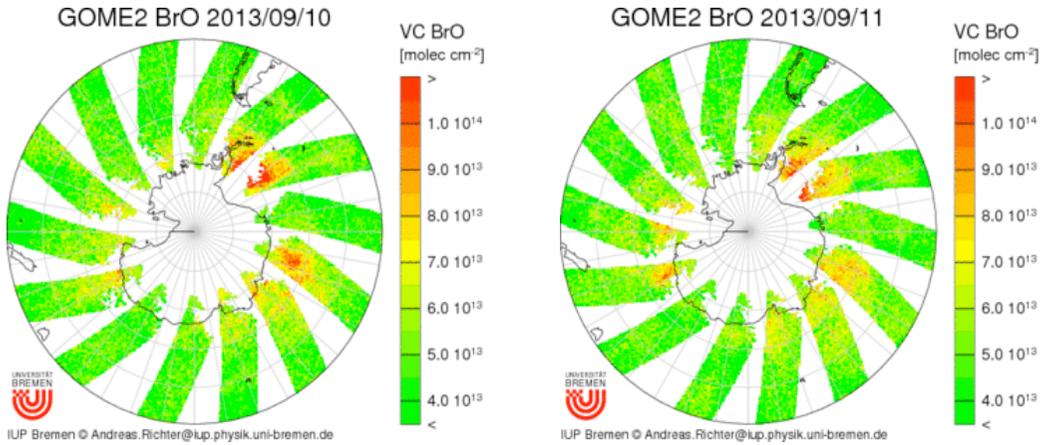


Figura 8.10. Mapas de las VC de BrO del instrumento GOME-2, para los días 10 y 11 de septiembre de 2013.

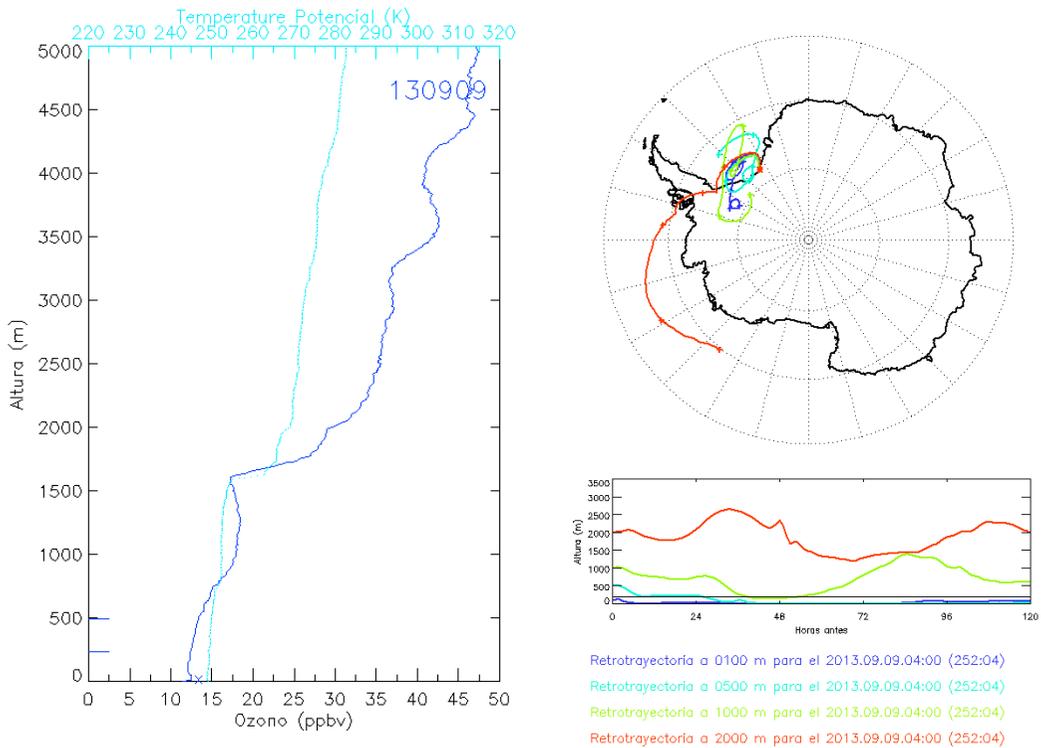


Figura 8.11. Izquierda: sondeo de ozono realizado el 9 de septiembre de 2013 durante el mínimo de ozono (azul oscuro). En azul claro se presenta el perfil de temperatura potencial. Derecha: retrotraectorias para el día 2013.09.09 a las 04 h a 4 niveles: 100 (azul), 500 (azul claro), 1000 (verde) y 2000 (rojo).

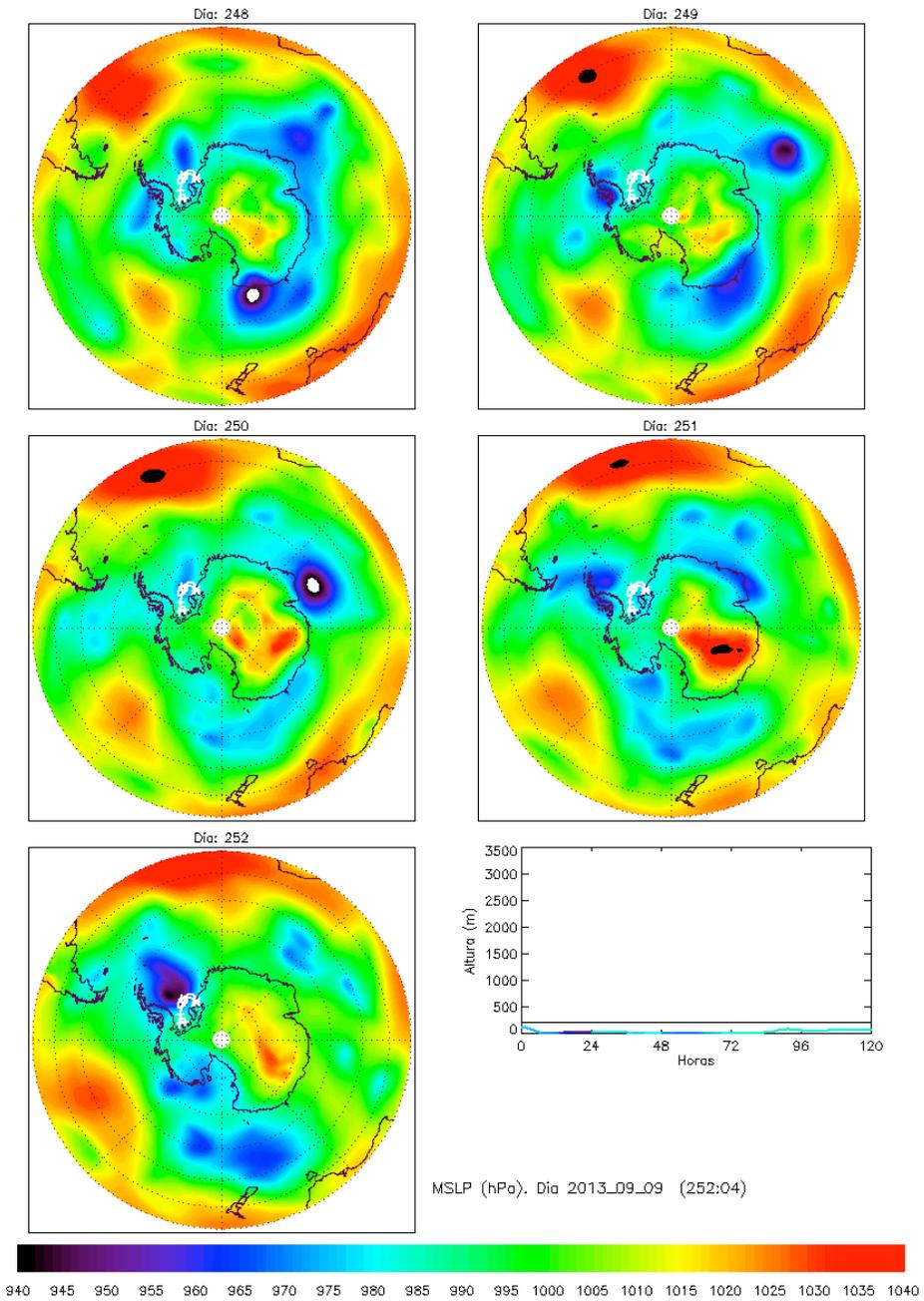


Figura 8.12. MSLP para el día del mínimo de ozono (2013.252:04) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a baja altura la baja de presión presente en la zona ese mismo día.

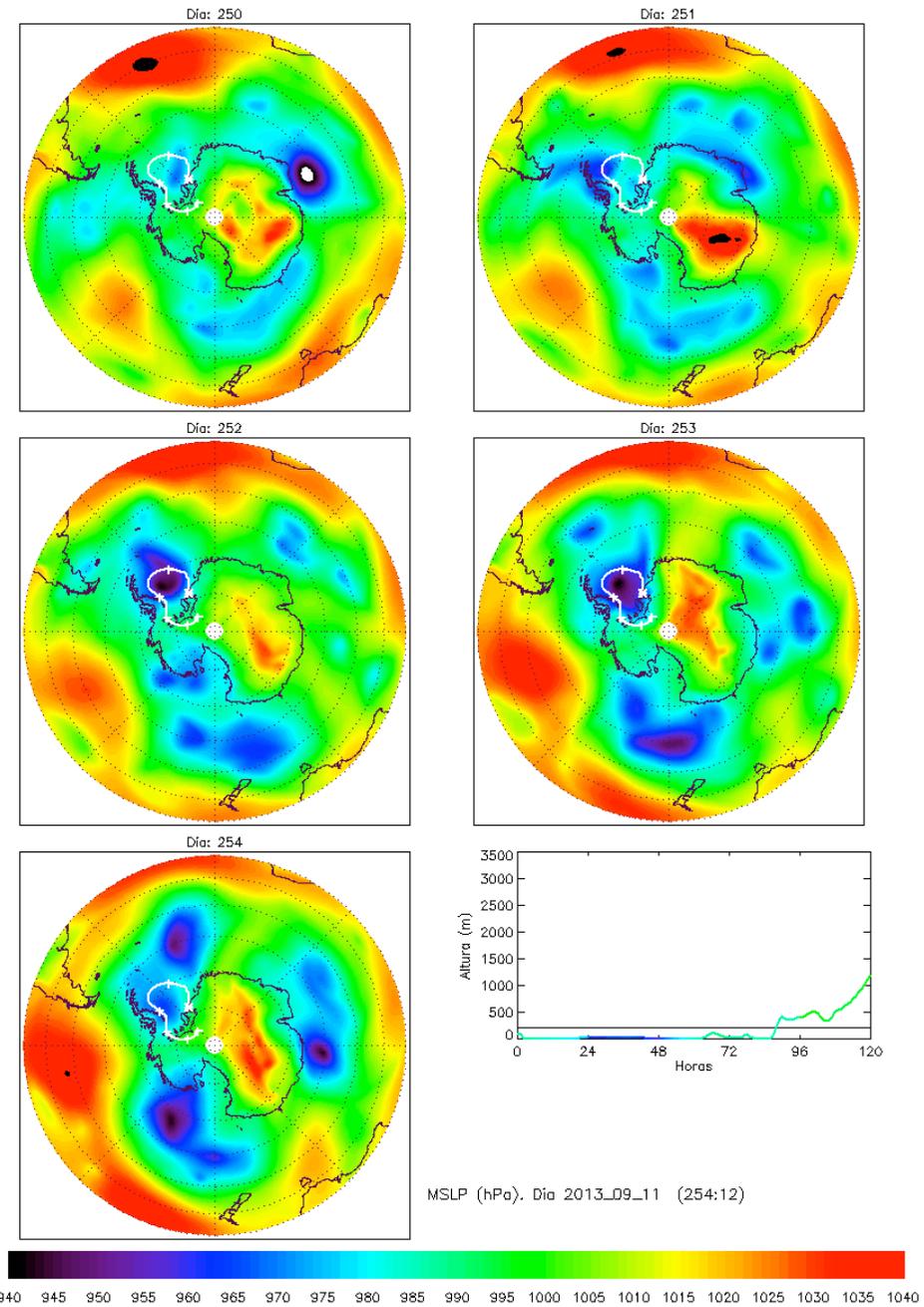


Figura 8.13. MSLP para el día del mínimo de ozono (2013.254:12) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a baja altura la baja de presión presente en la zona el día 253.

#### 8.2.4 ODEs 11, 15 de septiembre de 2011 (ODEs n° 25 y 26)

Este periodo consiste en dos ODEs que tuvieron lugar los días 11 y 15 de septiembre de 2011 (días del año: 254 y 258). El primer evento es Tipo I-W, y el segundo Tipo I-U, ambos de corta duración. Se han elegido estos dos eventos como casos representativos de una situación en la que no ocurre en presencia de un sistema de baja presión en la región del MW.

La tabla IV.1 del anexo IV muestra la duración, intensidad, tipo de ODE y coeficiente de disminución para estos eventos (ODEs 25 y 26 de la tabla).

La figura 8.15 representa la evolución del ozono y de las variables temperatura, viento y NHW. La situación meteorológica observada los días previos al evento y durante los tres descensos consecutivos de ozono se describe a continuación. El día 253 la estación meteorológica registra velocidades de viento superiores a 5 m/s con algún pico de velocidad de hasta 15 m/s. La dirección del viento es variable, predominantemente S. Las últimas horas del día 253 se observa que la dirección del viento cambia a O, acompañada de una reducción de la velocidad ( $v < 5$  m/s). Con estas condiciones, la concentración de ozono experimenta una disminución gradual hasta alcanzar una concentración inferior a 10 ppbv. A final del día 254 el ozono comienza a recuperarse coincidiendo con un ligero aumento de la velocidad del viento (7 m/s).

Pocas horas después el ozono vuelve a disminuir alcanzando un segundo mínimo el día 255. Durante las primeras horas del día 256, la dirección del viento se establece a S, y con el aumento de la velocidad el ozono se recupera alcanzando el nivel de concentración de fondo. Esta situación mantenida de atmósfera estable se rompe y el ozono se diluye mezclándose con capas más altas.

La situación dinámica que ha dado lugar a estos eventos es la siguiente. Durante todo el tiempo las trayectorias proceden de la zona del MW y han viajado sobre la superficie helada a muy baja altura. Esto se refleja en un elevado índice NHW durante estos días.

En cuanto a las condiciones químicas, los mapas de BrO del instrumento SCIAMACHY muestran una nube de elevado BrO persistente durante estos días sobre el MW (figura 8.14). Así mismo, el equipo MAXDOAS muestra un aumento en la concentración de BrO, aunque no tan elevado como en otros casos estudiados. Sin embargo, es importante destacar que el día 254 las medidas de BrO realizadas a ángulos

de observación más bajos ( $IEA = 2^\circ$  y  $IEA = 5^\circ$ ) son las que muestran más elevadas DSCD de BrO. Este hecho puede apreciarse en la gráfica inferior de la figura 8.15. A pesar de no disponer actualmente de un perfil de BrO, estos resultados sugieren que el aumento de BrO podría haberse producido en las capas bajas de la atmósfera.

La baja velocidad del viento asociada a un aumento de BrO en la estación, da lugar a una destrucción de ozono que alcanza su mínimo durante las horas de mayor intensidad de radiación. Todos estos hechos indican que la destrucción por transporte puede haberse incrementado por una destrucción química *in situ* en este evento.

El análisis hora a hora de las trayectorias muestra que entre este evento y el del día 258, las trayectorias no modifican su recorrido, pero sí su altura, de forma que la altura de la trayectoria es la que modula la concentración del ozono en superficie. El día 258 ocurre una situación similar a lo ocurrido en el inicio del evento anterior. La dirección del viento cambia al sector del MW, la velocidad del viento disminuye, y NHW aumenta, ya que las trayectorias descienden en altura. Este segundo evento también se disuelve cuando la dirección del viento se reestablece a S y la velocidad del viento aumenta a un valor superior a 5 m/s.

