Tethys, 3, 47–57, 2006
www.tethys.cat
ISSN-1139-3394
DOI:10.3369/tethys.2006.3.06

Revista editada per **ACAM**
(Associació Catalana de Meteorologia)

L'ozó estratosfèric

Manuel Gil Ojeda
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA)

Rebut: 22-V-2006 – Acceptat: 23-XI-2006 – **Versió Traduïda**

Correspondència a: gilm@inta.es

Resum

L'ozó estratosfèric va adquirir una enorme rellevància fa dues dècades arran del descobriment de fortes anomalies sobre l'Antàrtida motivades per gasos d'origen antropogènic. Des d'aquella data, l'estratosfera s'ha convertit en una de les línies d'investigació més finançades. Com a resultat d'aquest suport s'ha produït un considerable avanç en tècniques d'observació, dinàmica en les regions polars i, sobretot, interaccions químiques entre les espècies que influeixen en el balanç químic-radiatiu de l'ozó. En el present article se fa una revisió general de la distribució de l'ozó en l'estratosfera, mecanismes que intervenen en el seu equilibri, gasos que contribueixen a la seva destrucció, situació actual i previsions futures de l'estat de salut de la capa.

1 Introducció

El descobriment, el 1985, d'inesperades destruccions massives d'ozó a l'estratrosfera antàrtica durant la primavera austral va convertir immediatament aquest camp d'investigació en prioritari. Davant de les importants conseqüències que l'extensió d'un fenomen d'aquestes característiques cap a latituds més baixes podia implicar sobre l'equilibri de l'ecosistema, a través de l'increment de radiació ultravioleta en el rang B (280-320 nm), es van adoptar mesures encaminades, inicialment, a conèixer l'origen de la destrucció, i més tard a limitar la producció d'aquelles espècies implicades directament en el problema.

Els organismes de finançament d'investigació, fonamentalment la NSF als EUA i els Programes Marc de I+D+I de la UE van dedicar una significativa quantitat de recursos que s'ha traduït en un important impuls per a la investigació de l'estratosfera, tant en mètodes d'observació com en desenvolupament de models.

Actualment, podem dir que es comprèn bé la química i la dinàmica de la regió a macroescala encara que segueixen existint dubtes sobre els mecanismes de microfísica sobre els núvols estratosfèrics i els processos d'intercanvi estratosfera-troposfera.

2 Descripció general de l'estratosfera

L'estructura vertical de l'atmosfera terrestre es defineix, des d'un punt de vista tèrmic, pels canvis en el signe del pendent del gradent vertical de temperatura. S'anomena estratosfera la regió amb gradent positiu amb l'altura, compresa entre la troposfera i la mesosfera i s'estén entre altures de 8-15 km i uns 50 km. L'augment de la temperatura amb l'altura es deu a la presència de l'ozó a la regió a través de les següents reaccions exotèrmiques de formació i destrucció:

- Formació

$$\begin{aligned} &O_2 + h\nu\ (\lambda < 242\,nm) \rightarrow 2O(^3P) \\ &O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M + 25.4\,kcal\,mol^{-1} \end{aligned} \tag{1}$$

- Destrucció

$$\begin{aligned} &O_3 + h\nu(\lambda = UV + visible) \rightarrow O_2 + O \\ &O_3 + O \rightarrow 2O_2 + 93.7\,kcal\,mol^{-1} \end{aligned} \tag{2}$$

El resultat és que l'estratosfera s'escalfa a costa de l'energia solar absorbida pel cicle de reaccions anomenat "atmosfera de només oxigen" o de Chapman, ja que aquest va ser el científic britànic que el va proposar el 1930 per explicar l'existència d'una capa d'ozó a l'estratosfera. La temperatura de cada capa és funció de la quantitat de calor aportada i de la densitat de l'aire.

El model de Chapman s'ha confirmat com a vàlid pel

2006 Autor(s). Aquest treball té llicència "Creative Commons".

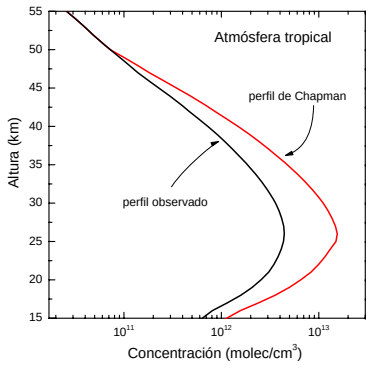

Figura 1. Distribució vertical de l'ozó usant les equacions de Chapman (línia a traços) i observada (línia contínua).

que fa a la producció d'ozó però resulta insuficient per a explicar els mecanismes de destrucció. D'acord amb Chapman l'atmosfera hauria de tenir un factor 4 més d'ozó del que realment existeix (figura 1). Als anys 60 i 70 es van proposar cicles catalítics de tres famílies de gasos; radicals OH, òxids de nitrogen i halògens. El cicle general és el següent:

$$\begin{array}{l} O_3 + X \rightarrow XO + O_2 \\ XO + O \rightarrow X + O_2 \\ \hline Net \quad O_3 + O \rightarrow 2O_2 \end{array} \qquad (3)$$

on X poden ser bàsicament NO, OH, CIO o BrO.

Mentre que la producció dels dos primers és fonamentalment natural, els compostos clorats només existien a l'estratosfera en concentracions d'un 1% dels valors actuals abans de la revolució industrial, o més exactament fins al 1929, data de l'inici de la producció comercial de CFCs (clorofluorocarburs). La contribució de les activitats humanes a les concentracions observades de compostos bromats és menor, d'unes desenes per cent, encara que la incertesa en la magnitud de la producció natural és alta. Més endavant tornarem als halògens.

En termes de concentració absoluta, la distribució vertical de l'ozó a l'atmosfera presenta el seu màxim a uns 25 km, altura on la relació producció/destrucció és màxima (figura 2). La concentració troposfèrica només suposa el 10% de la columna total i, a més, la seva variabilitat és petita, cosa que fa que en ocasions s'utilitzi la columna total d'ozó o TOC (valor integrat per a l'altura de tota l'atmosfera) per a l'anàlisi d'ozó a l'estratosfera. Des de la seva màxima concentració absoluta, la producció augmenta amb l'altura ja que existeix una major concentració d'oxigen atòmic disponible, però la destrucció fotoquímica també ho fa, i més ràpidament. Per sota del màxim la producció disminueix, però la baixa radiació i l'absència d'oxigen atòmic fan que el seu temps de vida mitjana (temps requerit per tal que, en absència de producció, la seva concentració disminueixi

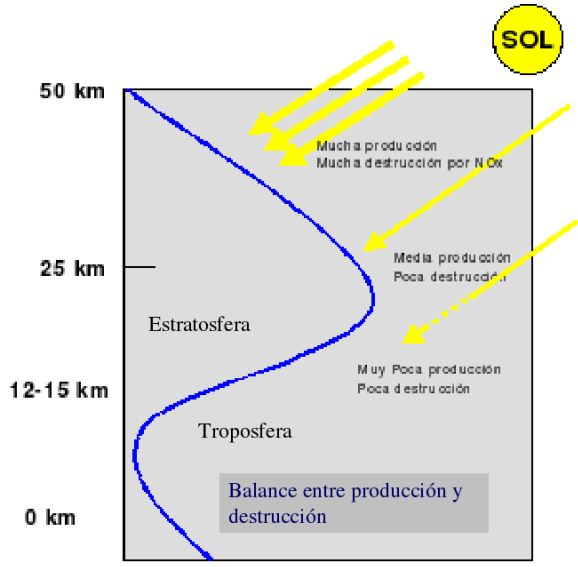

Figura 2. El màxim de concentració d'ozó es troba a uns 25 km. En aquesta altura la relació producció/destrucció és màxima.

a 1/e) és de diversos mesos. És per aquesta raó per la que els estudis de transport a escala global són necessaris per tal d'entendre com es distribueix l'ozó al voltant de tot el globus.

