

Investigación y programa de medidas del ozono troposférico en el observatorio de vigilancia atmosférica de Izaña (INM)

Emilio CUEVAS, Juan Manuel SANCHO y Alberto REDONDAS
Instituto Nacional de Meteorología (INM)

1. INTRODUCCIÓN

El ozono que se encuentra situado en la troposfera es denominado ozono troposférico, mientras que el término de ozono superficial hace referencia al ozono que se mide en las proximidades del suelo. Este último es el que mejor está estudiado en la actualidad, tanto por el número de estaciones existentes en el mundo como por la apreciable cantidad de medidas de diferentes variables y componentes relacionados con él que se miden hoy día, y que permiten disponer de una excelente documentación de los procesos de creación/destrucción de este componente. Las variables meteorológicas (temperatura, la humedad, la presión, la dirección y la velocidad del viento) son esenciales para entender las variaciones del ozono superficial, así como todas aquellas que nos proporcionen información sobre las características del terreno circundante (tipo, rugosidad, topografía, etc.).

Los componentes que están íntimamente ligados a la posible creación/destrucción de ozono son los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 , PAN, NO_x , NO_y etc.), los hidrocarburos no metánicos (HNMC como pentano, etano, butano, etc.) y el monóxido de carbono. También cabe destacar la acción decisiva de la radiación solar en el rango visible, permitiendo las diferentes fotodisociaciones del ozono y de los componentes relacionados con él. Toda esta información permite conocer de una manera más o menos detallada las diferentes fuentes y sumideros del ozono medido en un lugar.

El ozono superficial ocupa hoy día un papel muy destacado en los programas de vigilancia atmosférica en el mundo, por dos razones: en primer

lugar porque el ozono es un potente regulador de la capacidad oxidante de la troposfera (Logan, 1985; Thompson, 1992), pudiendo llegar a causar graves daños en la vegetación (Horváth, 1985; Guderian et al., 1985) e importantes problemas en la salud pública, como, por ejemplo, sucedió en los episodios de "smog" fotoquímico de Los Angeles (USA) (Tiao et al., 1975), o como está ocurriendo actualmente en la ciudad de México D.F. En segundo lugar, porque en los últimos años se ha demostrado que juega un papel muy importante como gas de efecto invernadero debido a su fuerte absorción en el infrarrojo, provocando un forzamiento radiativo muy importante (Mitchel, 1989; Mohnen et al., 1993).

Sin embargo, el ozono a nivel de superficie no parece ser el más interesante de medir salvo para el análisis de episodios de contaminación. En efecto, si nos atenemos a su carácter de gas de efecto invernadero, un incremento en ozono superficial probablemente tendrá una incidencia mínima sobre dicho efecto, mientras que un incremento de un 25% del ozono troposférico (el integrado desde la superficie de la Tierra hasta la tropopausa) añadiría 0.2 Wm^{-2} al calentamiento por efecto invernadero. Por otro lado, y bajo el punto de vista fotoquímico, muchos de los procesos de producción de ozono están teniendo lugar en la troposfera libre (Mohnen et al., 1993), y cada vez con mayor intensidad, debido a que la alta y media troposfera están también siendo contaminadas con precursores de ozono como los NO_x . Los procesos fotoquímicos que tienen lugar junto al suelo están influenciados, en numerosas ocasiones, por focos de contaminación que se encuentran demasiado próximos, por lo que los resultados obtenidos a nivel de superficie no pueden ser extrapolados a regiones remotas. Las tendencias de ozono superficial no tienen por qué ser las mismas que las que se registren en la troposfera libre ni tampoco los procesos fotoquímicos que controlan la producción y la destrucción del ozono.