Las figuras 8.16 y 8.17 muestran los mapas de MSLP para los días en los que el ozono registró sus valores mínimos. Como se mencionó anteriormente en estos días ni en los días anteriores se produce una baja de presión en la región del MW como se ha visto en otros ejemplos. En ambos eventos la situación que ha dado lugar a estos eventos es la llegada de masas de aire que han viajado a baja altura sobre el mar helado, como muestran las retrotrayectorias que llegan a la estación en el momento del mínimo de ozono. Este hecho es el que explica la destrucción de ozono por BrO sobre el mar helado. Los datos de satélite muestran altas concentraciones de BrO sobre el MW de manera persistente. Además, de las observaciones MAXDOAS se intuye que el BrO se encuentra sobre las capas bajas durante el primer evento. Por otro lado, se registra muy baja velocidad del viento durante estos días. Podría interpretarse que los eventos de disminución de ozono se producen por transporte a baja altura y, en particular el primero de ellos, podría haberse incrementado por una destrucción química *in situ*.

Para estos dos eventos, los coeficientes de correlación entre la concentración de ozono y la temperatura en la estación son altos. También se ha encontrado una correlación entre el ozono y NHW estadísticamente significativa. Además existe una correlación entre la temperatura y NHW estadísticamente significativa, indicando que el descenso en la temperatura podría estar relacionado con el hecho de que las masas de

aire hayan recorrido a baja altura la superficie helada del mar. Los coeficientes encontrados pueden verse en la tabla IV.1 del anexo IV.

En este caso también se observa que las leves variaciones en la altura de las trayectorias modulan la concentración de ozono en la estación.

Hasta ahora se ha relacionado las explosiones de BrO con destrucciones de ozono, sin embargo, también se observa que en ocasiones, explosiones de BrO no van acompañadas con eventos de disminución de ozono. El día 2011.251 (8 de septiembre), se produce una de las más intensas explosiones de BrO detectadas por el NEVA II en el periodo total de medidas. En esta ocasión, se observa una leve disminución de ozono, sin embargo, no llega a la intensidad de un ODE. La observación de la procedencia y recorrido de las masas de aire (no mostrada) indica que estas proceden a muy baja altura de la costa del MW con una velocidad del viento alrededor de 10 m/s. En muy pocas horas, la trayectoria se modifica, ahora procede de NO y coincide con la dirección del viento. Todo parece indicar que ha llegado una masa de aire con alto contenido en BrO pero el ozono se ha destruido muy poco. Por otro lado y como ya se ha comentado, las DSCD no permiten discriminar la altura a la que se encuentra el BrO. Es posible que el instrumento esté midiendo el BrO en niveles altos de la troposfera.

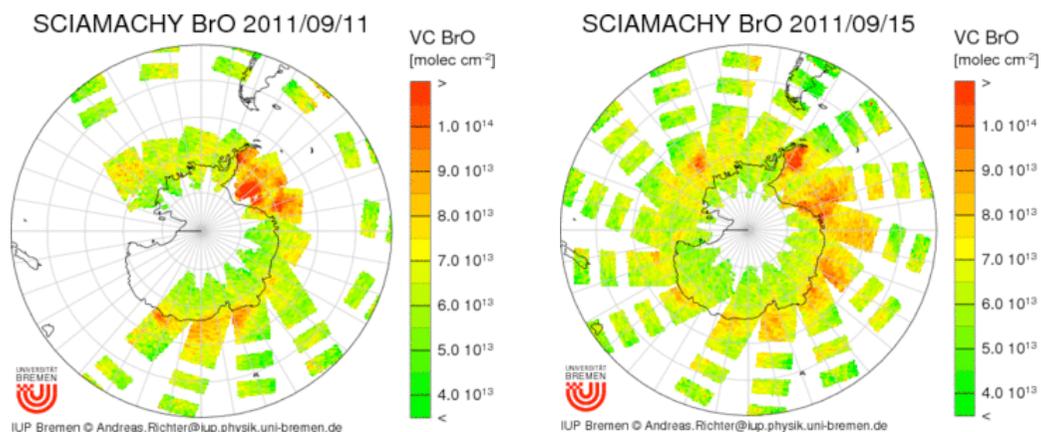


Figura 8.14. Mapas de las VC de BrO del instrumento GOME-2, para los días 11 y 15 de septiembre de 2011.

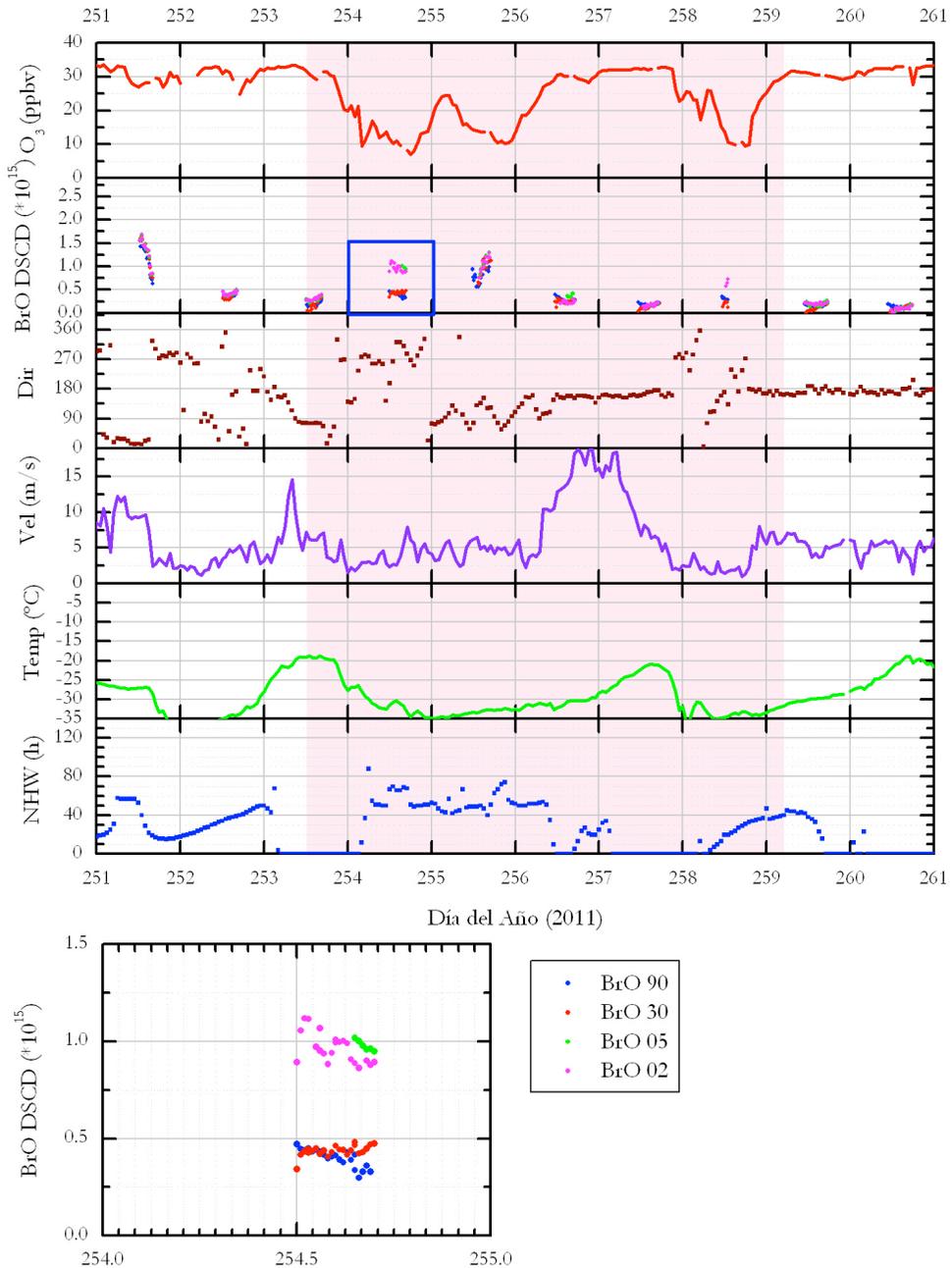


Figura 8.15. Gráficas de ozono, DSCD de BrO, dirección del viento, velocidad del viento, temperatura y NHW para la serie de eventos de los días 11 y 15 de septiembre 2015. La gráfica inferior muestra las DSCD de BrO para los distintos ángulos de elevación del MAXDOAS del día 254.

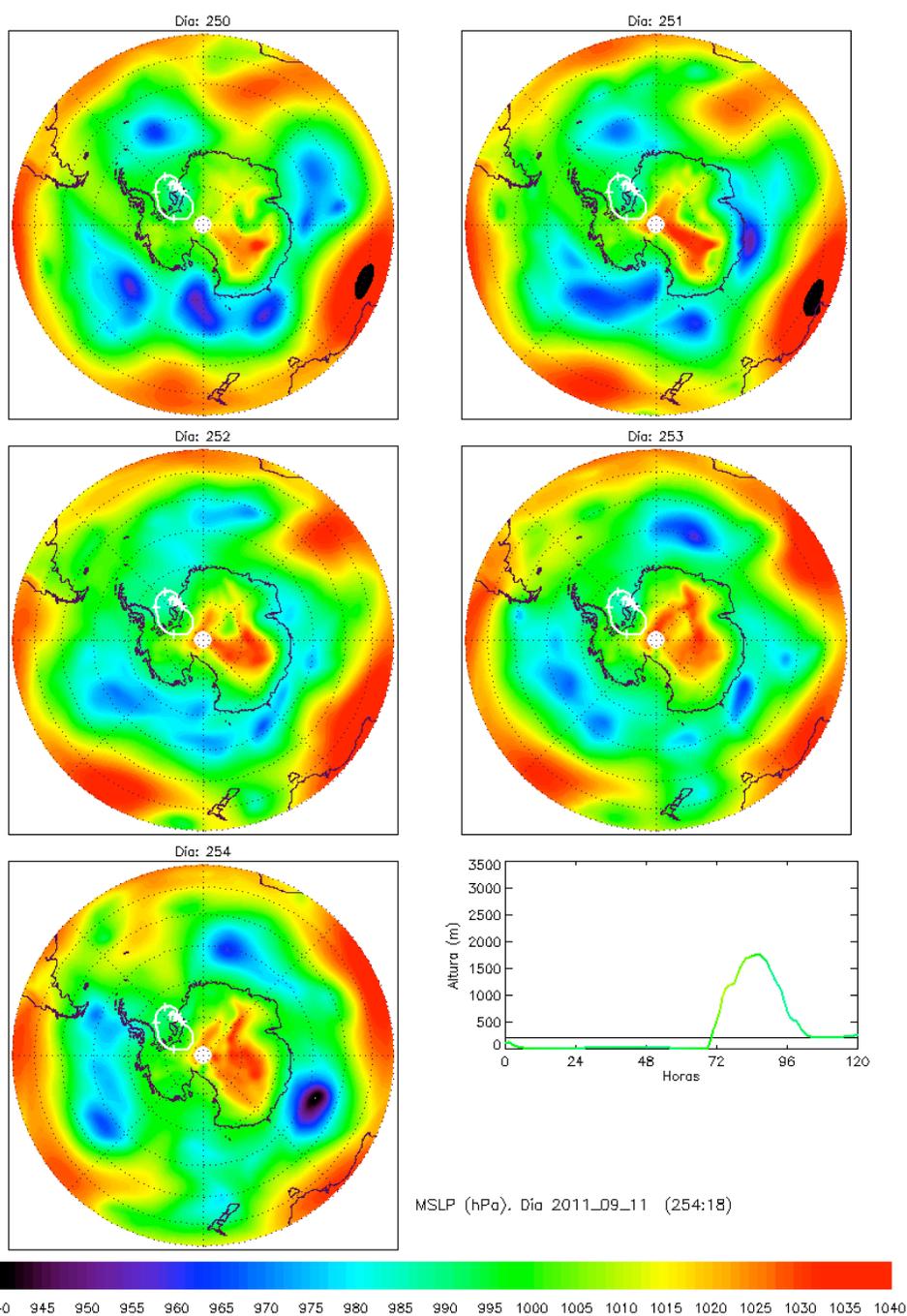


Figura 8.16. MSLP para el día del mínimo de ozono (2011.254:18) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a baja altura la superficie del MW. No se observa una baja de presión en la región por el paso de la masa de aire.

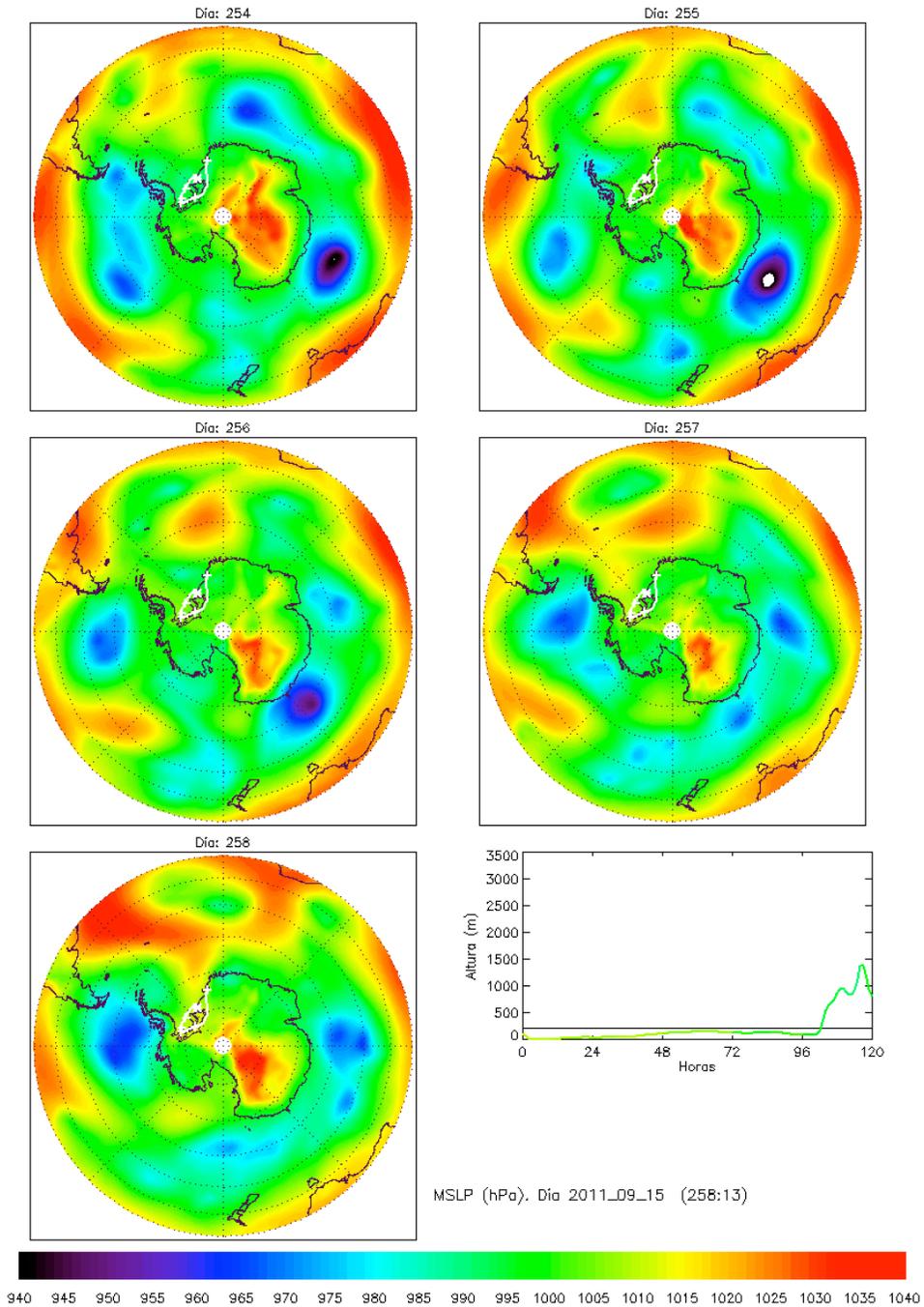


Figura 8.17. MSLP para el día del mínimo de ozono (2011.258:13) y los cuatro días anteriores. La masa de aire que alcanza la estación ese día, durante su paso por el MW ha recorrido a baja altura la superficie del MW. No se observa una baja de presión en la región por el paso de la masa de aire.

### 8.2.5 ODEs 26 de octubre de 2011 (ODE n° 30)

Este periodo consiste en un ODE largo que tuvo lugar entre los días 21 de octubre y 3 de noviembre de 2011 (días del año 294 y 307 respectivamente). Este es uno de los eventos de disminución de ozono más largos detectados, con una duración total de más de 14 días. El día 26 de octubre (299) se detecta la concentración mínima del periodo, alcanzando un 71% de destrucción, por lo que ha sido catalogado como Tipo I. Se ha elegido este evento como caso representativo de un ODE largo, donde se observa con claridad como el recorrido de la trayectoria, así como su altura, modula la concentración de ozono.