Atenent a la distribució espacial global (figura 3) resulta paradoxal contemplar que els mínims d'ozó total tenen lloc en el cinturó tropical, on la radiació ultravioleta és més gran, i per tant la producció d'oxigen atòmic també ho és. Brewer i Dobson van postular als anys 50 un model conceptual basat en una cèl·lula intertropical (ZCIT) i descensos en les regions polars durant l'hivern (figura 4). El model de cèl·lula Brewer-Dobston està actualment acceptat, encara que una explicació detallada dels mecanismes dinàmics que la produeixen és encara un tema obert.

Una de les dificultats principals per al seu estudi és la petita magnitud de la velocitat de l'aire en sentit meridià (segons la cèl·lula). La circulació a l'estratosfera és evidentment horitzontal, ja que els moviments verticals es troben dificultats pel gradent vertical superadiabàtic (augment de temperatura amb l'altura), però a més és bàsicament zonal, és a dir seguint els cercles dels paral·lels, amb alguna activitat d'ones de llarg període superposada al flux bàsic. L'aproximació geostròfica del vent, on el gradent de pressió entre les àrees d'alta i baixa pressió s'equilibra amb la força deguda a l'acceleració de Coriolis, falla a les regions més properes a l'Equador on l'equació presenta una discontinuïtat, i també a on la influència del roçament és important, però és substancialment vàlida a l'estratosfera on les pertorbacions són d'escala planetària. El vent geostròfic s'ha de corregir dels efectes diabàtics d'intercanvi de calor no contemplats, però es pot utilitzar sense correccions en períodes compresos entre 1 i 2 setmanes. Enfront del vent

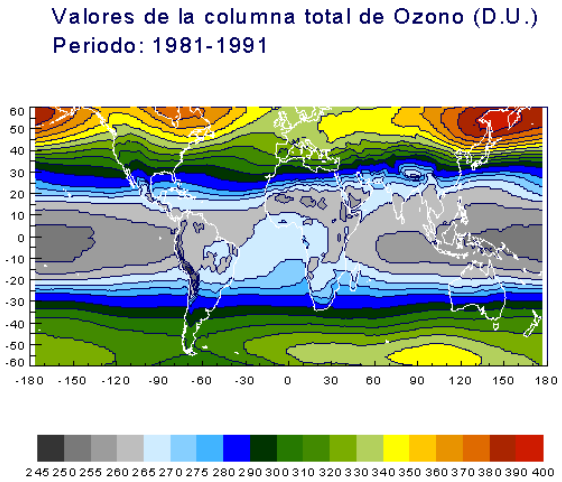

Figura 3. Els camps terme mitjà de la columna d'ozó obtinguts a partir de dades de satèl·lit (TOMS), indiquen que existeix una circulació meridiana en sentit als pols que transporta aquest gas des de les regions tropicals de producció fins a les regions polars on s'acumula.

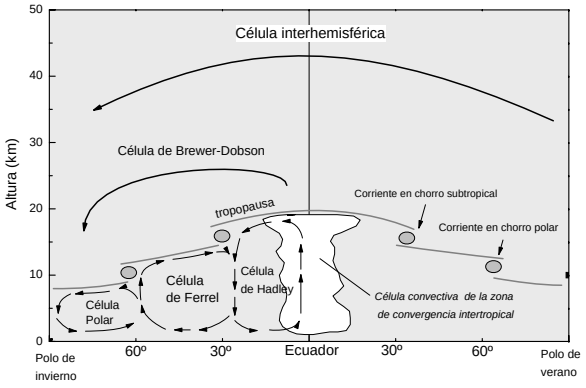

Figura 4. Esquema de circulació meridiana a l'atmosfera. A la baixa estratosfera existeix una cèl·lula hemisfèrica forçada radiativament (el desigual escalfament entre equador i pols induïx un gradient meridià) coneguda com cèl·lula de Brewer-Dobson.

zonal el transport meridià és molt lent. Mentre que una partícula d'aire triga 7-10 dies per a donar una volta a la Terra en direcció zonal W-E, necessita diversos mesos per tal de recórrer el trajecte entre l'equador i el pol. Quin és el mecanisme que fa que la màxima concentració d'ozó es doni a les regions polars a finals d'hivern, allà on la radiació solar és mínima?

Tradicionalment, s'ha considerat que el motor de la cèl·lula estratosfèrica hemisfèrica era el gradent meridià de temperatures entre l'equador i el pol. Holton et al. (1995) proposa que el transport és induït mitjançant un "bombeig" per part de les ones planetàries. En qualsevol

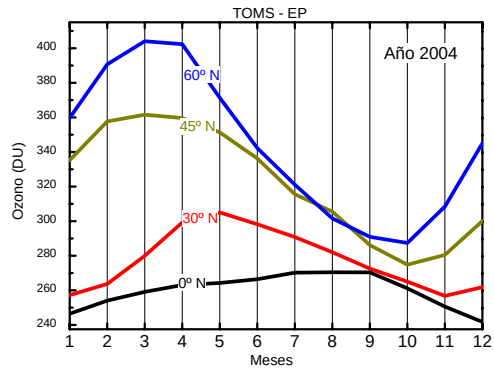

Figura 5. Distribució anual de la columna d'ozó. En les regions polars existeix una forta diferència estacional. En els tròpics, per contra, és molt estable al llarg de l'any.

cas, l'ozó produït en les regions tropicals a l'alta estratosfera és transportat a les regions polars durant l'hivern i la primavera, mentre existeix gradent hemisfèric i l'activitat d'ones planetàries és intensa, i s'atura a l'estiu. Per aquesta raó, els màxims en latituds mitjanes i altes tenen lloc a la primavera, i partir de llavors l'ozó disminueix lentament per processos químics fins que a l'hivern següent es torna a posar en marxa el mecanisme "de bombeig" fins al pol. D'aquesta manera, s'obté una gran variabilitat als pols, però tot el globus terrestre està cobert durant tot l'any per una capa d'ozó més o menys homogènia (figura 5).

La densitat d'ozó a l'atmosfera és extraordinàriament baixa ($< 4\times10^{-6}\%$ de l'aire), però la seva capacitat d'absorció de la radiació ultravioleta energètica de longitud d'ona inferiors a 300 nm (UVB llunyà i UVC) és tan elevada que filtra completament tota la radiació procedent del sol. A 280 nm, per exemple, amb el sol al zenit, només l'1% de la radiació assoleix l'altura de 30 km (figura 6). Per aquesta raó, la vida és possible fins i tot en latituds on la capa d'ozó és més dèbil i els angles zenitals solars molt baixos.

Els gasos que mantenen la densitat de l'ozó en els seus valors d'equilibri procedeixen de l'òxid nitrós, els radicals OH de l'oxidació del metà i els òxids d'elements halogenats dels CFCs, halocarburs i els seus substituts (taula 1).

Amb vides mitjanes molt llargues, els compostos són transportats a l'estratosfera, on són descompostos, generalment per fotòlisi en l'ultravioleta B i C. Els òxids produïts entren als cicles de la química de l'ozó.