En cambio, el ozono superficial es crucial para entender la distribución mundial y los fenómenos fotoquímicos y de transporte que tienen lugar en la atmósfera. Esta aparente contradicción se explica rápidamente si tenemos en cuenta que existen claras y grandes limitaciones de tipo económico y también técnico para poder disponer de una red mundial mínimamente densa de perfiles verticales de ozono. Por lo tanto, una red de ozono superficial suficientemente densa y razonablemente distribuida en todo el planeta proporciona una información limitada, pero tremendamente útil, para poder obtener estimaciones sobre la contribución del ozono como foto-oxidante y como gas de efecto invernadero, y su evolución a lo largo de los años.

El ozono es un gas con una vida media relativamente corta y que presenta una gran variabilidad tanto en su distribución temporal como espacial, y está pre-

sente en múltiples y complicadas reacciones en las que se producen tanto creación como destrucción del mismo. Todas estas circunstancias hacen que resulte realmente difícil realizar estimaciones globales sobre tendencias promedio.

Los perfiles verticales de ozono, además de ser de gran utilidad en el estudio de la evolución de la capa de ozono, son utilizados cada vez con más frecuencia para conocer la distribución espacial y temporal del ozono en la troposfera libre (Oltmans *et al.*, 1989), para mostrar episodios de producción de ozono por procesos fotoquímicos en la troposfera libre (Seiler y Fishman, 1981), o para detectar procesos de transporte de aire contaminado desde la capa de mezcla a la troposfera libre (Kirchhoff *et al.*, 1983, Kirchhoff *et al.*, 1988; Marengo *et al.*, 1990).

Existen muy pocas estaciones en el mundo, alrededor de 20, que realicen perfiles verticales de ozono (3-4 al mes) de una manera sistemática y durante largos periodos de tiempo (varios años). La explicación es muy simple: los programas de ozonosondeos son extremadamente costosos y requieren de una gran infraestructura y de personal técnico especialmente entrenado para llevarlos a cabo.

En este trabajo mostraremos los resultados más importantes sobre ozono superficial y troposférico obtenidos en el Observatorio VAM de Izaña.

2. EL OBSERVATORIO DE IZAÑA

El Observatorio de Izaña se encuentra situado en la isla de Tenerife a $28^{\circ}17.9'N$, $16^{\circ}29.4'W$ y 2367 m sobre el nivel del mar (s.n.m.), y junto con otros once observatorios, conforman actualmente la Red de Vigilancia Atmosférica Mundial (VAM, GAW —Global Atmospheric Watch—, en inglés), encargada de medir las posibles variaciones de las características físico-químicas de la atmósfera y tratar de explicarlas.

El Observatorio se encuentra en el monte de Izaña, situado en la cresta dorsal que atraviesa la isla (figura 1), completamente abierta a la influencia de los vientos dominantes del NW procedentes del Atlántico Norte, siendo la distancia al continente europeo de 1300 km y al africano de 350 km.

El suelo en el entorno de la estación es de tipo volcánico y la vegetación es escasa y de monte bajo (matorral), consistente exclusivamente en retama y pajonera. Entre las cotas de 1000 y 2000 metros, y alrededor de toda la isla, existe un cinturón de vegetación importante, donde crece principalmente el Pino Canario. La isla se encuentra prácticamente deshabitada a partir de los 1000 metros de altura, concentrándose la población de la isla, principalmente, cerca de la costa. Las industrias más importantes son una refinería de