La tabla IV.1 del anexo IV muestra la duración, intensidad, tipo de ODE y coeficiente de disminución para este evento (ODE 30 de la tabla). Los coeficientes de correlación del ozono con la temperatura y NHW, y de NHW con temperatura, son estadísticamente significativos en los tres casos.

La figura 8.18 presenta la evolución del ozono durante este periodo de tiempo así como la situación meteorológica registrada en la estación y el índice NHW. También se incluyen los valores de las DSCD de BrO medidas por el instrumento NEVA II instalado en la estación.

El procedimiento de cálculo del inicio de los ODEs expuesto en el capítulo 6 indica que el evento se inició el día 294. Sin embargo, a partir de la observación de las trayectorias y de la velocidad del viento durante el ODE, se deduce que el inicio del ODE es el día 296. La procedencia de las masas de aire del interior del continente durante los días anteriores podrían haber llevado a la estación una masa de aire rica en ozono (véase en la figura 8.18 como los valores de ozono los días 292 y 293 son muy superiores a la media climatológica). Es por tanto a partir del día 296, coincidiendo con un cambio en la dirección del viento a procedente del NE y con la llegada de las masas de aire de la zona del MW, cuando realmente la concentración de ozono comienza a disminuir.

Durante estos días, el viento procede del NE sin grandes cambios hasta el día 300. Esta dirección del viento viene normalmente acompañada de velocidades elevadas. En este periodo la velocidad supera los 10 m/s en varias ocasiones, y siempre superior a 5 m/s. A pesar de que la velocidad del viento es suficiente para la generación de BS, se sabe que en este periodo de tiempo no se ha producido, ya que los observadores de la estación no informan de BS sobre Belgrano. El día 300, que es cuando la concentración de ozono alcanza el valor mínimo, cambia la dirección del viento, ahora procedente del

S, y se reduce considerablemente su velocidad. El ozono comienza a recuperarse pero muy lentamente, probablemente debido a la baja velocidad del viento. Se observan cambios en la dirección del viento asociados a un aumento en NHW y a esporádicas disminuciones en la concentración de ozono. El final del ODE también es incierto.

Los valores de DSCD procedentes del NEVA II muestran un ligero aumento durante estos días, en especial durante los días 296, 297 y 299 (el día 298 no hay datos), coincidente con el aumento en NHW. Probablemente hayan llegado a la estación masas de aire ricas en BrO procedentes de la región del MW. Las velocidades de los vientos estos días no son lo suficientemente bajas como para que tenga lugar destrucción química de ozono. Los mapas proporcionados por los satélites también muestran presencia de BrO en la estación y sobre el MW durante este periodo (en la figura 8.19 se muestran como ejemplos dos días de este periodo). Puede apreciarse en el mapa del día 302, que el satélite si muestra BrO sobre la estación, a pesar de que el MAXDOAS no detecta ningún aumento.

Al observar en detalle los recorridos y las alturas de las trayectorias se deduce que son estos los que están modulando la concentración de ozono. Durante este periodo, el ozono desciende cuando la masa de aire procede de baja altura y de la zona del MW. Si la altura de la masa de aire se eleva, la concentración de ozono también aumenta ligeramente, como ocurre a partir del día 303 a las 06 h. Cambios en el recorrido de la trayectoria asociado a un aumento de la velocidad del viento producen la recuperación total del ozono (a partir del día 304). En la figura 8.21 se muestran las retrotrayectorias que llegan a la estación a un nivel de 100 m para este periodo. En el panel superior de la figura se muestran las trayectorias diarias que dan origen al descenso del ozono (entre los días 295 y 299, ambos incluidos). El panel inferior se muestra las trayectorias, también cada 24 h, esta vez durante el ascenso en la concentración de ozono.

Para este evento largo se dispone de un sondeo de ozono realizado el día 26 de octubre. Los datos del ozonosondeo permiten determinar la altura que alcanza la disminución de ozono, siendo para este día de 1500 m. También se ha analizado la procedencia y altura de las masas de aire que llegan a los distintos niveles donde se produce destrucción de ozono (figura 8.20).

El gradiente de temperatura potencial muestra que el estrato donde se produce la disminución de ozono presenta una estratificación neutra y un fuerte cambio en el gradiente justo en el límite superior de la capa donde se observan los valores bajos de ozono. Este hecho se refleja en la retrotrayectoria de las masa de aire que llegan a la estación a los niveles 100, 500, 1000 y 1500 m. No se observan cambios en la altura de

las retrotrayectorias en los tres días anteriores a la llegada a la estación donde las características de la atmósfera se asemejan a las de la estación. Se puede deducir que la destrucción de ozono sobre el MW se observa hasta una altura de 1500 m.

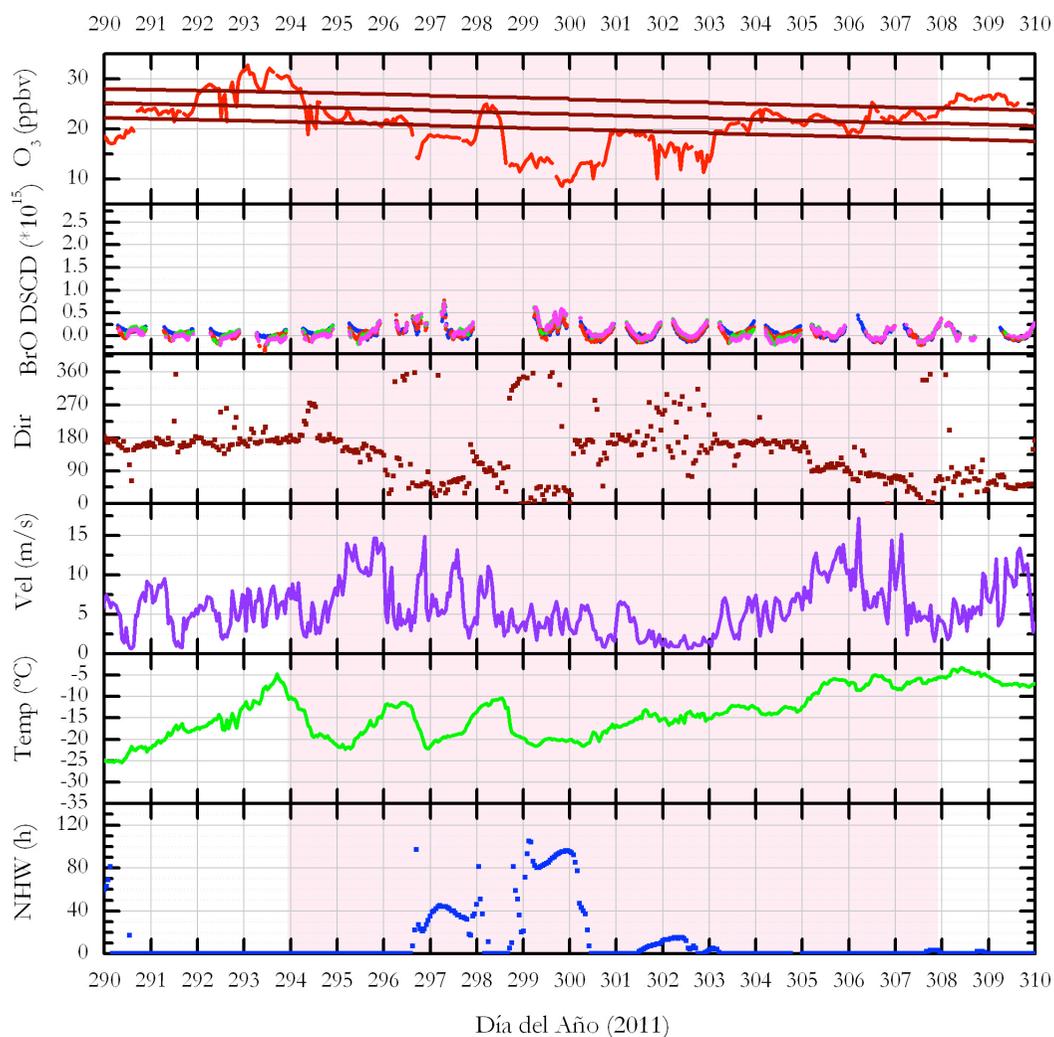


Figura 8.18. Gráficas de ozono, DSCD de BrO, dirección del viento, velocidad del viento, temperatura y NHW para el evento de larga duración entre los días 21 de octubre y 3 de noviembre 2011.

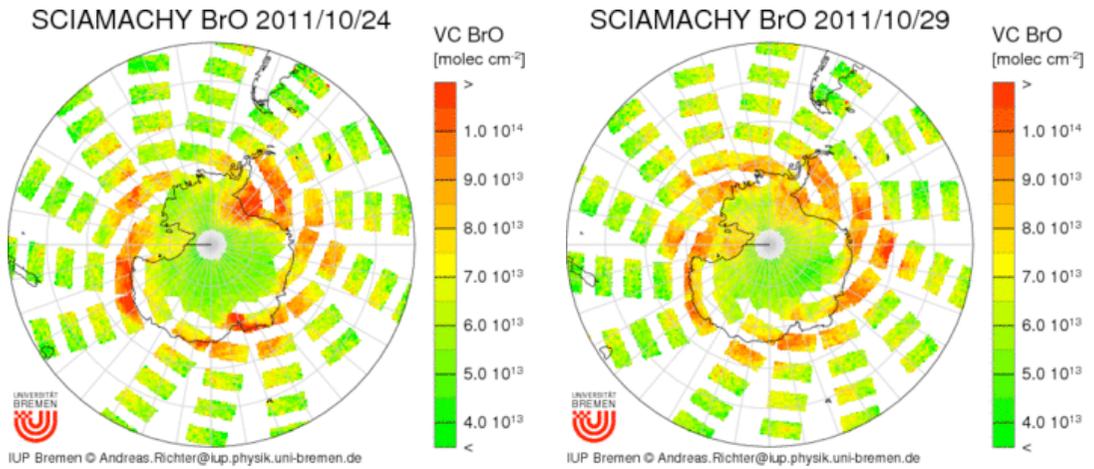


Figura 8.19. VC de BrO del satélite SCLAMACHY para los días 24 y 29 de octubre de 2011.

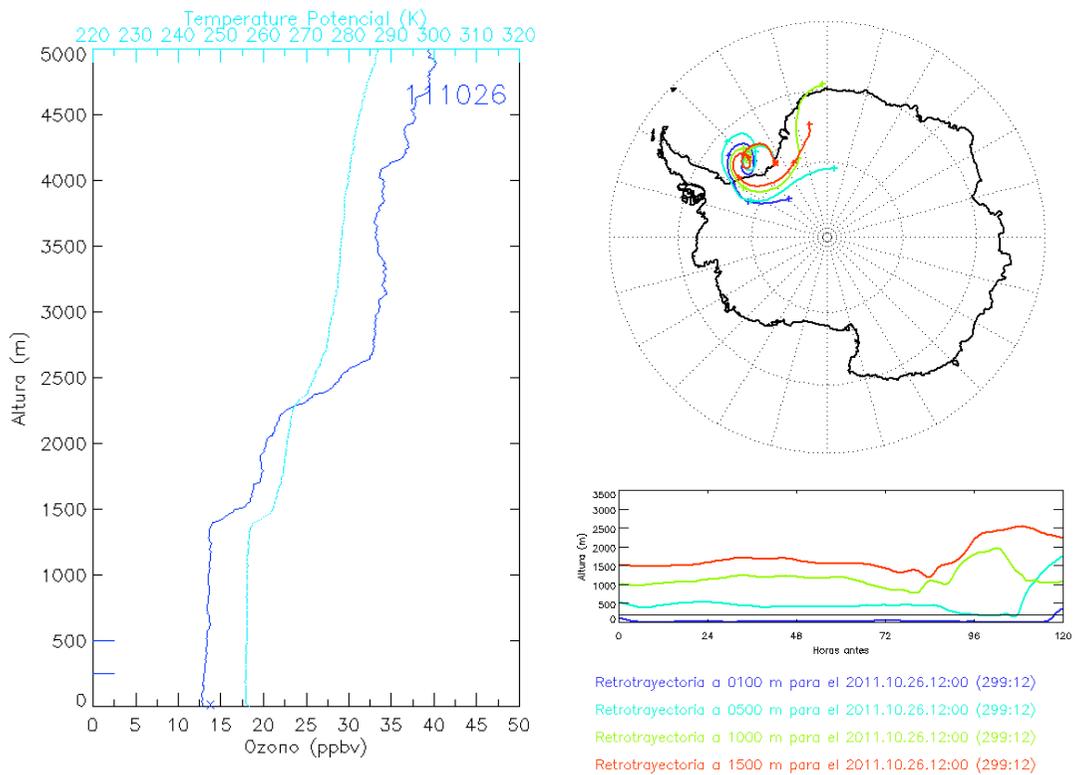
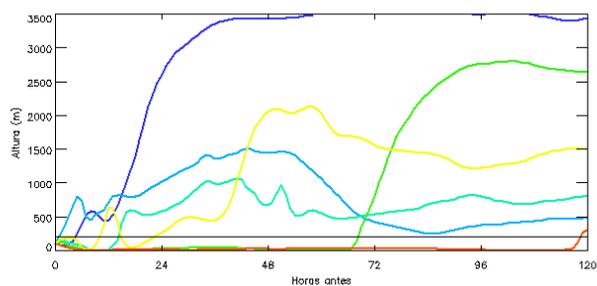
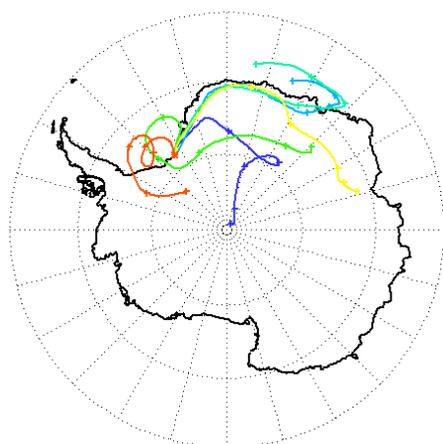


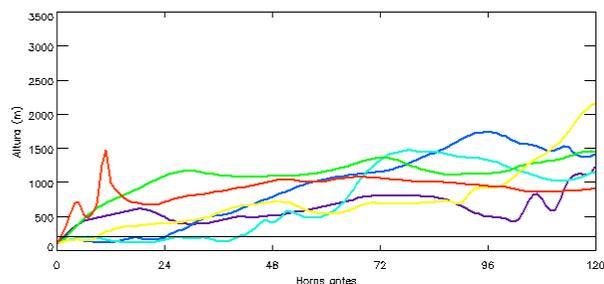
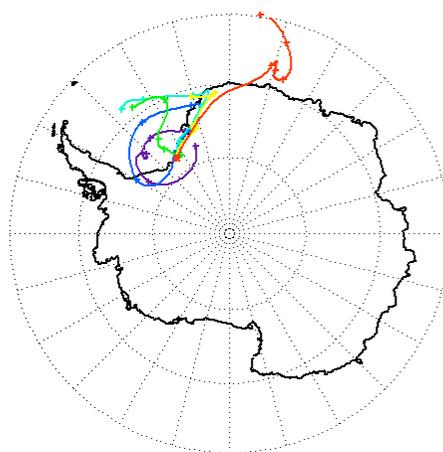
Figura 8.20. Izquierda: sondeo de ozono realizado el día del mínimo de ozono (26 de octubre de 2011). La altura de la destrucción alcanza los 1500 m. Derecha: retrotraectorias a los niveles 100 (azul oscuro), 500 (azul claro), 1000 (verde) y 1500 (rojo) m que llegan a la estación ese día a las 12:00.

Procedencia de las masas de aire para el Nivel: 100m ; horas: 120



- Retrotrayectoria para el 2011.10.21.12:00 (294:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.22.12:00 (295:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.23.12:00 (296:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.24.12:00 (297:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.25.12:00 (298:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.26.12:00 (299:12)

Procedencia de las masas de aire para el Nivel: 100m ; horas: 120



- Retrotrayectoria para el 2011.10.27.12:00 (300:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.28.12:00 (301:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.29.12:00 (302:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.30.12:00 (303:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.10.31.12:00 (304:12)
- Retrotrayectoria para el 2011.11.01.12:00 (305:12)

Figura 8.21. Retrotrayectorias de masas de aire que llegan a la estación durante los días de duración del evento. En el panel superior se muestra las retrotrayectorias cada 24 h durante el descenso en la concentración de ozono, y en el panel inferior las correspondientes a los días de recuperación del ozono.