Tradicionalment, s'ha considerat la zona de convergència intertropical (ITCZ) com el cinturó per on els gasos font accedien a l'estratosfera. En especial, la regió d'Indonèsia on l'activitat convectiva és màxima. Holton ha proposat com a segona opció el transport quasi-horitzontal sobre superfícies isentròpiques a les regions intertropicals, prop dels corrents en jet subtropical i polar. Mentre que la proporció d'intercanvi troposfera-estratosfera en

Taula 1. Principals gasos que intervenen en la química de l'ozó

Compost	Vida mitjana a l'atmosfera (anys)	Concentració preindustrial (1750)	Concentració actual (2005)
Òxid nitrós (N_2O)	114	270 ppb	318 ppb
CFC-12	100	Zero	255 ppt
CFC-113	85	Zero	80/80 ppt
CFC-11	45	Zero	255 ppb
Metà (CH_4)	12	688/730 ppb	1730/1853 ppbv

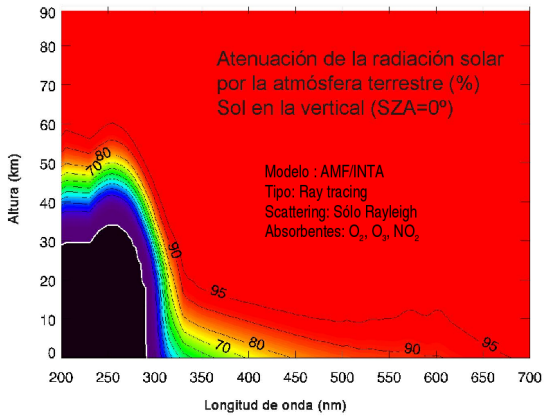

Figura 6. Proporció de radiació solar zenital que arriba als diferents nivells atmosfèrics. En la regió UV-B (280-320 nm), el fort gradient fa que petites variacions d'ozó es tradueixin en importants canvis en la intensitat que es rep en la superfície (Model INTA-TRANS). La isolínia blanca representa l'altura en la qual s'arriba a l'1% de la radiació extraterrestre.

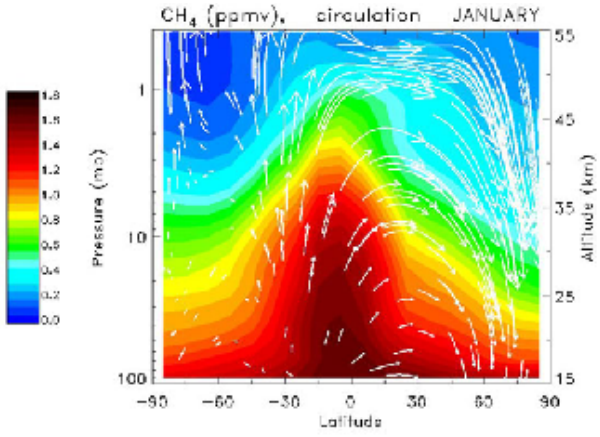

Figura 7. El tall meridional de metà (produït en la superfície terrestre) obtingut per l'instrument orbital HALOE aporta una clara informació sobre el lloc d'entrada dels contaminants a l'estratosfera i el transport cap als pols (http://haloedata.larc.nasa.gov).

aquesta regió pot ser globalment important, sobretot a l'entrada irreversible d'aire estratosfèric a la troposfera, les dades aportades per satèl·lits sobre la distribució global de compostos de llarga vida són concloents: els màxims en l'estratosfera es troben a les regions tropicals indicant que aquella és la regió principal d'entrada d'aire troposfèric a l'estratosfera (figura 7).

Actualment, sabem que els intercanvis de matèria i energia amb la troposfera controlen l'equilibri termodinàmic de la regió i que la química, i, en particular, les concentracions d'ozó depenen fonamentalment de gasos emesos des de la superfície, pel que resulta obsoleta la visió clàssica de l'estratosfera com un sistema aïllat, sense interacció important amb altres regions de l'atmosfera.

En resum, l'estratosfera és un sistema complex (figura 8) en un crític equilibri entre la radiació UV solar, l'entrada d'energia en forma d'ones de propagació vertical, el balanç termodinàmic induït pel propi ozó i l'aportació de gasos font que, fotolitzats reaccionen catalíticament amb l'ozó. La concentració d'aquest gas a escala planetària és funció de la radiació UV disponible, del volum d'emissions dels gasos font i de l'activitat d'ones de Rossby. La concentració global d'ozó també depèn fortament de la quantitat d'aerosols de l'estratosfera. Després d'erupcions volcàniques explosives on s'injecten a l'atmosfera grans quantitats de sulfats s'han observat disminucions de fins a un 20% amb una duració d'1-2 anys (les darreres provocades pel volcà Chichón el 1982 i Cerro Pinatubo el 1991). Localment, i en escales de temps curtes, l'ozó estratosfèric també depèn dels sistemes meteorològics troposfèrics que modifiquen l'altitud de la tropopausa i de la direcció del vent meridià. Una modelització global exigeix la incorporació de tots els aspectes anomenats. Els models CTM (Chemistry-Transport Models) que treballen off-line utilitzant camps meteorològics dels grans models predictius tipus ECMWF-UKMO, NCEP han aconseguit èxits importants en la darrera dècada, no només reproduint la distribució vertical global d'ozó, sinó també d'altres espècies minoritàries que intervenen en la seva química.

Les prediccions futures fiables s'estenen fins a uns dies, però encara fallen per a escales temporals llargues.

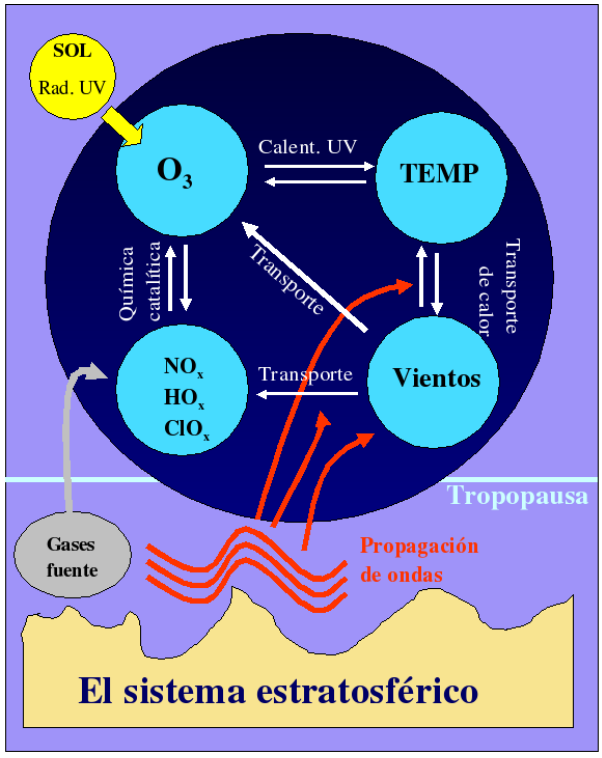

Figura 8. El sistema estratosfèric està regulat per la radiació solar (bàsicament l'estratosfera està en equilibri radiatiu), el transport d'energia troposfèrica per ones, i la fotoquímica. Els diferents elements estan interrelacionats amb importants mecanismes de realimentació.

3 Problemes d'origen antropogènic en l'equilibri de l'ozó

3.1 El forat d'ozó

Fa més de dues dècades científics de la Universitat de Califòrnia (Molina i Rowland, 1974) van plantejar la possibilitat que petites concentracions de gasos d'origen antropogènic estables a la troposfera pertorbessin la capa d'ozó mitjançant reaccions catalítiques amb radicals halogenats descompostos fotoquímicament a l'estratosfera. En particular, suggerien potencials destruccions químiques a partir d'halògens alliberats de productes sintètics molt estables, d'ús extensiu, ja en aquella època, en nombroses aplicacions industrials. Aquests productes, anomenats genèricament clor-fluor-carburs o CFC posseeixen temps de vida mitjana molt llargs, en alguns casos de l'ordre de segles, que permeten llur difusió i acumulació a tota l'atmosfera. Quan els CFC arriben a l'alta estratosfera són fotodissociats per la radiació UV curta, present en aquella regió alliberant el clor. Molina i Rowland proposen un cicle catalític del tipus dels exposats a 5 alertant sobre les possibles conseqüències negatives sobre la capa d'ozó.