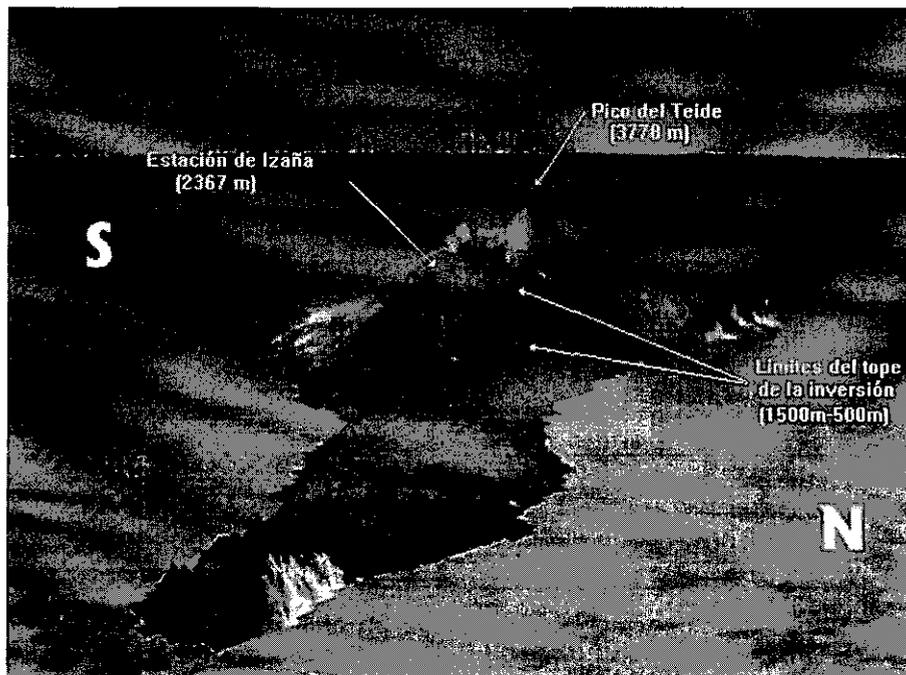


Figura 1. Mapa de la isla de Tenerife donde se indica la situación del Observatorio de Izaña y de la estación de Santa Cruz de Tenerife.

petróleo y una central térmica de generación eléctrica, encontrándose ambas al nivel del mar, al NE y al E de la estación, respectivamente. Por esta causa, la influencia de las actividades industriales locales se puede considerar que es despreciable o nula, en relación con las medidas de los diferentes componentes atmosféricos que se llevan a cabo en la estación.

El programa actual de medidas de la estación VAM de Izaña es muy amplio, y esta circunstancia facilita la investigación que se desarrolla en la misma sobre ozono troposférico. Es bien sabido que existen multitud de componentes atmosféricos que guardan una relación directa o indirecta con el ozono, proporcionando información adicional sobre el posible origen del mismo, los mecanismos de su transporte y su distribución espacial y temporal. En la actualidad en el Observatorio VAM de Izaña se mide, de forma continua dióxido de carbono (desde 1984), metano (desde 1984), monóxido de carbono (desde 1993), radiación global (desde 1990), ozono total en columna (desde 1991), radiación ultravioleta espectral (desde 1991), dióxido de nitrógeno total en columna (desde 1991) espesor óptico de aerosoles (desde 1994), núcleos de condensación (desde 1996).



Figura 2. Fotografía del Observatorio de Vigilancia Atmosférica de Izaña (Tenerife).

En relación al ozono troposférico, la serie de medidas de ozono superficial arranca en 1984, pero las medidas no pueden considerarse absolutamente fiables hasta 1987, cuando es instalado un analizador de absorción en ultravioleta con corrección automática por presión y temperatura.

La serie de perfiles verticales de Ozono (desde el nivel del mar hasta unos 30-35 km. de altura) en Tenerife comienza en Noviembre de 1992 y ha continuado sin interrupción hasta la actualidad con una frecuencia semanal. Este programa de ozonosondeos forma parte del programa de medidas de la estación VAM de Izaña. La estación de radiosondeos se encuentra en el Centro Meteorológico Territorial de Canarias Occidental (36 m. s.n.m.) en Santa Cruz de Tenerife. En ciertas ocasiones y con motivo de campañas intensivas de observación en las que interesaba estudiar procesos de transporte o destrucción local de Ozono se han realizado ozonosondeos diarios durante periodos de uno o dos meses. Estas campañas nos permiten obtener un conocimiento muy detallado de la evolución temporal de la distribución vertical de Ozono en un amplio periodo de tiempo. El hecho de disponer en cada momento de información acerca de la cantidad total de Ozono en columna, medida por el espectrofotómetro Brewer instalado en Izaña (ver el trabajo

titulado “Investigación y Programa de Medidas del Ozono Estratosférico y la Radiación Ultravioleta en el Observatorio de Vigilancia Atmosférica de Izaña —INM—” en esta misma publicación), proporciona un método independiente para determinar la fiabilidad de los sondeos de Ozono.

3. INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA

3.1. Ozono superficial

La técnica de medida de ozono superficial que se utiliza actualmente en las estaciones de tierra que requieren un alto nivel de precisión y exactitud, y buenas calibraciones, es la basada en la técnica de absorción ultravioleta. Esta técnica es la elegida por las estaciones VAM, y la única recomendada por el Centro de Control de Calidad para estaciones VAM (GAW, Quality Assurance/Quality Control Science Activity Center) de la OMM.

La técnica de absorción en ultravioleta se basa, como indica su nombre, en la absorción que la molécula de ozono realiza en una determinada longitud de onda del rango ultravioleta. Por tanto el fundamento físico se basa en la ley de Lambert-Beer que relaciona la concentración de ozono con la intensidad de radiación medida:

$$I = I_0 e^{-L c \alpha} \quad (1)$$

Donde:

I_0 = Intensidad de la radiación en ausencia de ozono en la célula de absorción emitida por una lámpara cuasi-monocromática de 253.7 nm.

I = Intensidad de la radiación después de atravesar la célula de absorción.

α = Coeficiente de absorción del ozono ($308 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (STP), para 253.7 nm).

L = Longitud del camino óptico en cm.

C = Concentración de la muestra en ppmv, que es nuestra incógnita.

Resolviendo la anterior ecuación, y realizando las correcciones de presión y temperatura, obtenemos:

$$C = \frac{10^6 P_0 T}{1 P T_0 \alpha} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Donde:

P_0 = Presión estándar (1 atm).

P = Presión de la muestra de gas en la célula de absorción (algo inferior a la presión del laboratorio debido a la aspiración de la bomba).

T_0 = Temperatura estándar (273 K).

T = Temperatura del gas de muestra en la célula de absorción (K). Generalmente, unos 10-12 K superior a la temperatura del laboratorio por calentamiento del instrumento.

El fotómetro de UV está constituido por tres subsistemas: óptico, neumático y electrónico. En la figura 2 se muestra un esquema de un analizador de absorción UV del tipo Dasibi.

El sistema óptico consiste básicamente en:

- Una lámpara de vapor de mercurio de baja presión y cátodo frío que genera una radiación UV centrada en un 92% alrededor de 253.7 nm.
- Dos detectores (D1 y D2) que consisten en un fotodiodo de vacío de Cesio-Teluro con una respuesta espectral (99.5%) en la longitud de onda de la radiación emitida por la lámpara de mercurio.
- Una (Dasibi) o dos (Teco) células de absorción donde es introducida la muestra.

La parte neumática consiste en:

- Una bomba que hace aspirar el aire ambiente en el interior del equipo a un flujo constante.
- Una válvula solenoide de teflón controlada electrónicamente que mediante conmutaciones periódicas hace pasar el aire muestreado, bien directamente a la célula de absorción, o bien a un filtro destructor de ozono antes de ser enviada a la célula de absorción. El filtro destructor de ozono, conocido como "scrubber", es un conversor catalítico de dióxido de manganeso (MnO_2) que destruye el ozono convirtiéndolo en oxígeno diatómico.

El subsistema electrónico consiste en:

- Dos electrómetros (E1 y E2) conversores de energía eléctrica en impulsos (frecuencia).
- Dos contadores (C1 y C2) que cuentan el número de impulsos proporcionados por los electrómetros, que son proporcionales a la intensidad de la radiación.
- Un barotransmisor y un termómetro con sus correspondientes tarjetas electrónicas para corregir los datos de ozono por presión y temperatura (solamente en los modelos Dasibi 1008 y en el Teco-49).