## **Conclusiones y Líneas Futuras de Investigación**



## CONCLUSIONES

La estación antártica de Belgrano posee una extensa base de datos de ozono superficial (2007 - 2014) y ozonosondeos (1999 - 2014) con una calidad contrastada que ha permitido el análisis sobre la variabilidad del ozono superficial y el estudio de la distribución vertical del ozono en los denominados eventos de disminución de ozono. Las principales conclusiones obtenidas de este trabajo sobre los distintos aspectos estudiados se exponen a continuación.

### 1. Análisis estadístico-descriptivo del ozono en Belgrano

**Comportamiento estacional:** El ciclo estacional de ozono presenta un comportamiento inverso al ciclo anual de la radiación solar, con un desfase de un mes con respecto a los solsticios. El ciclo anual alcanza los valores máximos de ozono durante la noche polar, en concreto en julio, con una concentración media mensual de 34.0 ppbv. A mediados de agosto la concentración disminuye como consecuencia de la llegada de la radiación solar, alcanzando el valor mínimo en enero, con un valor medio mensual de 12.9 ppbv. La amplitud del ciclo anual es de 21.1 ppbv. La pérdida fotoquímica media de ozono es del 62% durante el verano con respecto al máximo de ozono observado en invierno. La onda anual de comportamiento de ozono se ve alterada por la existencia de los eventos de destrucción de ozono, tan intensos, que alteran la evolución natural del ozono.

**Variabilidad diaria:** Durante los meses de oscuridad total, apenas se observa variación día a día en el ozono, manteniéndose siempre por debajo de los 0.5 ppbv. Días antes de la llegada de la radiación solar, se registran cambios bruscos en la concentración de ozono, alcanzando valores máximos de 4 ppbv. El aumento de la variabilidad diaria se produce como consecuencia de dos principales mecanismos: la liberación de BrO activo en la capa límite que da lugar a la destrucción química de ozono y la llegada de masas de aire pobres en ozono o ricas en compuestos halógenos.

**Variabilidad interanual:** La variabilidad interanual se ha analizado a través de la desviación estándar de la media y el CVR para cada mes. El CVR oscila entre el 2 y 10%, lo que indica que la variabilidad interanual del ozono es baja. La mayor variabilidad interanual ocurre en los meses de más horas de luz ya que los CRV

máximos se alcanzan durante los meses de verano. La menor variabilidad interanual se observa durante los meses de otoño e invierno.

**Evolución diaria del ozono superficial:** Se han obtenido seis patrones de comportamiento diario del ozono superficial que están asociados a las condiciones de radiación solar disponible en la estación. Cinco de ellos presentan un ciclo diario similar pero con rangos de magnitud diferentes y leves desfases en la hora en la que se registra el mínimo. El sexto patrón corresponde al comportamiento diario del ozono cuando ocurre un ODE, y muestra una estructura muy diferente. Los patrones característicos de meses con luz, muestran una variación mayor a lo largo del día, algo inferior a 0.4 ppbv, en concordancia con lo observado en otras estaciones antárticas. El patrón característico de los ODEs, presenta una amplitud de 16.6 ppbv. El descenso diario en la concentración de ozono es atribuible a la química local de destrucción de ozono, ya que este se observa durante las horas de sol.

**Influencia de la dirección del viento en la concentración de ozono:** La concentración de ozono no parece estar relacionada con la dirección del viento. Sin embargo, en invierno, cuando el viento procede del interior del continente, puede llevar a la estación aire con un contenido en ozono algo menor. Durante los ODEs sí se detecta un cambio en la concentración de ozono en función de la dirección del viento.

**Influencia de las variables meteorológicas y procedencia de las masas de aire en la concentración de ozono:** Las concentraciones más bajas de ozono se registran en los meses con temperaturas más altas y velocidad del viento baja, situaciones asociadas a escala sinóptica con escaso gradiente isobárico. Por tanto, con flujos locales-regionales que transportan masas de aire marinas desde el MW o continentales desde la parte sur, se suelen registrar menores concentraciones de ozono.

Los máximos de ozono están asociados a meses fríos y velocidad del viento más alta. La disminución de la temperatura y la radiación solar, y el aumento de la velocidad del viento estarían asociados a una mayor frecuencia de masas de aire de origen continental, producidas bajo situaciones anticiclónicas y flujos catabáticos, pudiendo transportar masas de aire con mayor concentración de ozono desde regiones más alejadas.

El patrón de comportamiento asociado a los ODEs muestra un comportamiento diferente al comportamiento del ozono correspondiente a los patrones propios de los meses en los que estos ODEs han sido registrados. La temperatura, velocidad del

viento y presión registrada en la estación es menor durante el desarrollo de estos eventos. La humedad relativa es ligeramente mayor.

Se ha observado una correlación negativa alta entre la variación diaria del ozono y la temperatura durante los periodos de luz, comportamiento esperado puesto que ambas variables, moduladas por la radiación solar que alcanza la superficie afectan en la misma dirección. Contrariamente, el patrón correspondiente a los ODEs muestra una correlación positiva con la temperatura.

**Estudio comparativo del comportamiento del ozono con otras estaciones antárticas:** Se ha comparado la evolución del ozono en Belgrano durante el año 2013 con los datos de ozono superficial para el mismo periodo en tres estaciones costeras de la región antártica: Neumayer, Syowa y Arrival Heights. Todas las estaciones presentan un comportamiento típico de estaciones antárticas con un ciclo anual con máximos en invierno y mínimos en verano. Las cuatro estaciones muestran ODEs en primavera y episodios de aumento en la concentración de ozono, especialmente durante los meses de diciembre y enero.

Las diferencias en las condiciones meteorológicas entre las estaciones se reflejan en el comportamiento del ozono. La estación de Neumayer es la que presenta una mayor similitud con Belgrano debido a su proximidad, ambas se encuentran en la región del MW. En ellas se observan ODEs que afectan de manera importante al ciclo anual esperado de ozono. Las dos estaciones capturan con una frecuencia similar eventos comunes, indicando que estos episodios son procesos que pueden ocurrir en una escala regional. Así mismo se observan episodios que han sido registrados solo en una de las estaciones, confirmando el carácter local de este tipo de episodios.

Durante el periodo de ODEs, en Syowa y Arrival Heights también se observan estos episodios, pero en ellas los ODEs registrados no son tan intensos como los detectados en la primavera de 2013 en Belgrano y Neumayer.

## 2. Eventos de disminución de ozono

Se ha realizado un estudio detallado sobre los 50 eventos de disminución brusca de ozono registrados en la estación durante el periodo de estudio. Los ODEs son episodios que ocurren todos los años entre los meses de agosto a noviembre, con diferente intensidad unos años que otros.

Los eventos han sido clasificados atendiendo al grado de disminución de ozono detectado. Son de Tipo I cuando la disminución de ozono respecto al valor previo al evento es superior la 60% y Tipo II si la disminución es superior al 30%. El 50% de los episodios encontrados corresponden al Tipo I, mientras que el 50% restante corresponden eventos Tipo II.

**Duración de los ODEs:** La duración de los eventos es en general es inferior a 3 días (el 70%), aunque también pueden encontrarse episodios de mayor duración. El 90% de los ODEs registrados tienen una duración inferior a 6 días. Se han registrado eventos extremadamente largos de hasta 16 días de duración. El control sobre la duración del evento está ejercido por los factores meteorológicos. No se encuentra correlación entre la duración del evento y la intensidad del mismo.

**Masas de aire que llegan a la estación durante el transcurso de los ODEs:** Durante el mínimo de ozono alcanzado en un ODE, la masa de aire que llega a la estación ha recorrido en algún momento y a diferente altura una superficie marina helada. En un 90% las trayectorias proceden del sector del MW. El 10% restante son de origen continental y han recorrido las ultimas horas la región costera del MW.

En Belgrano, se producen disminuciones de ozono estadísticamente significativas en un 19.4% del tiempo, llegando a alcanzar valores para considerarse un ODE Tipo II en un 4.6% del tiempo, y en un 0.8% son más severas, del Tipo I.

Se ha definido un índice que mide la probabilidad de que se den condiciones favorables para que se produzcan ODEs. Este índice denominado NHW cuantifica el número de horas que la masa de aire que llega a Belgrano durante las 120 h anteriores ha estado en la región del MW a una altura inferior a 200 m. El coeficiente de correlación lineal entre este índice y el porcentaje de disminución de ozono registrado es 0.82, lo que indica que el 67% de la disminución de ozono pueden explicarse por el recorrido de la masa de aire.

Siendo  $NHW > 0$  la condición que con mayor probabilidad lleva a una destrucción de ozono, se han detectado con menor frecuencia episodios que siendo  $NHW = 0$  producen el mismo efecto sobre el ozono. Sin embargo  $NHW > 0$  no siempre implica que se produzca una destrucción de ozono, es decir, no es una condición suficiente. Otros factores como la no existencia de bromo activo o fuertes vientos que produzcan una mezcla con capas más altas, pueden impedir que ocurra un ODE.

**La velocidad y dirección del viento** varía a lo largo del desarrollo del evento. El patrón más común es el siguiente. Horas antes al evento la dirección del viento es procedente del SE-S y la velocidad es elevada. Posteriormente la dirección del viento cambia al sector del MW, asociado a una reducción de la velocidad del viento. La condición de capa límite estable permite que el ozono no se mezcle y se mantenga en ese nivel durante varias horas. Un aumento de la velocidad del viento, y el restablecimiento de la dirección del mismo dan lugar a la fase de disipación del evento, hasta que el ozono se recupera alcanzando sus valores de fondo local. Este comportamiento descrito se observa en el 58% de los episodios. No parece que exista una relación entre la dirección del viento y la intensidad del episodio.

**Temperatura:** Se han detectado ODEs en un amplio rango de temperaturas que abarca entre  $-6$  y  $-36$  °C. Estos resultados evidencian que no hay un umbral de temperatura a partir del cual se producen los ODEs en Belgrano. La temperatura durante el evento también varía, ya que prácticamente en todos los casos se detecta un descenso de la temperatura entre el inicio del ODE hasta alcanzar el valor mínimo de ozono. El valor medio de este descenso es de  $5.5 \pm 3.7$  °C.

Se ha obtenido en el 88% de los ODES una correlación positiva entre el ozono y la temperatura, siendo el coeficiente de correlación mayor si se aplica un desfase de 2 h en la temperatura. El valor medio del coeficiente de correlación de todos los eventos es 0.65. Estos valores de correlación obtenidos son similares a los publicados para otras estaciones polares. No se detecta una dependencia de la intensidad del ODE con la correlación observada.

**Índice NHW:** En el 88% de los ODEs se ha encontrado una correlación negativa entre la concentración de ozono y el índice NHW durante el ODE. El valor medio del coeficiente de correlación es de  $-0.56$ , y su rango varía entre  $-0.12$  y  $-0.89$ .

En el 76% de los casos se detecta una correlación entre la temperatura y NHW. Los coeficientes de correlación oscilan entre  $-0.17$  y  $-0.86$ , y el valor medio es de  $-0.51$ . Aunque algunos episodios obtienen un coeficiente de correlación alto, estos son pocos en la mayoría de los casos.

Estos resultados obedecen al hecho de que el ODE se produzca por la llegada a la estación de una masa de aire pobre en ozono que ha recorrido a baja altura la superficie helada del MW, caracterizada por una capa límite estable y baja temperatura. En su recorrido por el mar helado, en una situación de estabilidad atmosférica, la masa de aire

se enfría por conducción. Cuando esta masa de aire llega a la estación, el ozono desciende, y la temperatura también, coincidiendo con el aumento del índice NHW. Sin embargo, durante los ODEs la velocidad del viento es baja y ésta está asociada a una capa límite estable y fría. Durante el ODE, el ozono desciende, y la temperatura también lo hace, coincidiendo con el aumento del número de horas en las que la masa de aire ha pasado por la capa límite sobre el MW. El descenso de la temperatura observado durante el ODE es producido por una combinación de ambos procesos.

**Presión a nivel de mar:** Se han identificado cuatro patrones de presión a nivel del mar correspondientes a los eventos de destrucción de ozono. Las situaciones sinópticas de presión influyen en el recorrido de las masas de aire que alcanzan la estación.

En el 78% de los ODEs la masa de aire que llega a la estación ha pasado a baja altura por una región de baja presión. En el 8%, la altura de la masa de aire durante su paso por el área de baja presión es superior a 500 m y la velocidad del viento superior a 12 m/s, lo que demostraría que estos ODEs han podido ser generados a gran altura. En el 16% los ODEs no existe un centro de baja presión en la región del MW y estos eventos son de menor intensidad. Para estos casos las trayectorias son en su mayoría muy bajas durante todo su recorrido y cortas. Son eventos en los que el aire conteniendo BrO está recirculando alrededor de la estación, produciendo la destrucción de ozono en la estación y regiones próximas.

**BrO desde satélite:** La disponibilidad de mapas de BrO obtenidos desde plataformas orbitales ha permitido evaluar la influencia de BrO en estos eventos. El análisis de los mapas demuestra que durante los ODEs registrados, los valores en la VC de BrO obtenida por el satélite son superiores al valor medio anual, aumentado considerablemente con la presencia de una baja de presión intensa sobre la región.

**BrO medido desde tierra:** En 15 eventos se dispone de información de BrO procedente de instrumentación MAXDOAS desde tierra. En todos los casos la concentración de BrO es superior al valor de fondo local. En particular, en 12 casos las DSCD de BrO alcanzan un valor superior a  $1.0 \times 10^{15}$  molec/cm<sup>2</sup>. En estas condiciones en 8 eventos se produce destrucción de ozono. Las razones que explican que no todos los BE produzcan un ODE pueden ser varias: en primer lugar, el instrumento mide una masa óptica que no corresponde exactamente al lugar donde se mide el ozono a nivel de superficie, en segundo lugar, es posible que el BrO detectado por el MAXDOAS se localice en un nivel superior de la troposfera y no en superficie, y no se detecta disminución de ozono en superficie.

### 3. Distribución vertical de ozono durante los ODEs

**ODEs en la serie de ozonosondeos:** Se ha caracterizado la distribución vertical de ozono durante los ODEs empleando la base de datos de ozonosondeos para el periodo 1999 – 2014, identificado un total de 36 sondeos de ozono representativos de ODEs.

**Estructura vertical de la destrucción de ozono:** Se ha definido un criterio para determinar la región vertical de la atmosfera en la cual la disminución de ozono se considera que es debida a un ODE. El análisis, realizado en capas de 100 m, considera que la capa está afectada por el ODE cuando la diferencia relativa de ozono obtenido del perfil menos el valor mensual climatológico es superior al 20%.

Se observa una gran variabilidad en las alturas de los ODEs. En la mayoría las disminuciones de ozono se observan desde la superficie hasta una altura que oscila entre los 500 m hasta los 3500 m. Se detecta un aumento en la extensión vertical de los ODEs en el última parte del periodo donde estos eventos tienen posibilidad de ocurrir.

Todos los ODEs en los que se dispone de sondeos verticales han sido originados por mecanismos de transporte. En particular, se deben a la llegada de masas de aire que han recorrido en algún momento durante las últimas 120 h una zona de mar helado o una región muy próxima a la costa, siendo en la mayoría de los casos la altura de la masa de aire inferior a 200 m. También pueden dar lugar a disminuciones de ozono masas de aire procedentes de alturas mayores.

En el periodo 2007 - 2014, el análisis de los datos de BrO confirma la existencia de una alta concentración en BrO los días previos. La presencia de una baja intensa de presión sobre la zona de mar helado, asociada a fuertes vientos, es una característica común en todos los ODEs, a excepción del ocurrido el día 7 de noviembre de 2012. Para este caso, se identificó en los días anteriores la presencia de una baja, aunque poco intensa, coincidiendo igualmente con elevadas concentraciones de BrO.

**Perfil de temperatura potencial:** Las condiciones meteorológicas, en particular la distribución vertical de la temperatura condicionan la estratificación de la atmósfera. Se ha observado que la extensión vertical del ODE está limitada por una fuerte capa de inversión de temperatura, caracterizada por un incremento del gradiente de temperatura potencial. Esta capa de inversión impide la mezcla vertical con el aire rico en ozono de niveles más altos y mantiene el aire pobre en ozono por debajo de la misma. La

inversión también delimita la dispersión vertical de halógenos desde la superficie, quedándose estos restringidos en esta capa.