Malgrat la intensificació de les observacions als anys

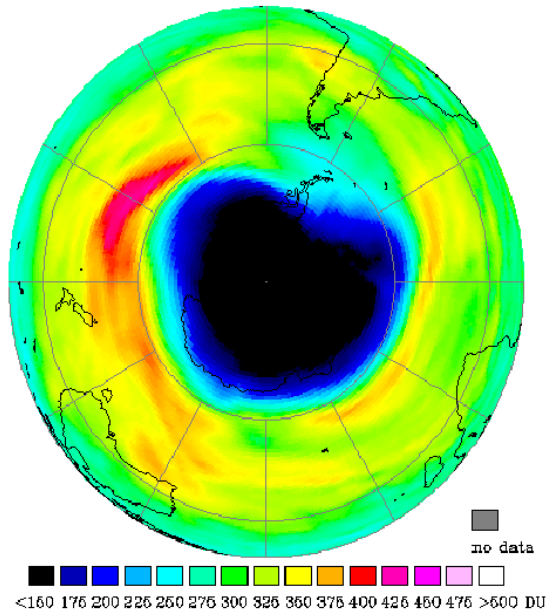

Figura 9. Mapa en fals color de la distribució d'ozó sobre l'Antàrtida durant el forat d'ozó. El valor de 200 DU marca la frontera del forat (dades de l'instrument TOMS/NASA) (http://toms.gsfc.nasa.gov/eptoms/ep_v8.html).

següents, fins al 1985, amb el descobriment del "forat d'ozó" a l'Antàrtida, no es troben proves de l'eficiència del mecanisme proposat. De fet, el descobriment que el 99% del clor alliberat dels CFC tornava a espècies inactives va restar credibilitat a la teoria de Rowland i Molina. En efecte, l'espècie destructora més important per la seva abundància, el monòxid de clor, es desactiva immediatament a la seva producció mitjançant les reaccions següents:

$$\begin{aligned} ClO + NO_2 &\rightarrow ClONO_2 \\ ClO + H_2O &\rightarrow HClO_3 \end{aligned} \tag{4}$$

És a dir, els òxids de nitrogen i l'aigua són els encarregats d'inhibir la destrucció d'ozó. Davant d'aquest fet, alguns autors han especulat sobre la capacitat de la Terra, com a sistema viu, de defensar-se davant d'agressions externes, en certa manera en sintonia amb la hipòtesi Gaia.

El forat d'ozó és una destrucció massiva i completa en tota l'àrea coberta pel vòrtex polar antàrtic, de dimensions d'uns 35 milions de km^2 en el seu màxim apogeu (figura 9) en un rang d'altures d'entre 14-15 i 20-21 km durant els mesos de la primavera austral (figura 10). Va ser descobert per científics del British Antartic Survey a partir de les dades d'un espectrefotòmetre desenvolupat per Dobson i instal·lat a la base de Halley Bay amb motiu de l'any geofísic internacional de 1958 (Farman et al., 1985).

El vòrtex polar és una estructura depressionària d'escala planetària persistent a l'hivern que s'estén des de la tropopausa fins a l'alta estratosfera, motivada pel fort gradient

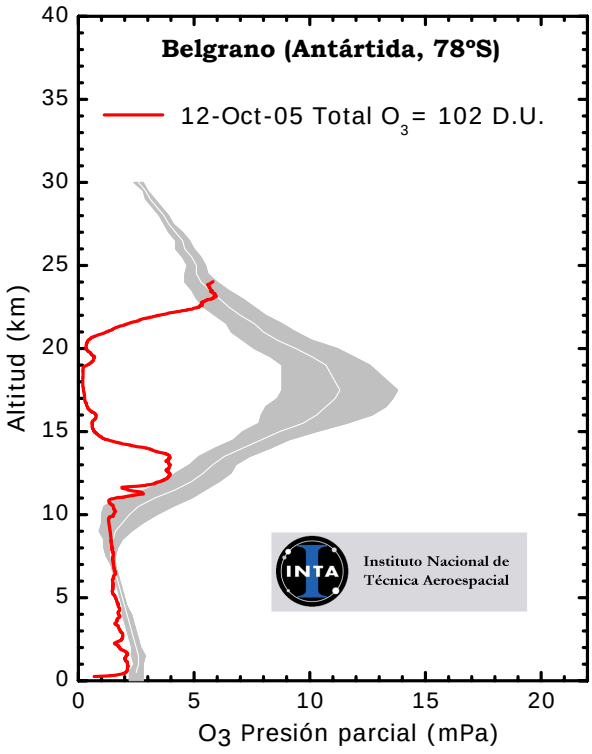

Figura 10. Durant els mesos de setembre-octubre l'ozó desapareix literalment en un estrat entre 14-15 i 20-21 km (corba vermella). El perfil gris representa valors mitjos normals corresponents a hivern (agost) i les seves variacions estàndard.

Figura 11. Núvol estratosfèric Polar (PSC) del tipus II (aigua) observat a Islàndia l'any 1998. Aquests núvols tenen un espessor òptic tan dèbil que només poden observar-se després de la posta de sol quan la troposfera està ja en ombra.

hemisfèric en l'estratosfera entre l'equador i els pols (branca superior de la cèl·lula hemisfèrica). Aproximadament centrada al pol, s'estén fins a una latitud d'uns 60°. Els forts vents ciclònics de fins 200 km h^{-1} actuen com a barrera per a l'intercanvi de matèria i energia entre latituds mitjanes i polars. Veurem més endavant que l'existència del vòrtex és una condició necessària per tal que es produeixin destruccions massives d'ozó.

De seguida després del descobriment del "forat", la destrucció es va associar a la radiació solar, ja que el procés es desencadenava amb els primers raigs del sol, després de l'hivern austral, però va produir un desconcert inicial degut al fet que les destruccions es produïen en una època en què la radiació és petita (el sol està molt baix a l'horitzó primaveral en latituds altes) i, per tant, l'oxigen atòmic és gairebé inexistent.

Els mecanismes proposats i posteriorment confirmats són més complexos que el simple cicle de dues reaccions. El procés consta de dues fases diferenciades. La fase 1, o de precondicionament, té lloc a l'hivern, quan l'estratosfera es refreda radiativament fins a assolir-se temperatures inferiors a la de la tropopausa, desapareixent per tant la inversió que delimita la troposfera i l'estratosfera (aquest fet va ser observat per primera vegada al 1958, durant les campanyes associades a l'any geofísic internacional en què va participar un científic català, Manuel Puigcerver) arribant a valors mínims de fins a - 95°C no trobats a cap altre lloc del planeta. Quan la temperatura baixa per sota de - 78°C l'àcid nítric present a l'aire es condensa en allò que s'ha anomenat PSC - tipus I (de Polar Stratospheric Clouds). Més endavant, a l'hivern, amb temperatures menors de - 83°C també l'aigua passa a estat sòlid formant els PSC del tipus II. Aquests núvols estratosfèrics eren coneguts als països escandinaus com a núvols nacrats o mareperla, però llur constitució mai no havia estat estudiada abans (figura 11).