- Una tarjeta electrónica que efectúa todos los cálculos, proporcionando la concentración de ozono en ppmv en un pequeño visor del equipo y mediante una salida analógica de tensión.

Hay que resaltar el hecho de que dada la naturaleza del ozono, que se destruye casi inmediatamente con cualquier superficie, todas aquellas partes del sistema como tubos, electroválvulas, etc., que estén en contacto con el aire que se pretende medir, deben estar fabricados de teflón o mylar (poliesterato de etilenglicol), ya que ambos materiales son inertes al ozono (Aldaz, 1969).

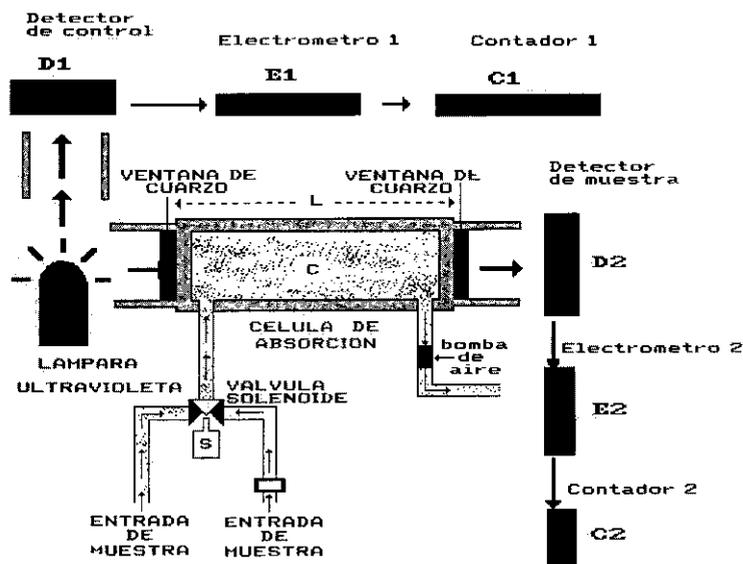


Figura 3. Esquema de un analizador de absorción de UV tipo Dasibi.

El límite de detección de estos instrumentos es de 1 ppbv aunque en nuestro caso este límite no es en absoluto crítico pues el rango normal de medidas es de 30-60 ppbv. La precisión es de un 2.5%, por lo que para la concentración media de Izaña (unas 45 ppbv), representa aproximadamente 1 ppbv. El error instrumental es de ± 1 ppbv, por lo que la exactitud que se puede conseguir al final del proceso teniendo en cuenta el error instrumental y de adquisición, y los errores cometidos en las calibraciones y correcciones por ceros y "offset", es de un 5%, es decir, de aproximadamente 2 ppbv (en el rango de 45 ppbv).

El sistema de adquisición se basa en una tarjeta analógica/digital (A/D) de 12 bits, 16 canales que muestrea cada 1 milisegundo, instalada en un ordenador tipo PC. En la actualidad se graba en un fichero diario (para cada analizador de ozono) un valor medio cada 10 minutos junto con la correspondiente desviación estándar. La tarjeta controladora de relays activa y desactiva diariamente una electroválvula, a unas horas programadas, permitiendo de este modo que el aire circule durante un intervalo de tiempo determinado (10 minutos) por un filtro de carbón activado (que destruye por completo el ozono) antes de ser analizado, obteniendo de esta manera un “cero” diario de cada analizador, esencial para corregir los datos de posibles derivas instrumentales.

En las calibraciones y chequeos de los equipos se controla, además, el correcto funcionamiento de los sensores de presión y temperatura, básicos para la reducción de los datos de ozono.