**Destrucción de ozono producida en los ODEs:** Se ha cuantificado la intensidad de cada ODE en la extensión vertical del mismo integrando la columna total de ozono en la región donde el ODE tiene influencia. Dicha cantidad se ha comparado con la columna integrada para esta capa obtenida del perfil medio climatológico. Los resultados indican que:

En agosto, a pesar de tener estos eventos una menor extensión vertical respecto a los otros meses, se destruye en casi todos los casos el 50% de ozono. La destrucción de ozono media por kilómetro es de 1.5 DU/km. En septiembre solo se dispone de dos sondeos en los cuales la destrucción es ligeramente inferior a la obtenida en los eventos de agosto, tanto en columna total como en concentración media por kilómetro. En octubre se observa un amplio rango de variabilidad. La destrucción en columna oscila entre el 38% hasta el 52%. La extensión vertical de la región afectada es mayor que en los meses anteriores, sin embargo, es menor la destrucción media de ozono por kilómetro (1.0 DU/km). En el mes de noviembre se registran las menores destrucciones de ozono tanto en columna como por kilómetro.

#### 4. Tipos de ODEs detectados en Belgrano

Los 50 ODEs detectados en la estación han sido analizados en detalle concluyendo que todos ellos han sido originados por mecanismos de transporte. En 23 ocasiones, la disminución de ozono ha podido ser incrementada por una destrucción química *in situ*.

## LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Durante los próximos años está previsto continuar con programas de investigación en el campo del ozono superficial en la Antártida. En particular, el proyecto HELADO, financiado por el MINECO, incluye un estudio del ozono superficial y eventos de disminución de ozono en la estación antártica de Marambio. Estos datos servirán, entre otros objetivos, para esclarecer y confirmar algunas de las conclusiones obtenidas en esta memoria.

Con respecto a la estación de Belgrano, las nuevas líneas de investigación que se pretenden llevar a cabo son:

1. Estudio de los eventos de aumento de ozono detectados durante los meses de diciembre y enero en la estación de Belgrano.

2. Estudio de la relación de la variabilidad interanual en la frecuencia de los ODEs con los principales patrones de variabilidad climática como pueden ser el *Southern Annular Mode* (SAM), el *Pacific South American Pattern* (PSA), *South Pacific Wave Pattern* (SPW) y *El Niño Southern Oscillation* (ENSO).

3. Ampliar el estudio realizado con perfiles verticales de ozono en la estación de Belgrano. El hecho de que se hayan detectado ODEs con diferente intensidad en las distintas capas demuestra que puedan existir eventos que no hayan sido detectados por el monitor de ozono en superficie. Se pretende identificar nuevos perfiles de ozono en los cuales se haya podido producir una disminución de ozono en altura y no en superficie.

Analizar la relación entre la extensión vertical e intensidad del ODE con el grado de mezcla en la capa mediante el parámetro atmosférico denominado número de Richardson, ya que este es un importante parámetro empleado en los estudios de estabilidad atmosférica y de las condiciones locales de turbulencia.

4. Cálculo de las tendencias del ozono superficial en la estación de Belgrano. Actualmente la serie temporal no es lo suficientemente larga para abordar esta línea, se requiere al menos un periodo de 10 años.



## **ANEXOS**



## ANEXO I

### Criterios para la selección de retrotrayectorias

Se ha establecido un criterio para la selección de los parámetros de las retrotrayectorias más apropiados para el estudio de los eventos de disminución de ozono detectados en la estación. El criterio se ha establecido en base al siguiente estudio:

El primer parámetro analizado sobre las retrotrayectorias es la altura de destino de la masa de aire que ha dado lugar al mínimo de ozono. Inicialmente y para seleccionar la altura representativa, se han empleado retrotrayectorias en los niveles de 100, 500 y 1000 m y de 168 horas de duración. Este estudio se ha realizado para 23 eventos debido a la no disponibilidad de trayectorias en los distintos niveles para todos los eventos detectados en la estación. Se han empleado las retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a la estación en el momento en el que la concentración de ozono alcanza su valor mínimo.

La figura I.1 muestra la evolución geográfica de las masas de aire (gráfico derecho) y de la altura de la masa de aire (gráfico izquierdo) para los 23 eventos estudiados. Cada panel representa la misma información en cada nivel.

El panel derecho muestra la estructura vertical de las trayectorias. Se observa para las alturas de destino de 100 o 500 m, la masa de aire ha estado en algún momento en contacto con la superficie helada de mar de Weddell o al menos por debajo de 200 m durante los últimos días de trayectoria. Sin embargo, el comportamiento de las trayectorias a 1000 m es diferente, ya que no en todas las ocasiones la trayectoria ha estado en contacto con la superficie o por debajo de los 200 primeros metros.

En cuanto a la duración en tiempo de la retrotrayectoria en el estudio, como ya se ha mencionado, en la figura I.1 se observa, para los casos de altura 100 m, que la masa de aire ha estado en contacto con la superficie helada de mar de Weddell durante los últimos días de trayectoria en algún momento.

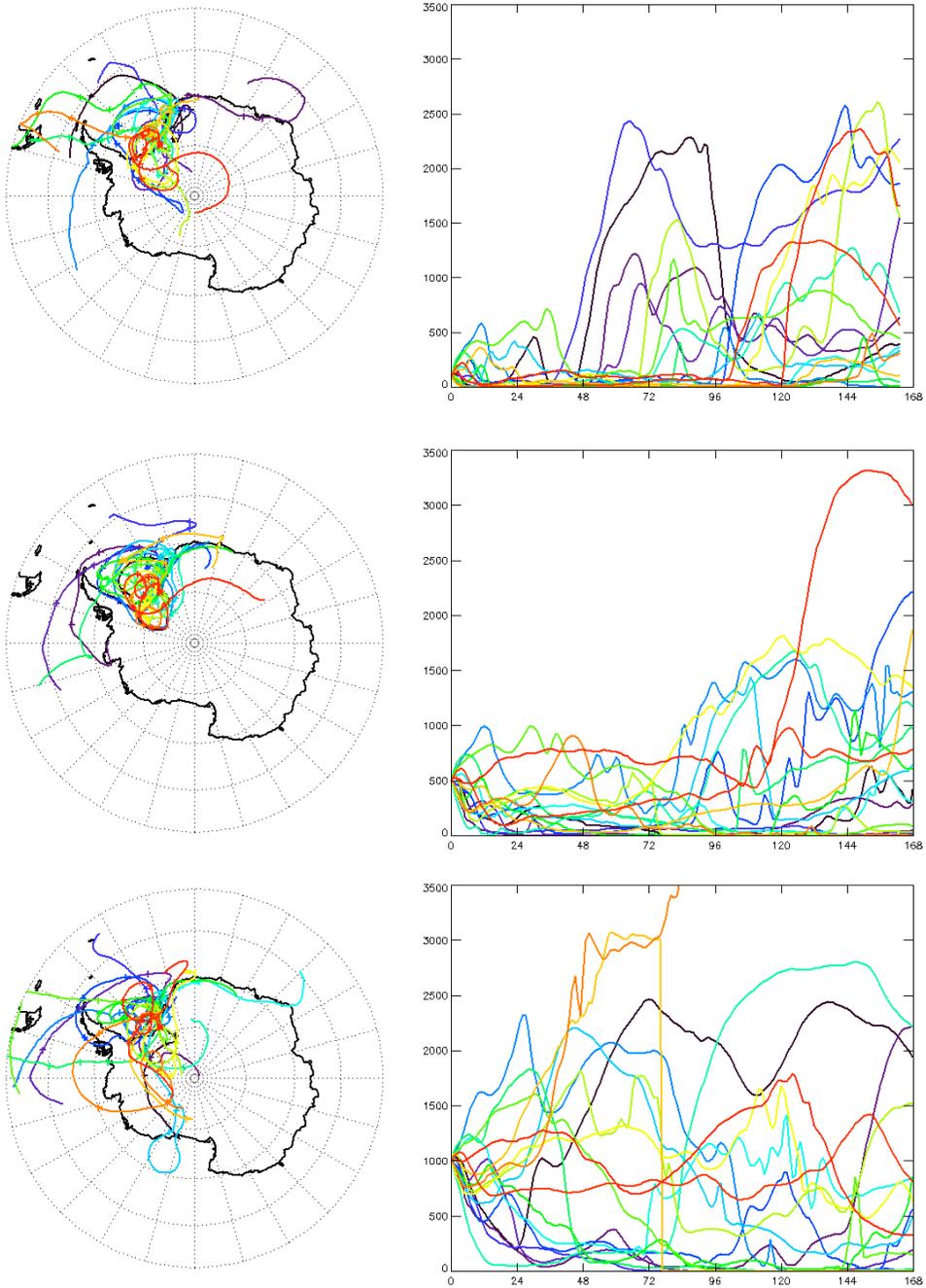


Figura I.1. Retrotraectorias que llegan a Belgrano a tres alturas (100, 500 y 1000 m) en el momento del mínimo de ozono alcanzado en 23 ODEs analizados. El recorrido de la retrotraectoria es de 168 h.

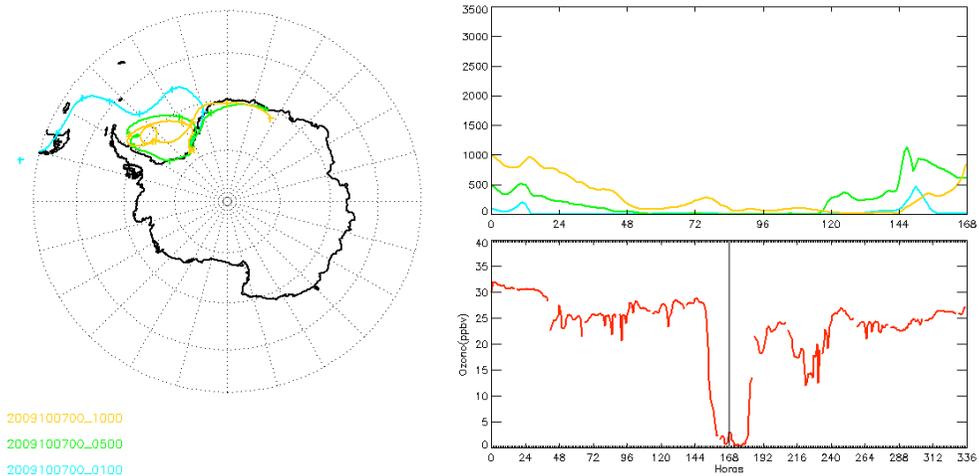


Figura I.2. Izquierda: retrotrayectorias que llegan a Belgrano a tres alturas (100 m en azul, 500 m en verde y 1000 m en amarillo) el día 7 de octubre 2009. La gráfica superior derecha muestra altura de las retrotrayectorias en metros durante las 168 h de recorrido. La gráfica inferior derecha muestra la evolución de la concentración de ozono en la estación desde 168 h antes del mínimo hasta 168 h después del mínimo alcanzado.

En el estudio específico de cada uno de estos casos se observa, al menos en los 500 primeros metros, una situación estable verticalmente. Un ejemplo de un ODE intenso observado el 7 de octubre de 2009 se muestra en la figura I.2. La figura muestra las trayectorias a 100, 500 y 1000 m observándose un recorrido similar en cada caso al menos en sus primeras horas. Se ha elegido como altura de destino representativa para el estudio estadístico la altura de 100 m.



## ANEXO II

### **Cálculo del número de horas sobre la superficie del mar de Weddell (NHW) de la masa de aire que llega a la estación**

La trayectoria de una masa de aire que llega a la estación cumple que  $NHW > 0$  si al menos durante una hora de su recorrido, la masa de aire ha viajado a una altura inferior a 200 m por el área limitada en rojo del mapa de la figura II.1.

El área seleccionada engloba las coordenadas geográficas al sur de la latitud  $60.0^\circ$  S y al norte de la latitud  $-77.5^\circ$  S, comprendidas en el rango de longitudes  $[300^\circ$  O,  $360^\circ$  O]. A este sector se aplica un filtro que excluye la superficie de tierra al NE de la estación. De esta forma, se eliminan aquellas coordenadas al sur una línea frontera trazada desde el punto geográfico de coordenadas  $[77.8^\circ$  S,  $325^\circ$  O] hasta  $[70^\circ$  S,  $355^\circ$  O]. Posteriormente se realiza un filtrado en altura, seleccionando solo aquellos puntos de la trayectoria que se encuentren a una altura igual o inferior a 200 m. Es necesario señalar que este área seleccionada engloba una región geográfica algo más extensa que el mar de Weddell extendiéndose ligeramente hacia el Este.

Para cada una de las trayectorias estudiadas se ha calculado de esta forma el número de horas en las que el total de sus coordenadas cumplen este criterio, y este será el índice NHW. NHW oscila entre 0 h y 120 h, ya que se están utilizando trayectorias de 120 h de duración.

La figura II.1 muestra el ejemplo de la trayectoria de la masa de aire que alcanza la estación el día 14 de noviembre de 2013, a las 14:00. En este momento se produjo un ODE de disminución Tipo I. La gráfica inferior derecha de la figura muestra la evolución del ozono en función del tiempo desde 120 horas antes del mínimo de ozono hasta 120 horas después. Esta masa de aire en particular, viajó durante 43 h a una altura inferior a 200 m sobre la superficie definida en el mapa por las líneas rojas marcadas en el mapa. La altura de la masa de aire durante el recorrido de la trayectoria se muestra en la imagen superior izquierda, donde se ha marcado el límite de 200 m con una línea roja. La trayectoria de la masa de aire se muestra en color azul en el mapa de la izquierda de la figura.

Procedencia de las masas de aire para la fecha: 2013091114 Nivel: 0100 Horas: 120

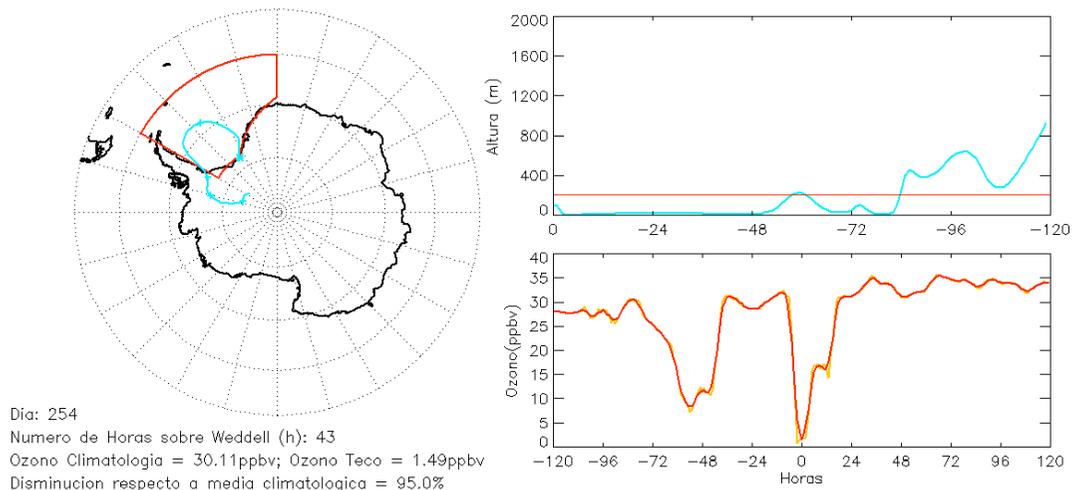


Figura II.1. Ejemplo de una trayectoria que llega a la estación el 2013.09.11 a las 14.00 h. La trayectoria se muestra en azul en el mapa de la derecha, donde se señala el área seleccionada como la región del MW. La gráfica superior derecha muestra la altura de la masa de aire durante su recorrido. La gráfica inferior derecha muestra la evolución de la concentración de ozono 120 h antes y 120 horas después de esa hora.