Els PSC tenen un paper dual determinant en tot el procés de formació del forat d'ozó. Per un costat, eliminen els òxids de nitrogen i l'aigua de la fase gasosa, processos coneguts com denoxificació i deshidratació, respectivament. Per l'altre, actuen com a superfícies sobre les quals es produeixen reaccions que alliberen clor molecular mitjançant les

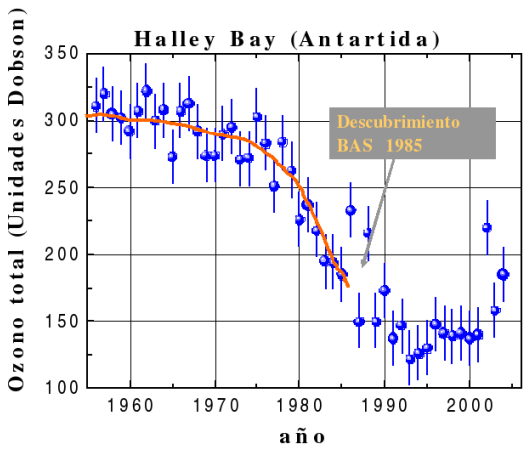

Figura 12. Valors mitjos pel mes d'octubre d'ozó total a mesurats en la Base de Halley Bay pels descobridors del forat d'ozó l'any 1985. Les dades des de 1985 indiquen que el problema s'inicia en els anys 70.

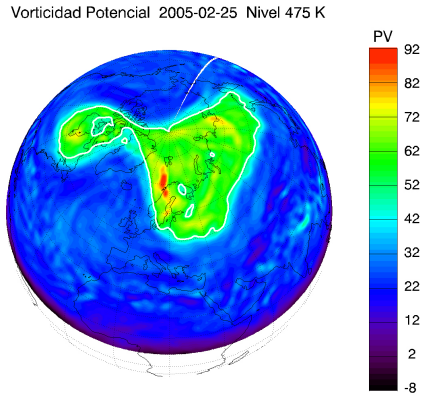

Figura 13. La vorticitat potencial s'utilitza per a definir morfològicament el vòrtex polar. En aquest cas el valor de 42 PVU (representat en blanc) delimita el vòrtex. Les deformacions respecte a la posició circumpolar típica de l'Antàrtida són les responsables d'una major mescla i farciment d'ozó en les àrees on s'ha produït la destrucció química.

reaccions següents:

$$\begin{aligned}
&ClONO_2 + HCl\ (sòlid) \rightarrow HNO_3\ (sòlid) \\
&+ Cl_2\ (gas) \\
&ClNO_2 + H_2O\ (sòlid) \rightarrow HNO_3\ (sòlid) + \\
&HOCl\ (gas) \\
&HOCl + HCl\ (sòlid) \rightarrow H_2O\ (sòlid) + \\
&Cl_2\ (gas) \\
&N_2O_5 + H_2O\ (sòlid) \rightarrow 2HNO_3\ (sòlid)
\end{aligned} \tag{5}$$

Unes reaccions similars tenen lloc amb el monòxid de brom, la concentració del qual a l'atmosfera és menor, però de major potencial destructor per molècula.

La conseqüència d'aquest cicle de reaccions és l'alliberació massiva de clor i brom molecular. La situació juga a favor d'una acumulació de Cl_2 per dues raons: a l'hivern antàrtic no hi ha radiació solar que fotodissocii la molècula i, a més, el vòrtex polar actua de recipient impermeable que impedeix que el Cl_2 s'escapi cap a latituds mitjanes. Com que l'àrea de temperatures per sota del llindar de formació dels PSC cobreix tot el continent antàrtic, la formació de núvols estratosfèrics té lloc a tota una regió extensa a l'interior del vòrtex. Per tant, el Cl_2 s'acumula en tota l'estratosfera antàrtica. Per una altra banda, els PSC sedimenten gravitacionalment fins a la troposfera on s'evaporen. Per aquest procediment els compostos nitrogenats són eliminats irreversiblement de l'estratosfera. Es diu aleshores que l'atmosfera està precondicionada.

La segona fase s'inicia amb l'arribada dels primers raigs solars. La molècula de clor és immediatament fotodissociada. Els àtoms de clor entren en una sèrie de reaccions catalítiques que no necessiten oxigen atòmic. S'han descrit diversos cicles. Un d'ells és el proposat pel matrimoni Molina (Molina i Molina, 1987):

$$\begin{aligned}
&ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M \\
&Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow Cl + ClO_2 \\
&ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M \\
&2(Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2) \\
\hline
&Net\quad 2O_3 \rightarrow 3O_2
\end{aligned} \tag{6}$$

La conseqüència és una ràpida destrucció d'ozó, que té lloc inicialment al cinturó més extens i a les capes més altes i s'estén cap a l'interior a mida que la primavera avança i el sol va arribant a latituds més altes. En menys d'un mes la destrucció és total a l'estrat d'uns 13 als 24 km, allà on el Cl_2 era present. Als mapes bidimensionals obtinguts per l'instrument orbital TOMS de la NASA, únic amb cobertura global i diària el 1985, el vòrtex quedava perfectament delimitat simplement observant el camp d'ozó total. Els valors mitjans del contingut d'ozó a l'interior del vòrtex no superaven les 100 DU (bàsicament l'ozó romanent a la troposfera i alta estratosfera) en fort contrast amb els valors típics de latituds mitjanes d'unes 300 DU. La imatge de les dades tractades amb colors va servir per fixar el, en certa manera, confús terme de "forat d'ozó" inicialment restringit a ús per a difusió pública a través dels mitjans però finalment utilitzat també per la comunitat científica (Solomon, 1999, veure review).

Gràcies a la instal·lació d'alguns espectròmetres de terra concebuts per Dobson específicament per al mesurament d'ozó durant el IGY-1958 sabem que el forat no ha existit sempre. Els valors mitjos mensuals del mes d'octubre mostren clarament com els valors als anys 60 es trobaven per sobre de les 300 DU, i com la destrucció primaveral es va iniciar a finals dels anys setanta, quan el llindar de clor efectiu a l'estratosfera va arribar a 1.8 ppbv, valor considerat llindar i referència per estimar quan es produirà la recuperació total com veurem més endavant (figura 12). Es defineix el clor

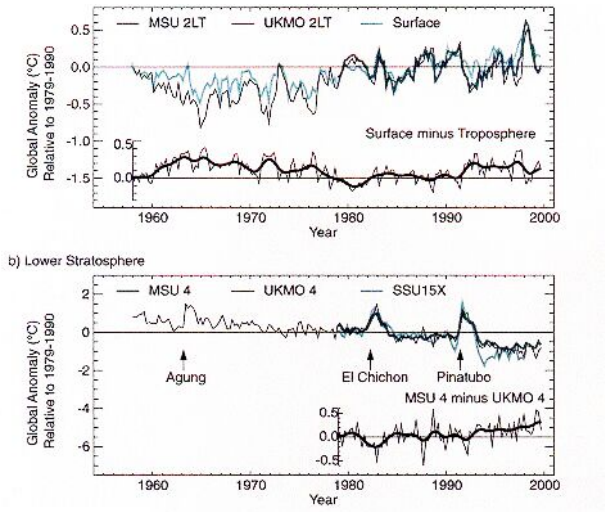

Figura 14. Anomalies en les temperatures en la superfície de la Terra (corba superior del panell superior) i anomalies en la baixa estratosfera (corba superior del panell inferior). Mentre que la primera mostra un increment mig de 0.2°C/dècada, l'estratosfera es refreda quatre vegades més ràpid (IPCC, 2001).