En el Observatorio de Izaña operan en la actualidad dos instrumentos en paralelo: un Dasibi-1008-RS y un TECO-49C, ambos con corrección automática de presión y temperatura. Existe además un calibrador TECO-49C “Primary Standard” que se utiliza exclusivamente para realizar calibraciones absolutas de los dos analizadores y que fue calibrado frente al instrumento SRP (“Standard Reference Photometer” N°12) NIST (National Institute for Standards and Technology - Gaithersburg-Maryland, USA, antiguo NBS) en 1996. En la figura 4 se muestra el esquema de funcionamiento del calibrador TECO-49C-PS, que posee dos celdas de absorción.

El aire sin Ozono necesario para alimentar el calibrador es suministrado por una fuente externa de aire cero consistente en una bomba externa, un cartucho de gel de Sílice, un filtro de Purafil (Permanganato de Potasio), un filtro

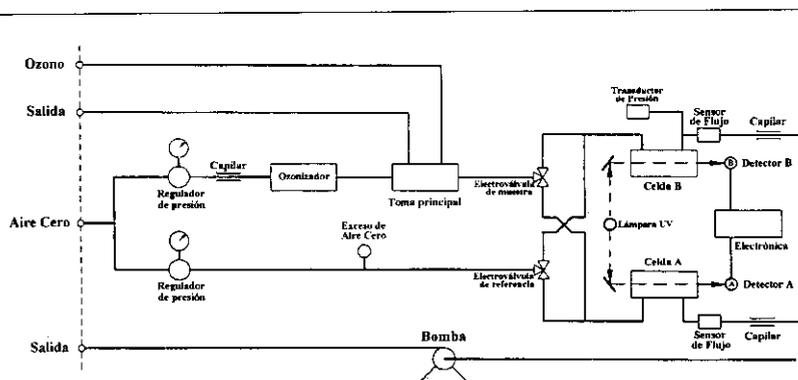


Figura 4. Esquema de funcionamiento del calibrador de ozono TECO-49C-PS.

de Carbono activo y un filtro de partículas. Este aire seco, limpio y sin ozono es dividido en dos flujos independientes dentro del equipo calibrador. Uno de ellos fluye a través de un regulador de presión conectado a su salida a la electroválvula de referencia del sistema de medida del calibrador. El otro, después de pasar asimismo por un regulador de presión es conducido al ozonizador y posteriormente a la toma principal de aire y a la electroválvula de muestra del calibrador. El aire que llega a la toma principal con una cantidad de Ozono previamente fijada por el operador es distribuida al resto de los equipos a comparar. Las electroválvulas alternan los flujos de aire de muestra y de referencia entre las celdas A y B cada 10 segundos. Cuando la celda A contiene aire de referencia, la celda B contiene aire de muestra y viceversa. Las intensidades de luz Ultravioleta de cada celda son medidas por los detectores A y B. Cuando las electroválvulas cambian su modo de operación, las intensidades de luz UV son ignoradas durante varios segundos para permitir que las celdas estabilicen su concentración de Ozono. El calibrador calcula la concentración de Ozono para cada celda y proporciona el valor de concentración medio entre ambas medidas.

En la siguiente tabla se resumen las características más importantes del sistema de calibración.

Calibrador de referencia:	IZO: Estandar de Transferencia TEI 49C-PS #56085-306
Analizador comparado:	TEI 49C #55912-305 y Dasibi-1008-RS
Fuente de Ozono:	IZO: Generador interno del calibrador TEI 49C-PS
Suministro de aire cero:	IZO: Bomba externa - Gel de Sílice - Purafil, (Permanganato de Potasio) - Filtro de Carbono activo - Filtro de partículas (5µm)
Sistema de adquisición de datos:	Tarjeta de 12 bits; 16 Canales; Vel. de adquisición: 1ms
Rango de concentraciones:	0 - 100 ppbv
Número de niveles de concentración:	5 + aire cero al principio y al final.
Niveles aproximados de concentración:	10 / 30 / 45 / 60 / 90 ppbv
Secuencia de niveles:	Aleatoria.
Intervalo temporal de promedio por nivel:	10 minutos.
Número de comparaciones:	1
Conexiones entre instrumentos:	Aprox. 1.5 m. de tubo de teflón.