## ANEXO III

### Cálculo de la concentración de ozono en DU

Partiendo de la ecuación de los gases perfectos, la presión parcial de ozono a un nivel dado (i) viene dada por la siguiente expresión:

$$P(\text{O}_3)(i) = \frac{n(i) \cdot R \cdot T(i)}{V(i)} \quad (\text{III.1})$$

Siendo n el número de moles de ozono, V el volumen, T la temperatura del aire,  $n(i)/V(i) = c(i)$  la concentración de moles de ozono por unidad de volumen para cada altura (i) y R la constante universal de los gases  $R = 8.314 \text{ N m}^2 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

El número de moléculas por unidad de volumen vendrá dado por:

$$M(\text{O}_3)(i) = c(i) \cdot N_A \quad (\text{III.2})$$

donde  $N_A = 6.022169 \cdot 10^{23}$  (molec  $\text{mol}^{-1}$ ) es la constante de Avogadro

Sustituyendo en la ecuación (III.1) y despejando:

$$P(\text{O}_3)(i) = \frac{M(\text{O}_3)(i) \cdot R \cdot T(i)}{N_A} \quad (\text{III.3})$$

$$M(\text{O}_3)(i) = \frac{P(\text{O}_3)(i) \cdot N_A}{R \cdot T(i)} \quad (\text{molec/cm}^3) \quad (\text{III.4})$$

El número de moléculas de ozono en una columna de aire de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie, y una altura equivalente a la correspondiente entre dos datos consecutivos del sondeo, vendrá dada por:

$$N(\text{O}_3)(i) = M(\text{O}_3)(i) \cdot dz(i) \quad (\text{III.5})$$

Por lo tanto, la concentración de ozono, expresada en unidades DU que hay en cada estrato de 100 m viene dada por:

$$O_3(i) = \frac{N(O_3)(i)}{2.68684 \cdot 10^{16}} \quad (\text{III.6})$$

La columna total de ozono desde la superficie hasta la altura superior de la capa donde el ozono ha sido afectado por el ODE vendrá dado por:

$$O_3(\text{DU}) = \frac{N_A}{R \cdot 2.68684 \cdot 10^{16}} \int_{z_{\text{ini}}}^{z_{\text{sup}}} \frac{P(O_3)(i)}{T(i)} dz \quad (\text{III.7})$$

## ANEXO IV

### Tabla de ODEs

La tabla IV.1 consta de 12 campos que consiste, en primer lugar, en el índice que numera al evento. Los siguientes campos muestran la fecha en la que se produjo el mínimo de ozono y el tipo de ODE que se registró (intensidad y forma). La siguiente columna indica si el evento ha sido producido por un mecanismo de transporte (T) o si es posible que la disminución de ozono de viera incrementada por una destrucción química *in situ* (IQ), es decir, los casos de ODE combinado. Se señalan también aquellos casos en la que en la estación se produjo BS.

El siguiente campo corresponde al tipo de recorrido de la trayectoria que ha dado origen al ODE. Se indica si la trayectoria es “baja” o “alta”, y también aquellos casos en los que el origen de la misma ha sido el SO. También indica si se trata de trayectorias “cortas” o aquellas con un recorrido próximo a la “costa”. Se consideran trayectorias “cortas” a aquellas trayectorias próximas a la estación y de muy baja altura durante todo su recorrido.

La siguiente columna corresponde a la duración del episodio, y entre paréntesis están las horas en las que el ozono se mantiene en un nivel bajo, en el caso de los ODEs tipo U. Seguidamente, el porcentaje de disminución de ozono respecto al valor de fondo local y coeficiente de disminución de ozono calculado para ese evento.

Por último, se indican los coeficientes de correlación calculados para cada episodio: la concentración de ozono con temperatura en la estación y con el índice NHW. Así mismo se expone el coeficiente de correlación encontrado entre NHW y temperatura en la estación. Se ha utilizado el color gris para indicar aquellos casos en los coeficientes de correlación no son estadísticamente significativos.

En rosa se señalan aquellos ODEs cuya descripción ha sido expuesta en detalle en esta memoria (apartado 8.2).

ODE	Fecha	Día	Tipo	Tipo (T/TQ)	Trayectoria	Duración (h)	% Dis	va (ppbv/h)	r <sup>2</sup> O <sub>3</sub> /T	r <sup>2</sup> O <sub>3</sub> /NHW	r <sup>2</sup> T/NHW
1	07.08.08	220	II V	T	BAJA	50	48	1.8	0.59	-0.78	-0.38
2	07.08.12	224	II V	T	ALTA	30	37	0.8	0.66	-0.48	0.09
3	07.08.15	227	I V	T	ALTA	36	71	1.2	0.39	-0.20	-0.25
4	07.10.07	280	I V	T	BAJA	85	65	0.3	0.23	-0.26	-0.41
5	07.10.09	282	I U	TQ (BS)	BAJA	23 (12)	99	6.0	0.92	-0.62	-0.59
6	07.10.11	284	I U	T	BAJA	21 (7)	78	3.2	0.74	-0.74	-0.60
7	07.10.22	295	II L	T	BAJA SO	229	60	0.1	0.51	0.05	0.35
8	07.10.28	301	I U	T	ALTA	24(7)	81	1.6	0.84	-0.53	-0.62
9	07.11.11	315	II L	TQ <sup>p</sup>	CORTA	281	74	0.2	0.73	-0.32	-0.35
10	08.08.18	231	I V	T	BAJA	99	62	0.7	0.49	-0.45	-0.22
11	08.08.25	238	I U	T	BAJA	60 (10)	63	1.2	0.53	-0.31	-0.31
12	08.08.30	243	II V	T	CORTA	81	47	0.4	0.69	-0.21	-0.32
13	08.09.24	268	II W	TQ	BAJA	54	39	1.3	0.80	-0.70	-0.43
14	08.10.07	281	I V	TQ	BAJA	95	77	0.9	0.68	-0.73	-0.39
15	08.10.31	304	II U	T	BAJA	19 (6)	47	3.2	0.17	-0.72	0.40
16	08.11.06	310	II U	TQ	BAJA	117 (90)	51	1.7	-0.05	-0.41	0.22
17	09.08.21	233	I V	T	BAJA SO	47	73	1.5	0.56	-0.30	-0.68
18	09.08.24	236	II U	T	CORTA	14 (3)	49	2.3	0.69	-0.77	-0.38
19	09.10.06	279	I U	T	BAJA	45 (21)	99	3.6	0.74	-0.64	-0.64
20	09.10.09	282	II V	TQ	BAJA	27	48	0.9	0.88	-0.39	-0.52

ODE	Fecha	Día	Tipo	Tipo (T/TQ)	Trayectoria	Duración (h)	% Dis	va (ppbv/h)	$\rho^2$ O <sub>3</sub> /T	$\rho^2$ O <sub>3</sub> /NHW	$\rho^2$ T/NHW
21	09.11.15	319	II U	TQ	BAJA	41(30)	38	2.4	-0.01	-0.63	-0.49
22	09.11.19	323	II U	TQ	CORTA	107(102)	49	1.6	0.51	0.08	0.63
23	10.09.17	260	II W	T	CORTA	13	54	3.7	0.36	0.29	-0.10
24	10.10.11	284	I V	T	BAJA	14	77	2.7	0.61	-0.76	-0.57
25	11.09.11	254	I W	TQ	BAJA	64	77	1.6	0.73	-0.84	-0.74
26	11.09.15	258	I U	T	CORTA	30 (6)	69	1.4	0.69	-0.35	-0.60
27	11.09.23	266	I L	T	CORTA	148	60	0.2	0.29	-0.35	-0.17
28	11.09.27	270	II U	T	BAJA	21 (10)	49	3.5	0.83	-0.89	-0.69
29	11.10.17	290	II V	T	CORTA	132	47	0.2	0.81	-0.64	-0.78
30	11.10.26	299	I L	T	BAJA	343	71	0.2	0.66	-0.62	-0.52
31	12.08.21	234	II W	T	BAJA	50	43	0.8	0.63	-0.72	-0.63
32	12.08.31	244	II W	T	ALTA SO	40	40	1.4	0.78	-0.81	-0.86
33	12.10.29	303	II W	T	BAJA	46	52	1.8	0.76	-0.89	-0.83
34	12.11.07	312	II W	TQ (BS)	BAJA	65	58	0.5	0.46	-0.71	-0.28
35	13.08.07	219	II V	T	SO / WEDD	64	53	3.1	0.65	-0.54	-0.21
36	13.08.19	231	II W	T	CORTA	60	41	1.4	0.53	-0.27	-0.54
37	13.09.05	248	II V	TQ (BS)	BAJA	63	39	0.5	0.28	-0.47	-0.31
38	13.09.09	252	I U	T	BAJA	39 (14)	76	1.1	0.89	-0.61	-0.57
39	13.09.11	254	I U	TQ (BS)	BAJA	22 (6)	96	9.2	0.94	-0.80	-0.71
40	13.10.18	291	I U	TQ	BAJA	48 (33)	96	2.8	0.03	-0.62	-0.17

ODE	Fecha	Día	Tipo	Tipo (T/TQ)	Trayectoria	Duración (h)	% Dis	v <sub>a</sub> (ppbv/h)	r <sup>2</sup> O <sub>3</sub> /T	r <sup>2</sup> O <sub>3</sub> /NHW	r <sup>2</sup> T/NHW
41	13.10.28	301	IV	TQ	BAJA	98	79	0.3	0.66	-0.75	-0.46
42	13.11.03	307	IV	TQ	SO /WEDD	92	66	0.2	0.83	-0.31	-0.21
43	13.11.07	311	II U	T	SO /WEDD	19(12)	39	1.0	0.42	-0.44	-0.43
44	13.11.10	314	II L	T	SO /WEDD	386	52	1.0	0.77	-0.12	0.13
45	14.08.18	230	II W	T	BAJA	20	56	3.0	0.57	0.31	0.08
46	14.08.21	233	II U	T	ALTA SO	38 (5)	52	1.8	0.77	0.22	0.16
47	14.08.23	235	I U	T	ALTA SO	24 (5)	82	4.7	0.86	-0.47	-0.51
48	14.08.15	237	IV	T	BAJA SO	27	88	2.2	0.87	-0.87	-0.86
49	14.10.10	283	II V	T	COSTA	25	38	1.0	-0.62	-0.15	-0.17
50	14.10.16	289	IV	TQ	BAJA	111	84	0.25	-0.32	-0.84	0.04

## **Bibliografía y Referencias**



- Anfossi, D., S. Sandroni, S. Viarengo, Tropospheric ozone in the nineteenth century: The Moncalieri series, *J. Geophys. Res.*, 96(D9), 17349-17352, 1991.
- Arlery R., H. Grissolet, B. Guilmet, *Climatologie, méthodes et pratiques*, Gauthier Villars Éditeur, 433 pp., 1973.
- Ayers, G.P., S. A. Penkett, R. W. Gillett, B. J. Bandy, I. E. Galbally, C. P. Meyer, C. M. Elsworth, S. T. Bentley, B. W. Forgan, Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted air, *Nature* 360, 446-448, 1992.
- Barrie, L. A., J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, R. A. Rasmussen, Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, 334, 138-141, 1988.
- Barrie, L. A., G. den Hartog, J. W. Bottenheim, S. Landsberger, Anthropogenic aerosols and gases in the lower troposphere at Alert, Canada in April 1986, *J. Atmos. Chem.*, 9, 101-127, 1989.
- Barrie, L. A., J. W. Bottenheim, W. R. Hart, Polar Sunrise Experiment 1992 (PSE 1992), Preface, *J. Geophys. Res.*, 99, 25313-25314, 1994.
- Bauguitte, S. J.-B., N. Brough, M. M. Frey, A. E. Jones, D. J. Maxfield, H. K. Roscoe, M. C. Rose, E. W. Wolff, A network of autonomous surface ozone monitors in Antarctica: technical description and first results, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 645-658, doi:10.5194/amt-4-645-2011, 2011.
- Beig, G., V. Singh, Trends in tropical tropospheric column ozone from satellite data and MOZART model, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L17801, 2007.
- Blechschmidt, A.-M., A. Richter, J. P. Burrows, L. Kaleschke, K. Strong, N. Theys, M. Weber, X. Zhao, A. Zien, An exemplary case of a bromine explosion event linked to cyclone development in the Arctic, Submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, June 2015.
- Brewer, A. W., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 75, 351-363, 1949.
- Brewer A. W., J. R. Milford, The Oxford-Kew ozone sonde, *Proc. Roy. Soc. London*, A256, 470-495, 1960.
- Bovensmann H., J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noel, V. V. Rozanov, K. V. Chance, A. P. H. Goede, *SCIAMACHY: Mission Objectives and Measurement Modes*, *J. Atm. Sci.*, 56, 127-150, 1999.

- Bojkov, R. D., Surface ozone during the second half of the nineteenth century, *J. Climate Applied Meteorol.*, 25: 343-352, 1986.
- Bojkov, R. D., Ozone changes at the surface and in the free troposphere, *Tropospheric Ozone: Regional and Global Scale Interactions*, edited by I.S.A. Isaksen, 83-96, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1988.
- Bottenheim, J. W., A. J. Gallant, K. A. Brice, Measurements of NO<sub>y</sub> species and O<sub>3</sub> at 82° N latitude, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 113-116, 1986.
- Bottenheim, W., L. A. Barrie, E. Atlas, L. E. Heidt, H. Niki, R. A. Rasmussen, P. B. Shepson, Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: The polar sunrise experiment 1988, *J. Geophys. Res.*, 95, 18555-18568, 1990.
- Bottenheim, J. W., J. E. Dibb, R. E. Honrath, P. B. Shepson, An introduction to the ALERT 2000 and SUMMIT 2000 Arctic research studies, *Atmos. Environ.*, 36, 2467-2469, 2002.
- Bottenheim, J.W., E. Chan, A trajectory study into the origin of spring time Arctic boundary layer ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 111, D19301, 2006.
- Bottenheim, J. W., S. Netcheva, S. Morin, S. V. Nghiem, Ozone in the boundary layer air over the Arctic Ocean: measurements during the TARA transpolar drift 2006-2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4545-4557, doi:10.5194/acp-9-4545-2009, 2009.
- Buys, Z., N. Brough, L. G. Huey, D. J. Tanner, R. von Glasow, A. E. Jones, High temporal resolution Br<sub>2</sub>, BrCl and BrO observations in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1329-1343, 2013.
- Callies, J., E. Corpaccioli, M. Eisinger, A. Hahne, A. Lefebvre, GOME-2 - METOP's second-generation sensor for operational ozone monitoring, *ESA Bull.*, 102, 28-36, 2000.
- Cauer, H., Bestimmung des Gesamtoxydationswert es des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehalts roher und vergifteter Luft, *Z. anal. Chemie.*, 103, 385-416, 1935.
- Chameides, W. L., J. C. G. Walker, A photochemical theory for tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751-8760, 1973.
- Cho, H., P. B. Shepson, L. A. Barrie, J. P. Cowin, R. Zaveri, NMR investigation of the Quasi-Brine Layer in Ice/Brine Mixtures, *J. Phys. Chem.*, 106, 11226-11232, 2002.
- Comiso, J. C., D. J. Cavalieri, C. L. Parkinson, P. Gloersen, Passive Microwave Algorithms for Sea Ice Concentration: A comparison of two techniques, *Remote Sens. Environ.*, 60, 357-84, 1997.

- Cristofanelli, P., P. Bonasoni, F. Calzolari, U. Bonafè, C. Lanconelli, A. Lupi, G. Trivellone, V. Vitale, B. Petkov., Analysis of near-surface ozone variations in Terra Nova Bay, Antarctica, *Antarctic Science*, 20, 415-421, 2008.
- Crutzen, P. J., Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in the unpolluted troposphere, *Tellus*, 26, 47-57, 1973.
- Danielsen, E. F., Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *J. Atmos. Sci.*, 25, 502-518, 1968.
- Davies J., C. T. McElroy, D. W. Tarasick, D. I. Wardle, Ozone Capture Efficiency in ECC Ozonesondes; Measurements made in the Laboratory and during Balloon Flights, EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Abstracts from the meeting held in Nice, France, 6-11 April 2003.
- Davies, T. D., E. Schuepbach, Episodes of high ozone concentrations at the surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: A review and case studies, *Atmos. Environ.*, 28, 53-68, 1994.
- Davis, D., J. B. Nowak, G. Chen, M. Buhr, R. Arimoto, A. Hogan, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, R. Shetter, B. Lefer, P. McMurry, Unexpected high levels of NO observed at South Pole, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3625-3628, 2001.
- Davis, D., G. Chen, M. Buhr, J. Crawford, D. Lenschow, B. Lefer, R. Shetter, F. Eisele, L. Mauldin, A. Hogan, South Pole NO<sub>x</sub> chemistry: an assessment of factors controlling variability and absolute levels, *Atmos. Environ.*, 38, 5375-5388, 2004.
- Davis, D. D., J. Seelig, G. Huey, J. Crawford, G. Chen, Y. H. Wang, M. Buhr, D. Helmig, W. Neff, D. Blake, R. Arimoto, F. Eisele, A reassessment of Antarctic plateau reactive nitrogen based on ANTCI 2003 airborne and ground based measurements, *Atmos. Environ.*, 42, 2831-2848, 2008.
- Derwent, R. G., D. S. Stevenson, W. J. Collins, C. E. Johnson, Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 1891-1901, 2004.
- Dobson, G. M. B., D. N. Harrison, Measurements of the amount of ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions, *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A*, 110(756), 660-693, 1926.
- Dominé, F., R. Sparapani, A. Ianniello, H. J. Beine, The origin of sea salt in snow on Arctic sea ice and in coastal regions. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2259-2271, 2004.