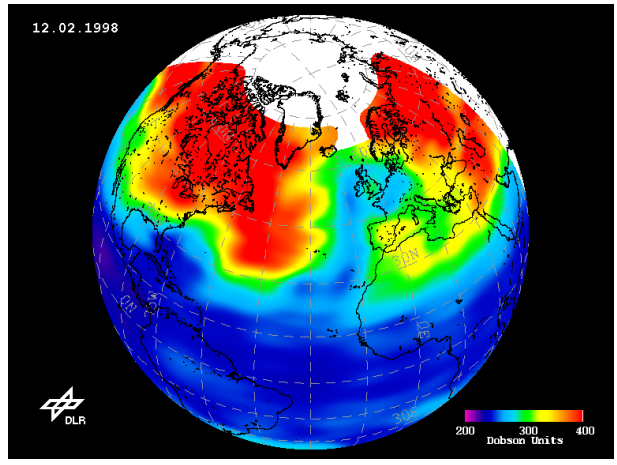

Figura 15. "Streamer" o corrents de masses d'aire amb baix ozó sobre Centre-Europa. Aquests episodis també es coneixen com "mini-forats" i són causats, en la seva major part, per la dinàmica de la regió propera a la tropopausa.

efectiu com l'equivalent en clor de tots aquells compostos que destrueixen l'ozó, bàsicament clor i brom. Amb una sèrie de dades més curta, l'instrument TOMS ha permès realitzar una evolució bidimensional del fenomen des del seu llançament el 1978, coincidint amb l'inici del problema.

3.2 L'ozó a l'Àrtic

El descobriment que les raons necessàries per a l'existència del forat de l'Antàrtida eren bàsicament astronòmiques en presència d'halògens va sensibilitzar els científics, especialment europeus i canadencs, a orientar llur investigació cap als processos en el vòrtex àrtic. Al contrari que l'Antàrtida, la regió subpolar boreal està poblada i potencials destruccions similars a les australs podrien tenir conseqüències significatives. Tanmateix, les primeres observacions indicaven que, per alguna raó, presumiblement relacionada amb les més altes temperatures àrtiques, el contingut d'ozó amb prou feines variava a la primavera.

Des de l'any 1991, Europa ha liderat la investigació a l'Àrtic amb extensives observacions i experiments de camp, amb el desenvolupament de models tridimensionals acoblats químics-dinàmics i amb estudis de laboratori en microfísica de núvols i en estudi de constants de reacció en condicions estratosfèriques. Els projectes s'han realitzat de manera coordinada des de l'EORCU (European Ozone Research Coordinating Unit) i han produït un substancial avanç en el coneixement dels processos en l'estratosfera àrtica. Com a resum dels treballs, podem dir que els processos que donen lloc a la destrucció antàrtica tenen lloc de manera idèntica a l'Àrtic (els interessats poden consultar WMO (2003). Més encara, tot i que la variabilitat any rere any és sensiblement més gran que a l'Antàrtida, en anys freds tenen lloc destruccions de fins al 40%, el cas recent més intens va ser el passat hivern 2004-2005. Com és possible que destruccions tan elevades passessin desapercebudes per als observadors durant anys?

Per tal d'entendre-ho cal considerar les diferències entre els vòrtex antàrtic i àrtic. A l'hemisferi Nord la distribució irregular de continents i oceans indueix una activitat d'ones planetàries sensiblement més gran amb dues conseqüències determinants. Per un costat, les ones planetàries a l'estratosfera són les responsables del transport polar de l'ozó generat a l'equador, per un altre les ones actuen com a transport d'energia des de la troposfera que es tradueix en increments de la temperatura. Com que l'activitat d'ones és molt irregular, els camps de temperatura a l'àrtic són molt variables. Scherhag (1952) ja va descobrir l'existència d'escalfaments sobtats que incrementaven la temperatura de l'estratosfera fins a 40°C en menys d'una setmana. Aquests escalfaments deformen el vòrtex fins al punt de, en ocasions, fer-lo desaparèixer (figura 13). El resultat és la paralització de destrucció química per desaparició dels PSC i sobretot aportació d'ozó "fresc" al pol. En altres paraules, l'ozó es destrueix durant l'hivern i l'inici de la primavera com a l'altre pol, però no es veu a les observacions perquè la regió polar es torna a "omplir" amb ozó nou procedent de les zones de producció tropical.

Per tal de resoldre aquest problema ha estat necessari recórrer a tècniques indirectes que no són els objectius d'aquest treball, però que es basen en la discriminació entre les variacions d'ozó degudes a la dinàmica i les degudes a la química recorrent a models tridimensionals i observacions en temps diferents de la mateixa massa d'aire (trajectòries lagrangianes) (Rex et al., 2002).

La constatació que els mecanismes de precondiciona-

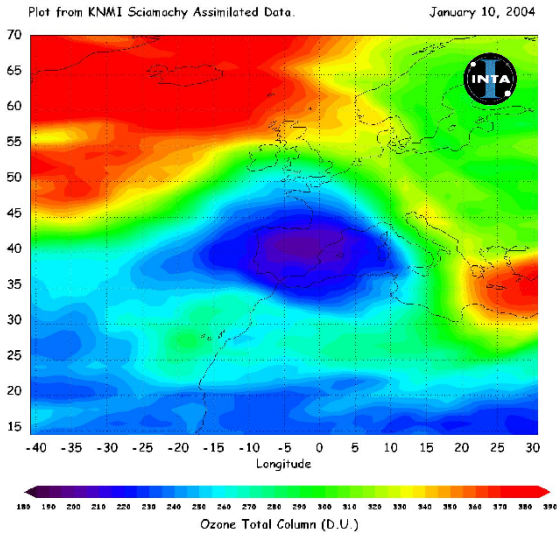

Figura 16. Excepcional "mini-forat" ocorregut el 10 de gener de 2004 sobre la península Ibèrica. En aquest cas, se produeix un inusual configuració tancada com a resultat mixte d'aire tropical en nivells baixos i destrucció química en nivells alts.

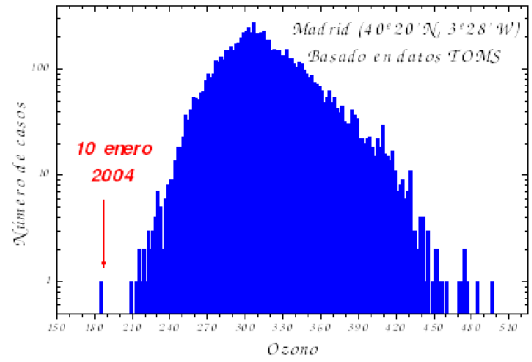

Figura 17. El contingut d'ozó del dia 10 de gener de 2004 va ser, amb diferència, el més baix des de que es tenen registres (1978). Els valors són més propis de l'Antàrtida durant el forat d'ozó.

ment i fins i tot els cicles de reaccions a l'Antàrtida i a l'Àrtic són els mateixos i que el grau de destrucció només depèn de l'evolució de la temperatura a cada hivern, obliga a un seguiment any per any del procés, més encara quan és freqüent la formació de PSC orogràfics per refredament local que s'escapen de les previsions dels models globals. Alguns autors han pronosticat futures tendències negatives en l'ozó, fins i tot per a les mateixes quantitats d'halògens, com a resultat del refredament per l'efecte hivernacle (0.8°C/dècada a 25 km), un factor 4 més intens que l'escalfament al sòl (figura 14).