- Draxler, R. R., G.D. Hess, Description of the HYSPLIT-4 modeling system, NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 24 pp, 1997.
- Draxler, R. R. HYSPLIT4 user's guide, NOAA Tech. Memo. ERL ARL-230, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 1999.
- EEA Air quality in Europe, Technical report No 5/2014. European Environment Agency, 2014.
- Fabian, P., P. G. Pruchniewicz, Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variation, *J. Geophys. Res.*, 82, 2063-2073, 1977.
- Fabry, C., H. Buisson, Etude de l'extrémité ultraviolette du spectre solaire, *J. Phys. Rad.*, Ser. VI. 2, 197-226, 1921.
- Fan, S. M., D. J. Jacob, Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols, *Nature*, 359, 522-524, 1992.
- Feister, U., W. Warmbt, Long-term measurements of surface ozone in the German Democratic Republic. *J. Atmos. Chem.*, 5, 1-21, 1987.
- Fishman, J., C. E. Watson, J. C. Larsen, J. A. Logan, Distribution of Tropospheric Ozone Determined From Satellite Data, *J. Geophys. Res.*, 95(D4), 3599-3617, doi:10.1029/JD095iD04p03599, 1990.
- Foster, K. L., R. A. Plastridge, J. W. Bottenheim, P. B. Shepson, B. J. Finlayson-Pitts, C. W. Spicer, The Role of Br<sub>2</sub> and BrCl in Surface Ozone Destruction at Polar Sunrise, *Science*, 291, 471-474, 2001.
- Fowler, D., et al., Atmospheric composition change: Ecosystems-atmosphere interactions. *Atmos. Environ.*, 43, 5193–5267, 2009.
- Frey, M. M., R. W. Stewart, J. R. McConnell, R. C. Bales, Atmospheric hydroperoxides in West Antarctica: links to stratospheric ozone and atmospheric oxidation capacity, *J. Geophys. Res.*, 110, D23301, doi:10.1029/2005JD006110, 2005.
- Frieß, U., J. Hollwedel, G. König-Langlo, T. Wagner, U. Platt, Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region, *J. Geophys. Res.*, 109, D06305, doi:10.1029/2003JD004133, 2004.
- Frieß, U., H. Sihler, R. Sander, D. Pöhler, S. Yilmaz, U. Platt, The vertical distribution of BrO and aerosols in the Arctic: Measurements by active and passive differential optical absorption spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, 116, D00R04, 2011.
- Fuhrer, K., M. Hutterli, M. J. McConnell, Overview of recent field experiments for the study of the air-snow transfer of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCHO, in: Chemical Exchange

- Between the Atmosphere and Polar Snow, edited by: Wolff, E. W. and Bales, R. C., 43, 307-318, Springer-Verlag, 1996.
- Gauss, M. et al., Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 575-599, 2006.
- WMO, Global Atmosphere Watch Measurements guide, GAW Report No. 143 (WMO TD No. 1073), World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2001.
- WMO, Guidelines for Continuous Measurements of Ozone in the Troposphere, GAW Report No. 209 (WMO-No 1110), World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2013.
- Gil, M., M. Yela, L. N. Gunn, A. Richter, I. Alonso, M. P. Chipperfield, E. Cuevas, J. Iglesias, M. Navarro, O. Puentedura, S. Rodriguez, NO<sub>2</sub> climatology in the northern subtropical region: diurnal, seasonal and interannual variability *Atmos. Chem. Phys.* 8, 1635-1648, 2008.
- Gomez, L., M. Navarro-Comas, O. Puentedura, Y. Gonzalez, E. Cuevas, M. Gil-Ojeda, Long-path averaged mixing ratios of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the free troposphere from mountain MAX-DOAS, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 3373-3386, 2014.
- Götz, F. W. P., A. R. Meetham, G. M. B. Dobson, The vertical distribution of ozone in the atmosphere, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 145, 416-446, 1934.
- Götz, F. W. P., Penndorf, Weitere Frühjahrswerte des bodennahen Ozons in Arosa, *Meteorol. Z.* 58, 409-415, 1941.
- Granier C. et al., Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980-2010 period. *Climatic Change* 109(1-2):163-190. doi:10.1007/s10584-011-0154-1, 2011.
- Grannas, A. M. et al., An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4329-4373, doi:10.5194/acp-7-4329-2007, 2007.
- Haagen-Smit, A.J., Chemistry and Physiology of Los Angeles smog, *Indust. Eng. Chem.* 44, 1342, 1951.
- Halfacre, J. W., T. N. Knepp, P. B. Shepson, C. R. Thompson, K. A. Pratt, B. Li, P. K. Peterson, S. J. Walsh, W. R. Simpson, P. A. Matrai, J. W. Bottenheim, S. Netcheva, D. K. Perovich, A. Richter, Temporal and spatial characteristics of ozone depletion events from measurements in the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4875-4894, doi:10.5194/acp-14-4875-2014, 2014

- Hausmann, M., U. Platt, Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, 99, 25399-25413, 1994.
- Helmig, D., L. Ganzeveld, T. Butler, S. J. Oltmans, The role of ozone atmosphere-snow gas exchange on polar, boundary-layer tropospheric ozone - a review and sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 15-30, 2007a.
- Helmig, D., B. Johnson, S. J. Oltmans, W. Neff, F. Eisele, D. D. Davis, Elevated ozone in the boundary layer at South Pole. *Atmos. Environ.*, 42, 2788-2803, 2008.
- Helmig, D., S. Oltmans, D. Carlson, J. -F. Lamarque, A. E. Jones, C. Labuschagne, K. Anlauf, K. Hayden, A review of surface ozone in the polar regions, *Atmos. Environ.*, 41, 5138-5161, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.053, 2007b.
- Helmig, D., F. Bocquet, L. Cohen, S. J. Oltmans, Ozone uptake to the polar snowpack at Summit, Greenland. *Atmos. Environ.*, 41, 24, 5061-5076, 2007c.
- Hess, P. G., R. Zbinden, Stratospheric impact on tropospheric ozone variability and trends: 1990–2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 649-674, 2013.
- Holton J. R., *An Introduction to dynamics meteorology*, Academic Press, New York, pp 511, 1992.
- Holton J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange. *Revs. Geophys.*, 33, 403-439, 1995.
- Hönninger, G., U. Platt, Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert, *Atmos. Environ.*, 36, 2481-2489, 2002.
- Hönninger, G., H. Leser, O. Sebastian, U. Platt, Groundbased measurements of halogen oxides at the Hudson Bay by longpath DOAS and passive MAX-DOAS, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L04111, doi: 10.1029/2003GL018982, 2004.
- Honrath, R. E., D. Jaffe, The seasonal cycle of nitrogen oxides in the Arctic troposphere at Barrow, Alaska, *J. Geophys. Res.*, 97, 20 615-20 630, 1992.
- Honrath, R. E., M. C. Peterson, S. Guo, J. E. Dibb, P. B. Shepson, B. Campbell, Evidence of NO<sub>x</sub> production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 695-698, 1999.
- Hsu, J., M. J. Prather, O. Wild, Diagnosing the stratosphere to - troposphere flux of ozone in a chemistry transport model, *J. Geophys. Res.*, 110, D19305, 2005.
- Instruction Manual, Model 49 C UV Photometric O<sub>3</sub> Analyzer, Thermo Electron Corporation, 2003.

- Instruction Manual, Model 49 I Primary Standard, UV Photometric O<sub>3</sub> Calibrator, Thermo Electron Corporation, 2005.
- IPCC 2007, Radiative Forcing of Climate Change, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- IPCC 2013, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- Jacobi, H. -W., R. C. Bales, R. E. Honrath, M. C. Peterson, J. E. Dibb, A. L. Swanson, M. R. Albert, Reactive trace gases measured in the interstitial air of surface snow at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, 38(12), 1687–1697, 2004.
- Jacobi, H. -W., L. Kaleschke, A. Richter, A. Rozanov, J. P. Burrows, Observation of a fast ozone loss over frost flowers in the marginal ice zone of the Arctic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 111, D15309, doi:10.1029/2005JD006715, 2006.
- Jacobi, H. -W., S. Morin, J. W. Bottenheim, Observation of widespread depletion of ozone in the springtime boundary layer of the central Arctic linked to mesoscale synoptic conditions, *J. Geophys. Res.*, 115, D17302, 2010.
- Jefferson, A., D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres, H. Berresheim, OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 103, 1647-1656, 1998.
- Jones, A. E., R. Weller, E. W. Wolff, H. -W. Jacobi, Speciation and rate of photochemical NO and NO<sub>2</sub> production in Antarctic snow, *Geophys. Res. Lett.*, 27(3), 345-348, 2000.
- Jones, A. E., P. S. Anderson, E. W. Wolff, J. Turner, A. M. Rankin, S. R. Colwell, A role for newly forming sea ice in springtime polar tropospheric ozone loss? Observational evidence from Halley Station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 111, D08306, doi:10.1029/2005JD006566, 2006.
- Jones, A. E., P. S. Anderson, M. Begoin, N. Brough, M. A. Hutterli, G. Marshall, A. Richter, H. K. Roscoe, E. W. Wolff, BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4639-4652, 2009.

- Jones, A. E., P. S. Anderson, E. W. Wolff, H. K. Roscoe, G. J. Marshall, A. Richter, N. Brough, S. R. Colwell, Vertical structure of Antarctic tropospheric ozone depletion events: characteristics and broader implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7775-7794, doi:10.5194/acp-10-7775-2010, 2010.
- Jones, A. E., E. W. Wolff, N. Brough, S. J. -B. Bauguitte, R. Weller, M. Yela, M. Navarro-Comas, H. A. Ochoa, N. Theys, The spatial scale of ozone depletion events derived from an autonomous surface ozone network in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1457-1467, 2013.
- Junge, C. E., Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere. *Tellus*, 14, 363-377, 1962.
- Kaleschke, L., A. Richter, J. Burrows, O. Afe, G. Heygster, J. Notholt, A. Rankin, H. Roscoe, J. Hollwedel, T. Wagner, Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L16114, doi: 10.1029/2004GL020655, 2004.
- Keating, T., A. Zuber, Hemispheric Transport of Air Pollution 2007. *Air Pollution Studies No. 16*, UNECE, Geneva, 2007.
- Klausen, J., C. Zellweger, B. Buchmann, P. Hofer, Uncertainty and bias of surface ozone measurements at selected Global Atmosphere Watch sites. *J. Geophys. Res.*, 108 (D19), 4622, doi: 10.1029/2003JD003710, 2003.
- Kentarchos, A. S., G. J. Roelofs, A model study of stratospheric ozone in the troposphere and its contribution to tropospheric OH formation. *J. Geophys. Res.* 108, doi: 10.1029/2002JD002598, 2003.
- Komhyr W. D., Electrochemical cells for gas analysis, *Ann. Geophys.*, 25, 203-210, 1969.
- Koo, J. -H. et al., Characteristics of tropospheric ozone depletion events in the Arctic spring: analysis of the ARCTAS, ARCPAC, and ARCIONS measurements and satellite BrO observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9909-9922, 2012.
- Kreher, K., P. V. Johnston, S. W. Wood, B. Nardi, U. Platt, Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3021-3024, 1997.
- Kuang, S., M. J. Newchurch, J. Burris, L. Wang, K. Knupp, G. Huang, Stratosphere-to-troposphere transport revealed by ground-based lidar and ozonesonde at a midlatitude site, *J. Geophys. Res.*, 117, 18305, doi:10.1029/2012JD017695, 2012.

- Lacis, A. A., D. J. Wuebbles, J. A. Logan, Radiative forcing of climate by changes in the vertical distribution of ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 9971-9981, 1990.
- Lamarque, J. F., P. Hess, L. Emmons, L. Buja, W. Washington, C. Granier, Tropospheric ozone evolution between 1890 and 1990. *J. Geophys. Res.* 110, 2005.
- Lee, J. D., S. J. Moller, K. A. Read, A. C. Lewis, L. Mendes, L. J. Carpenter, Year-round measurements of nitrogen oxides and ozone in the tropical North Atlantic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 114, D21302, doi:10.1029/2009JD011878, 2009.
- Lehrer, E., G. Hönninger, U. Platt, A one dimensional model study of the mechanism of halogen liberation and vertical transport in the polar troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2427-2440, 2004.
- Lefohn, A. S., H. Wernli, D. Shadwick, S. Limbach, S. J. Oltmans, M. Shapiro, The importance of stratospherictropospheric transport in affecting surface ozone concentrations in the western and northern tier of the United States, *Atmos. Environ.*, 45, 4845-4857, 2011.
- Legrand, M., S. Preunkert, B. Jourdain, H. Gallé, F. Goutail, R. Weller, J. Savarino, Year-round record of surface ozone at coastal (Dumont d'Urville) and inland (Concordia) sites in East Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 114, 2009.
- Levy, A. Analyse de l'air atmospherique-Ozone. *Ann. Observ. Municipal de Montsouris*, 8, 289-291, 1907.
- Lin, M., A. M. Fiore, O. R. Cooper, L. W. Horowitz, A. O. Langford, H. Levy, B. J. Johnson, V. Naik, S. J. Oltmans, C. J. Senff, Springtime high surface ozone events over the western United States: Quantifying the role of stratospheric intrusions, *J. Geophys. Res.*, 117, D00V22, doi:10.1029/2012JD018151, 2012.
- Liu, S., B. Ridley, Tropospheric ozone. In: G. P. Brasseur, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, (Eds.), *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, Oxford, pp. 465-485, 1999
- Logan, J. A., Ozone in rural areas of the United States. *J. Geophys. Res.*, 94, 8511-8532, 1989.
- Logan, J. A. An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 104, 16115-16149, doi:10.1029/1998JD100096, 1999.
- Logan, J. A., J. Staehelin, I. A. Megretskaia, J.-P. Cammas, V. Thouret, H. Claude, H. De Backer, M. Steinbacher, H.-E. Scheel, R. Stübi, M. Fröhlich, R. Derwent, Changes in ozone over Europe since 1990: Analysis of ozone measurements from

- sondes, regular aircraft (MOZAIC), and alpine surface sites. *J. Geophys. Res.*, 117, D09301, 2012.
- McClure-Begley, A., I. Petropavlovskikh, S. Oltmans, NOAA Global Monitoring Surface Ozone Network; Arrival Heights, Antarctica 2013. National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth Systems Research Laboratory Global Monitoring Division. Boulder, CO. <http://dx.doi.org/10.7289/V57P8WBF>, 2014.
- McConnell, J. C., G. S. Henderson, L. Barrie, J. Bottenheim, H. Niki, C. H. Langford, E. M. J. Templeton, Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion, *Nature*, 355, 150-152, 1992.
- Mahajan, A. S., M. Shaw, H. Oetjen, K. E. Hornsby, L. J. Carpenter, L. Kaleschke, X. Tian-Kunze, J. D. Lee, S. J. Moller, P. Edwards, R. Commane, T. Ingham, D. E. Heard, J. M. C. Plane, Evidence of reactive iodine chemistry in the Arctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 115, D20303, doi:10.1029/2009JD013665, 2010.
- Marenco, A., H. Gouget, P. Nédélec, J.-P. Pagés, F. Karcher, Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 99(D8), 16617-16632, 1994.
- Martin, S., R. Drucker, M. Fort, A laboratory study of frost flower growth on the surface of young sea-ice, *J. Geophys. Res.*, 100 (C4), 7027-7036, 1995.
- Masclin, S., M. M. Frey, W. F. Rogge, R. C. Bales, Atmospheric nitric oxide and ozone at the WAIS Divide deep coring site: a discussion of local sources and transport in West Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8857-8877, 2013.
- Millet, D. B. et al., Chemical characteristics of North American surface layer outflow: Insights from Chebogue Point, Nova Scotia, *J. Geophys. Res.* 111p. D23S53, 2006.
- Monks, P. S., A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmos. Environ.* 34, 3545-3561, 2000a.
- Monks, P. S., G. Holland, G. Salisbury, S. A. Penkett, G. P. Ayers, A seasonal comparison of ozone photochemistry in the remote marine boundary layer. *Atmos. Environ.* 34, 2547-2561, 2000b.
- Monks, P. S., Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.*, 2004.
- Neff, W., D. Helmig, A. Garchev, D. Davis, A study of boundary layer behavior associated with high NO concentrations at the South Pole using a minisodar, tethered balloon, and sonic anemometer. *Atmos. Environ.*, 4, 2762-2779, 2008.
- Neuman, J. A., J. B. Nowak, L. G. Huey, J. B. Burkholder, J. E. Dibb, J. S. Holloway, J. Liao, J. Peischl, J. M. Roberts, T. B. Ryerson, E. Scheuer, H. Stark, R. E. Stickel, D.