3.3 Ozó en latituds mitjanes

Els processos de destrucció no només tenen lloc a les regions polars. Encara en menor mesura, també s'observen tendències negatives significatives estadísticament a la primavera en latituds mitjanes. Com que els mecanismes polars no funcionen en altres regions, s'han proposat diverses alternatives. A) L'aire de l'interior del vòrtex es dilueix per latituds més baixes quan el vòrtex es trenca a finals de l'hivern contribuint a fer baixar la columna d'ozó en latituds mitjanes. B) Restes dels halògens activats durant el període de temperatures baixes a l'interior del vòrtex es distribueixen per latituds mitjanes destruint l'ozó "in situ". C) Les reaccions heterogènies tenen lloc també fora del vòrtex.

La possibilitat d'una contribució dinàmica a la destrucció observada ha anat agafant força durant els últims anys, després d'un període en què el camp ha estat dominat per una visió purament química de l'estratosfera. En la mesura que la densitat d'ozó a les regions polars depèn de la intensitat del transport meridià, tendències en aquesta intensitat motivaran forçosament tendències en l'ozó. Si la magnitud del transport meridià és funció, en última instància, del camp global de temperatures, sembla evident que l'increment de CO_2 pugui tenir un paper en la modulació del transport meridià. Un enfocament diferent del mateix problema ha estat proposat per científics del DWD alemany (Steinbrecht et al., 1998), que asseguren que poden justificar gairebé la meitat de les disminucions d'ozó observades sobre Baviera senzillament com a conseqüència d'una elevació de la tropopausa en les dues darreres dècades. Aquesta elevació de la tropopausa, l'atribueixen a l'escalfament de la troposfera, vinculant els problemes de l'escalfament global amb la destrucció de l'ozó.

4 Streamers i mini-forats d'ozó

En el sector europeu de latituds mitjanes és relativament freqüent trobar bandes amb una orientació més o menys seguint els paral·lels que contenen concentracions d'ozó manifestament més baix del que és normal. Aquests episodis tenen lloc a l'hivern i estan associats a deformacions i trencades de les dorsals de les ones planetàries en latituds mitjanes. Aquestes estructures són conegudes com "Streamers" d'ozó, encara que també se'ls ha anomenat "mini-forats" d'ozó (veure figura 15). A Europa existeix una subcomunitat de l'ozó que dedica els seus esforços d'investigació en aquest camp tant a estudiar els seus orígens (Orsolini i Limpasuvan, 2001) com a estadístiques espacials i temporals (Bojkov i Balis, 2001; Erbertseder, 2004). El màxim d'ocurrències té lloc a centre Europa encara que les freqüències depenen fortament dels anys i dels mesos considerats. Els valors baixos d'ozó mesurats coincideixen amb intrusions d'aire tropical i tropopauses molt altes i per tant aquests episodis no tenen una component química. Un augment de les ocurrències amb

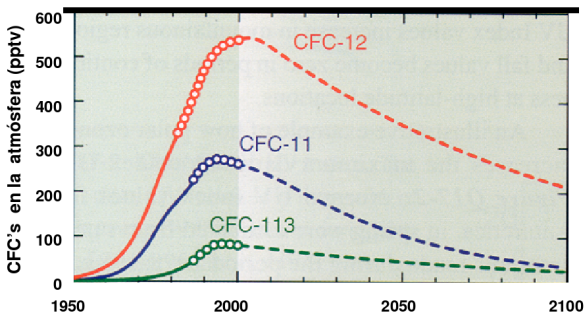

Figura 18. Concentració de clor-fluor-carburs en l'atmosfera (les observacions es mostren amb cercles) i previsió de la seva evolució futura segons models de 2002 (WMO, 2003).

el temps tindria com a conseqüència una disminució d'ozó sobre Europa, encara que pel moment les sèries de dades no permeten obtenir resultats concloents.

Un cas especialment interessant per la seva intensitat, la seva estructura, els seus orígens i la seva ubicació va tenir lloc el 10 de gener de 2004 sobre la Península Ibèrica (Gil et al., 2004). Aquell dia es van assolir els valors històrics més baixos des que es tenen mides (1980). Madrid va enregistrar un valor de 181 DU, propi de les regions antàrtiques durant el forat d'ozó (figura 16). Morfològicament el podem definir com un "mini-forat" ja que, a diferència dels streamers, es tracta d'un mínim espacialment tancat. En aquest cas, es van associar tres efectes per donar lloc als valors enregistrats excepcionals. Per sota del nivell de 80 hPa la situació és típica de streamers. Trencada de la dorsal d'una ona intensa molt deformada en l'Atlàntic que introdueix una massa d'aire tropical a la Península. Seguint les retrotrajectòries observem que les masses d'aire provenen del Carib, on les temperatures de la tropopausa eren anormalment baixes (3°C per sota de la mitjana 1978-2003 per a l'estació). Quan va arribar a la vertical de Madrid, la temperatura a 80 hPa era 11°C inferior a la mitjana del mes. És a dir, el dia 10 l'aire sobre la vertical de Madrid, a més de ser tropical, contenia menys ozó per les baixes temperatures del cinturó tropical. El radiosondatge de Madrid recull la tropopausa de latituds mitjanes i una segona tropopausa, tropical, més alta i més freda que la primera. Un tercer fenomen va coincidir amb els exposats. Durant aquells dies el vòrtex polar i el camp de temperatures pateixen una elongació sobre el continent europeu, estenent-se les baixes temperatures i els valors baixos d'ozó propis del vòrtex fins al nord d'Àfrica. En resum, baix ozó fins a 18 km per l'entrada d'aire tropical i baix ozó per sobre d'uns 20 km pel fet de trobar-se amb aire polar. L'excepcionalitat de l'esdeveniment es posa de manifest observant el gràfic de freqüències d'ocurrències (figura 17).

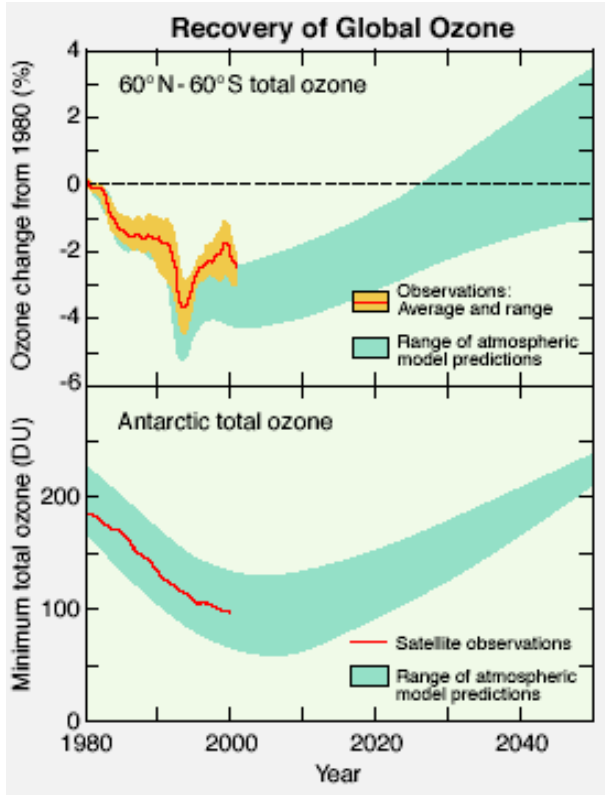

Figura 19. Prediccions de recuperació de l'ozó global (panell superior) i del forat d'ozó (panell inferior). Prediccions a tan llarg termini presenten incerteses associades al propi model i també als escenaris escollits sobre l'evolució futura dels contaminants (WMO, 2003).

5 Perspectives futures

La principal demanda de l'opinió pública als científics en el tema de l'ozó estratosfèric, que es canalitza a través de les organitzacions internacionals implicades en la protecció de la capa d'ozó i de les estructures polítiques amb responsabilitats mediambientals és conèixer si l'acord adoptat al Conveni de Viena i materialitzat en les mesures adoptades al Protocol de Montreal i les seves esmenes successives estan sent efectives. Les dades d'emissions proporcionades pels productors de les substàncies destructores, els inventaris recopilats pels organismes internacionals (OMM, UNEP, etc) i les observacions globals dels darrers anys han servit per crear una percepció entre els responsables polítics, i fins i tot de política científica, que el problema de la disminució de la capa d'ozó és un problema resolt, fins al punt que els fons en aquest camp i en l'estratosfera en general ja n'estan patint les conseqüències. Molts científics incorporats a aquest camp en dècades passades estan reconduint els seus interessos cap a altures més baixes buscant àrees de finançament més ben dotades.

Aquest panorama troba la seva explicació en el desacoblament entre les escales de temps científiques i

polítiques. A la figura 18 mostrem les observacions de CFC a l'aire i la previsible disminució tenint en compte el seu temps de vida mitjana. Tot i que tots ells es troben ja en la seva branca descendent, la neteja total de l'atmosfera portarà dècades. La major part d'ells estan regulats però la seva concentració a l'atmosfera encara segueix augmentant. Tot i amb la hipòtesi que no entrin en escena nous elements, la situació no es normalitzarà fins a mitjans d'aquest segle. Lamentablement, les incerteses dels models a llarg termini fa no que no puguem establir una data amb precisió (figura 19). La incertesa està associada a escenaris diferents d'aerosols a l'estratosfera motivades per erupcions volcàniques no predictibles, grau de disminució de la temperatura o eficàcia en l'eliminació de productes bromats, entre altres.

Aquesta incertesa està creant un moviment entre les institucions amb responsabilitat de monitorització (p.e. centres meteorològics) i entre els científics amb instrumentació sofisticada que estudien l'estratosfera (p.e. xarxa NDSC, comunitat de satèl·lits atmosfèrics, etc) en el sentit de sensibilitzar els responsables de política científica de la necessitat de programes d'observació a llarg termini, tradicionalment considerats com activitats rutinàries no susceptibles de finançament pels programes de I+D. En aquest sentit el Programa europeu GMES (Global Monitoring for Environment and Security) ha servit per establir un Marc sota el qual previsiblement es desenvoluparan grans projectes coordinats internacionalment per al seguiment de la capa d'ozó.

6 Conclusions

La capa d'ozó es troba en equilibri químic-dinàmic-radiatiu, de manera que qualsevol modificació en una d'aquestes tres àrees influirà sobre la densitat mitjana. L'augment d'espècies halogenades a l'atmosfera ha fet que en els darreres dècades tot l'esforç s'hagi orientat en aquesta direcció, però recentment han tornat a tenir-se en compte els possibles efectes dinàmics sobre la capa. En especial, les tendències en la temperatura poden: a) Modificar l'equilibri mitjançant escalfament en les capes baixes que eleven la tropopausa, b) Alterar el gradent meridià estratosfèric que, al seu torn, c) pertorba l'activitat d'ones i el transport meridià als pols i, d) la freqüència de trencada d'ones en latituds mitjanes que tenen com a conseqüència una major aportació d'aire tropical baix en ozó en latituds mitjanes (especialment en el sector europeu). Uns efectes mixtos química-dinàmica serien les modificacions en les constants de les reaccions, i l'augment de PSC motivats per un refredament de l'estratosfera associat a la sobreemissió de la radiació IR pel CO_2 i altres gasos hivernacle.

Les mesures adoptades per a l'eliminació de gasos que destrueixen la capa d'ozó sembla que estan aportant bons resultats tot i que encara és aviat per establir de forma concloent que el problema està resolt. Les observacions continuades durant les properes dècades, no només del propi ozó, sinó dels gasos que intervenen en la seva química, i en l'evolució de la temperatura de l'estratosfera, són necessàries per a detectar altres possibles interferències no previstes i per a avançar en la investigació de l'estratosfera.

Referències

Bojkov, R. D. i Balis, D. S., 2001: *Characteristics of episodes with extremely low ozone values in the northern middle latitudes 1957-2000*, Ann. Geophys., **19**, 797–807.

Erbertseder, T., 2004: *Tesis doctoral, en ejecución, comunicación privada*, DLR.

Farman, J. C., Gardiner, B. G., i Shanklin, J. D., 1985: *Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction*, Nature, **315**, 207–210.

Gil, M., Parrondo, C., Navarro, M., Cuevas, E., Redondas, A., Camacho, J. L., Labajo, A., Balis, D. S., i Zerefos, C. S., 2004: *Extreme Low Ozone events during the 2003/2004 winter*, Quadrennial Ozone Symposiyum.

Holton, J. R., Haynes, P. S., McIntyre, M. E., amd R. D. Rodd, A. R. D., i Pfister, L., 1995: *Stratosphere-Troposphere Exchange*, Rev. Geophys., **33**, 403–439.

IPCC, 2001: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Intergovernmental Panel on Climate Change, http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm.

Molina, L. T. i Molina, M. J., 1987: *Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical*, J. Phys. Chem., **91**, 433–436.

Molina, M. J. i Rowland, F. S., 1974: *Stratospheric sinks for chlorofluoromethanes: Chlorine atoms catalized destruction of ozone*, Nature, **249**, 810–814.

Orsolini, Y. J. i Limpasuvan, V., 2001: *The North Atlantic Oscillation and the occurrences of mini-holes*, Geophys. Res. Lett., **28**, 4099–4102.

Rex, M., Salawitch, R. J., Harris, N. R. P., von der Gathen, P., Braathen, G., Schulz, A., Deckelman, H., Chipperfield, M., Sinnhuber, B., Reimer, E., Alfier, R., Bevilacqua, R., Hoppel, K., Fromm, M., Lumpe, J., Küllmann, H., Kleinbhl, A., Bremer, H., von Knig, M., Künzi, K., Toohey, D., Vmel, H., Richard, E., Aikin, K., Jost, H., Greenblatt, J. B., Loewenstein, M., Podolske, J., Webster, C., Flesch, G., Scott, D., Herman, R., Elkins, J., Ray, E., Moore, F., Hurst, D., Romashkin, P., Toon, G., Sen, B., Margitan, J., Wennberg, P., Neuber, R., Allart, M., Alpers, M., Bojkov, B. R., Cisneros, J., Claude, H., Davies, J., Davies, W., Backer, H. D., Dier, H., Dorokhov, V., Fast, H., Godin, S., Johnson, B., Kondo, Y., Kyr, E., Litynska, Z., Mikkelsen, I. S., Molyneux, M. J., Moran, E., Murphy, G., Nagai, T., Na-kane, H., Parrondo, C., Ravegnani, F., Schmidlin, F. J., Skrivankova, P., Varotsos, C., Vialle, C., Viatte, P., Yushkov, V., i Zerefos, C., 2002: *Chemical depletion of arctic ozone in winter 1999/2000*, J. Geophys. Res., **107**, 10.1029/2001JD000 533.

Scherhag, R., 1952: *Die explosionsartige Stratosphärenerwärmung des Spätwinters 1951/52*, Ber. Deut. Wetterdienst, **38**, 51–63.

Solomon, S., 1999: *Stratospheric Ozone Depletion: A review of concept and history*, Rev. Geophys., **37**, 275–316.

Steinbrecht, W., Claude, H., Khler, U., i Hoinka, K. P., 1998: *Correlations between tropopause height and total ozone: Implications for long-term changes*, J. Geophys. Res., **103**, 183–192.

WMO, 2003: *Scientific Assessment of ozone depletion: 2002*.