- J. Tanner, A. Weinheimer, Bromine measurements in ozone depleted air over the Arctic Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6503–6514, 2010.
- Obbard, R. W., H. K. Roscoe, E. W. Wolff, H. M. Atkinson, Frost flower surface area and chemistry as a function of salinity and temperature, *J. Geophys. Res.*, 114, D20305, doi:10.1029/2009JD012481, 2009.
- Olsen, M. A., M. R. Schoeberl, A. R. Douglass, Stratosphere/troposphere exchange of mass and ozone, *J. Geophys. Res.*, 109, D24114, doi:10.1029/2004JD005186, 2004.
- Oltmans, S. J., Surface ozone measurements in clean air, *J. Geophys. Res.*, 86, 1174-1180, 1981.
- Oltmans, S. J., W. Komhyr, Surface ozone distributions and variations from 1973 - 1984 measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climate Change Baseline observatories, *J. Geophys. Res.*, 91, 5229-5236, 1986.
- Oltmans, S. J., R. C. Schnell, P. J. Sheridan, R. E. Peterson, S. M. Li, J. W. Winchester, P. P. Tans, W. T. Sturges, J. D. Kahl, L. A. Barrie, Seasonal surface ozone and filterable bromine relationship in the high Arctic, *Atmos. Environ.*, 23, 2431-2441, 1989.
- Oltmans, S. J., H. Levy, Surface ozone measurements from a global network, *Atmos. Environ.*, 28, 9-24, 1994
- Oltmans, S. J. et al., Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, 40, 3156-3173, 2007.
- Oltmans, S. J. et al., Recent tropospheric ozone changes - A pattern dominated by slow or no growth, *Atmos. Environ.*, 67, 331-351, 2013.
- Owen, R. C., O. R. Cooper, A. Stohl, R. E. Honrath, An analysis of the mechanisms of North American pollutant transport to the central North Atlantic lower free troposphere, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S58, doi:10.1029/2006JD007062, 2006.
- Paneth, F. A., J. L. Edgar, Concentration and measurement of atmospheric ozone, *Nature*, 142, 112-113, 1938.
- Pavelin, E. G., C. E. Jonhson, S. Rughooputh, R. Toumi, Evaluation of pre-industrial surface ozone measurements made using Schönbein's method, *Atmos. environ.* 33(6): 919-29, 1999.
- Piot, M., von Glasow, R. The potential importance of frost flowers, recycling on snow, and open leads for Ozone Depletion Events, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 4521-4595, 2007.

- Platt, U., E. Lehrer, Arctic Tropospheric Ozone Chemistry, ARCTOC, Final Report of the EU-Project NO. V5V-CT93- 0318, 1996.
- Platt, U., Stutz, Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications, Springer, 2008.
- Pratt, K. A., K. D. Custard, P. B. Shepson, T. A. Douglas, D. Pöhler, S. General, J. Zielcke, W. R. Simpson, U. Platt, D. J. Tanner, L. Gregory Huey, M. Carlsen, B. H. Stirm, Photochemical production of molecular bromine in Arctic surface snowpacks, *Nature Geosci.*, 6, 351–356, doi:10.1038/ngeo1779, 2013.
- Pöhler, D., L. Vogel, U. Frieß, U. Platt, Observation of halogen species in the Amundsen Gulf, Arctic, by active long-path differential optical absorption spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107, 6582-6587, 2010.
- Rankin, A. M., E. W. Wolff, S. Martin, Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation, *J. Geophys. Res.*, 107, 4683, 2002.
- Regener, V.H., Neue Messungen der vertikalen Verteilung des Ozons in der Atmosphäre, *Z. Phys.* 109, 642-670, 1938.
- Richardson, C., E. E. Keller, The brine content of sea ice measured with a nuclear magnetic resonance spectrometer, *J. Glaciol.*, 6, 89-100, 1966.
- Richter, A., F. Wittrock, M. Eisinger, J. P. Burrows, GOME Observations of Tropospheric BrO in Northern Hemispheric Spring and Summer 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2683-2686, 1998.
- Richter, A., Algorithm Description: SCIAMACHY BrO Vertical Columns, 2006.
- Ridley, B. A. et al. Ozone Depletion Events Observed in the High Latitude Surface Layer During the TOPSE Aircraft Program, *J. Geophys. Res.*, 108, 8356, doi:10.1029/2001JD001507, 2003.
- Rodgers, C. D., Inverse methods for atmospheric sounding – Theory and practice, v. 2 of Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, World Scientific, Singapore, 2000.
- Roscoe, H. K., K. Kreher, U. Frieß, Ozone loss episodes in the free Antarctic troposphere, suggesting a possible climate feedback. *Geophys. Res. Lett.*, 28, 2911-2914, 2001.
- Sandroni, S., D. Anfossi, S. Viarengo, Surface ozone levels at the end of the nineteenth century in South America, *J. Geophys. Res.*, 97: doi:10.1029/91JD02660, 1992.
- Saiz-Lopez, A., A. S. Mahajan, R. A. Salmon, S. J. B. Bauguitte, A. E. Jones, H. K. Roscoe, J. M. C. Plane, Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 317, 348-351, 2007a.

- Saiz-Lopez, A., K. Chance, X. Liu, T. P. Kurosu, S. P. Sander, First observations of iodine oxide from space, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L12812, 2007b.
- Scheel, H. E., H. Areskoug, H. Geiss, B. Gomiscel, K. Granby, L. Haszpra, L. Klasinc, D. Kley, T. Laurila, T. Lindskog, M. Roemer, R. Schmitt, P. Simmonds, S. Solberg, G. Toupance, On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe. *J. Atmos. Chem.*, 28, 11, 28, 1997.
- Schönbein, Ch. F., Recherches sur la nature de l'odeur qui se manifeste dans certaines actions chimiques. *Compt. Rendus Acad. Sci. Paris*, 15, 706, 1840.
- Schönhardt, A., M. Begoin, A. Richter, F. Wittrock, L. Kaleschke, J. C. Gómez Martín, J. P. Burrows, Simultaneous satellite observations of IO and BrO over Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6565-6580, doi:10.5194/acp-12-6565-2012, 2012.
- Seabrook, J. A., J. Whiteway, R. M. Staebler, J. W. Bottenheim, L. Komguem, L. H. Gray, D. Barber, M. Asplin, LIDAR measurements of Arctic boundary layer ozone depletion events over the frozen Arctic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 116, D00S02, doi:10.1029/2011JD016335, 2011.
- Seefeldt, M. W., L. E. Kalnajs, M. A. Lazzara, An Analysis of Ozone Depletion Events Using a Network of Low-Power Ozone Sensors in the Ross Island Region, Antarctica. 16 ht Conference on Atmospheric Chemistry, Atlanta, GA, 2014.
- Slusher, D. L. et al., Atmospheric chemistry results from the ANTCI 2005 Antarctic plateau airborne study, *J. Geophys. Res.*, 115(D7), D07304, doi:10.1029/2009JD012605, 2010.
- Simpson, W. R. et al., Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4375-4418, 2007.
- Simpson, W. R., S. S. Brown, A. Saiz-Lopez, J. A. Thornton, R. von Glasow, Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts, *Chem. Rev.*, doi: 10.1021/cr5006638, 2015.
- Skeie, R. B., T. K. Berntsen, G. Myhre, K. Tanaka, M. M. Kvalevåg, C. R. Hoyle, Anthropogenic radiative forcing time series from pre-industrial times until 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11827-11857, 2011.
- Solberg, S., N. Schmidbauer, A. Semb, E. Stordal, Boundary layer ozone depletion as seen in the Norwegian arctic in spring, *J. Atmos. Chem.*, 23, 301-332, 1996.
- Solomon, S., R. R. Garcia, A. R. Ravishankara, On the role of iodine in ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 99, 20491-20499, 1994.

- Spolaor, A., P. Vallelonga, J. Gabrieli, T. Martma, M. P. Björkman, E. Isaksson, G. Cozzi, C. Turetta, H. A. Kjær, M. A. J. Curran, A. D. Moy, A. Schönhardt, A.-M. Blechschmidt, J. P. Burrows, J. M. C. Plane, C. Barbante, Seasonality of halogen deposition in polar snow and ice, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 8185-8207, doi:10.5194/acpd-14-8185-2014, 2014.
- Stautzebach E., A. Richter, H. Kirk, H.-W Jacobi, Ozone depletion events over the Weddell Sea, Antarctica observed between August and October 2006, *Geophys. Res. Abstracts*, V15, EGU 2013-314, 2013.
- Stohl, A., S. Eckhardt, C. Forster, P. James, N. Spichtinger, On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport, *J. Geophys. Res.* 107, p. 4684, 2002.
- Stohl, A. et al., Stratosphere-troposphere exchange: A review, and what we have learned from STACCATO, *J. Geophys. Res.*, 108, 8516, doi:10.1029/2002JD002490, 2003.
- Strong, C., J. D. Fuentes, R. E. Davis, J. W. Bottenheim, Thermodynamic attributes of Arctic boundary layer ozone depletion, *Atmos. Environ.*, 36, 2641–2652, 2002.
- Stull, R. B. *An introduction to boundary layer meteorology*, first edition, Kluwer Academic Publishers, 666, 1988.
- Tackett, P. J., A. Cavender, P. B. Shepson, J. W. Bottenheim, S. Morin, J. Deary, A. Steffen, C. Doerge, A Study of the vertical scale of halogen chemistry in the Arctic troposphere during polar sunrise at Barrow, AK, *J. Geophys. Res.*, 112, D07306, doi:10.1029/2006JD007785, 2007.
- Tarasick, D.W., J. W. Bottenheim, Surface ozone depletion episodes in the Arctic and Antarctic from historical ozonesonde records, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 197-205, 2002.
- Theys, N., M. Van Roozendael, Q. Errera, F. Hendrick, F. Daerden, S. Chabrillat, M. Dorf, K. Pfeilsticker, A. Rozanov, W. Lotz, J. P. Burrows, J.-C. Lambert, F. Goutail, H. K. Roscoe, M. De Mazière, A global stratospheric bromine monoxide climatology based on the BASCOE chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 831-848, 2009.
- Theys, N., M. Van Roozendael, F. Hendrick, X. Yang, I. De Smedt, A. Richter, M. Begoin, Q. Errera, P. V. Johnston, K. Kreher, M. De Mazière, Global observations of tropospheric BrO columns using GOME-2 satellite data, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1791-1811, doi:10.5194/acp-11-1791-2011, 2011.

- Tilmes, S., et al., Technical Note: Ozonesonde climatology between 1995 and 2011: Description, evaluation and applications, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7475-7497, 2012.
- Toyota, K., J. C. McConnell, A. Lupu, L. Neary, C. A. McLinden, A. Richter, R. Kwok, K. Semeniuk, J. W. Kaminski, S.-L. Gong, J. Jarosz, M. P. Chipperfield, C. E. Sioris, Analysis of reactive bromine production and ozone depletion in the Arctic boundary layer using 3-D simulations with GEM-AQ: inference from synoptic-scale patterns, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3949-3979, 2011.
- Turner J., S. Pendlebury, (eds), *The international Antarctic weather forecasting handbook*. British Antarctic Survey, pp 688, 2003.
- Vingarzan, R., A review of surface ozone background levels and trends, *Atmos. Environ.*, 38, 3431-3442, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.03.030, 2004.
- Volz, A., D. Kley, Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, 332, 240-242, 1988.
- Wang Y. H., Y. Choi, T. Zeng, D. Davis, M. Buhr, L. G. Huey, W. Neff, Assessing the photochemical impact of snow NO<sub>x</sub> emissions over Antarctica during ANTCTI 2003. *Atmos. Environ.*, 42 (12), 2849-2863, 2008.
- Wang Y. T., L. G. Bian, Y. F. Ma, J. Tang, D. W. Zhang, X. D. Zheng, Surface ozone monitoring and background characteristics at Zhongshan Station over Antarctica. *Chinese Sci Bull*, 56: 1011-1019, doi: 10.1007/s11434-011-4406-2, 2011.
- Wang, K.-Y., D. E. Shallcross, J. A. Pyle, Modelling the spring ozone maximum and the interhemispheric asymmetry in the remote marine boundary layer 1. Comparison with surface and ozonesonde measurements, *arXiv.org, Phys.*, arXiv:0811.3118, 2008.
- Wagner, T., U. Platt, Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere, *Nature*, 395, 486-490, 1998.
- Wagner, T., C. Leue, M. Wenig, K. Pfeilsticker, U. Platt, Spatial and temporal distribution of enhanced boundary layer BrO concentrations measured by the GOME instrument aboard ERS-2, *J. Geophys. Res.*, 106, 24 225–24 235, 2001.
- Wagner, T., O. Ibrahim, R. Sinreich, U. Frieß, R. von Glasow, U. Platt, Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3129-3142, 2007.
- Weeks, W. F., S. F. Ackley. *The growth, structure, and properties of sea ice*. US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, 1982.
- Wennberg, P. Bromine explosion, *Nature*, 397, 299-301, 1999.

- Wessel, S., S. Aoki, P. Winkler, R. Weller, A. Herber, H. Gernandt, O. Schrems, Tropospheric ozone depletion in polar regions. A comparison of observations in the Arctic and Antarctic, *Tellus*, 50B, 34-50, 1998.
- WHO, The World Health Report: working together for the health, 2006.
- Wild, O., H. Akimoto, Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM, *J. Geophys. Res.* 106, 27729-27744, 2001.
- Wild, O., Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2643-2660, 2007.
- Wolfe, G. M., J. A. Thornton, V. F. McNeill, D. A. Jaffe, D. Reidmiller, D. Chand, J. Smith, P. Swartzendruber, F. Flocke, W. Zheng, Influence of trans-Pacific pollution transport on acyl peroxy nitrate abundances and speciation at Mount Bachelor Observatory during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys.* 20, 5309-5325. 2007.
- Yang, X, J. A. Pyle, R. A. Cox, Sea salt aerosol production and bromine release: role of snow on sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L16815, 2008.
- Yang, X., J. A. Pyle, R. A. Cox, N. Theys, M. Van Roozendaal, Snow-sourced bromine and its implications for polar tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7763-7773, doi:10.5194/acp-10-7763-2010, 2010.
- Yela, M., O. Puertedura, M. Navarro-Comas, J. A. Adame, H. Ochoa. MAXDOAS halogen observations at Antarctic station of Belgrano (78°S). 7<sup>th</sup> International DOAS Workshop, Brussels, July 6-8, 2015.
- Yokouchi, Y., L. A. Barrie, D. Toom, H. Akimoto, The seasonal variation of selected natural and anthropogenic halocarbons in the Arctic troposphere, *Atmos. Environ.*, 30, 1723-1727, 1996.
- Zeng, T., Y. Wang, K. Chance, E. V. Browell, B. A. Ridley, E. L. Atlas, Widespread persistent near-surface ozone depletion at northern high latitudes in spring, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2298, doi:10.1029/2003GL018587, 2003.
- Ziemke, J. R., S. Chandra, P. K. Bhartia, A 25-year data record of atmospheric ozone in the Pacific from Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) cloud slicing: Implications for ozone trends in the stratosphere and troposphere. *J. Geophys. Res.*, 110, D15105, 2005
- Ziemke, J. R., S. Chandra, G. J. Labow, P. K. Bhartia, L. Froidevaux, J. C. Witte, A global climatology of tropospheric and stratospheric ozone derived from Aura OMI and MLS measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9237-9251, 2011.