Las calibraciones “multipunto” se realizan generando diferentes cantidades de ozono, mediante el generador de alta precisión que posee el calibrador, que son medidas de forma simultánea por los analizadores y por el calibrador. De este modo se calculan las rectas de regresión de los equipos analizadores. Un ejemplo de las últimas calibraciones realizadas al analizador TECO-49C se muestra en la figura 5.

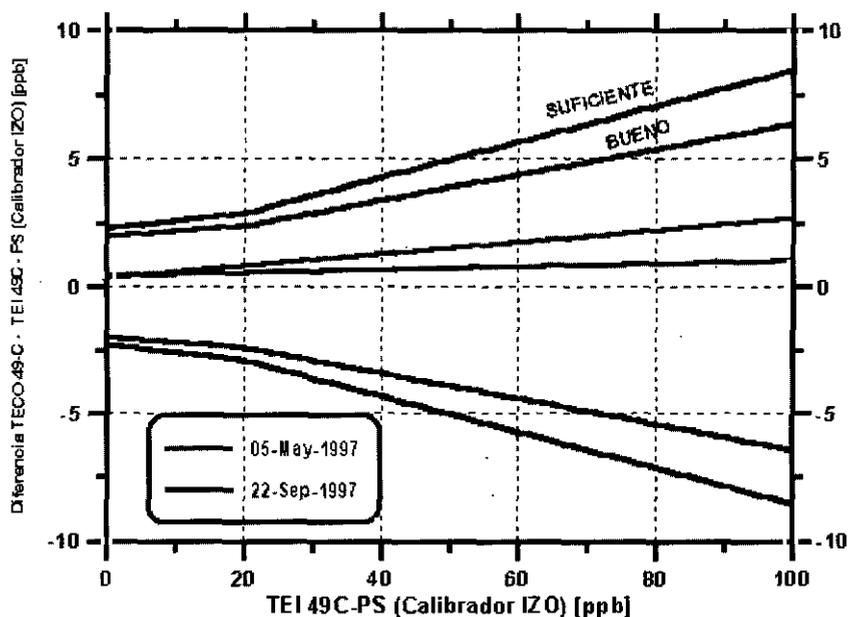


Figura 5. Recta de calibración del analizador TECO-49C frente al calibrador TECO-49C-PS con los intervalos de confianza establecidos por la OMM y por el Centro de Control de Calidad de Medidas de Ozono Superficial para Europa y Africa (EMPA, Suiza).

3.2. Medidas de ozono troposférico (perfiles verticales de ozono)

Para conocer la concentración de ozono a diferentes alturas en la troposfera se utilizan sondas de ozono que consisten básicamente en un sensor de ozono, una bomba que introduce continuamente aire dentro de éste, una interfase y una radiosonda.

La sonda de ozono utilizada en Izaña es la ECC-6A, comercializada por la casa “Science Pump Corporation”. Esta sonda es introducida en una caja sólida de poliestireno de dimensiones 19x19x26 cm. La batería que se utiliza

para alimentar el motor de la bomba es de las denominadas "húmedas", activándose cuando se sumerge en agua durante $2^{1/2}$ minutos, siendo colocada, entonces, dentro de la caja de poliestireno en un compartimiento separado, en la base de la misma. Esta batería proporciona 12 V DC.

La "interface" es la tarjeta electrónica encargada de transferir los datos de intensidad de corriente y de temperatura del sensor para el cálculo de la densidad de ozono, enviando esta información a través de la radiosonda con la que está conectada, a tierra vía radio.

Sistema de ozonosondeo

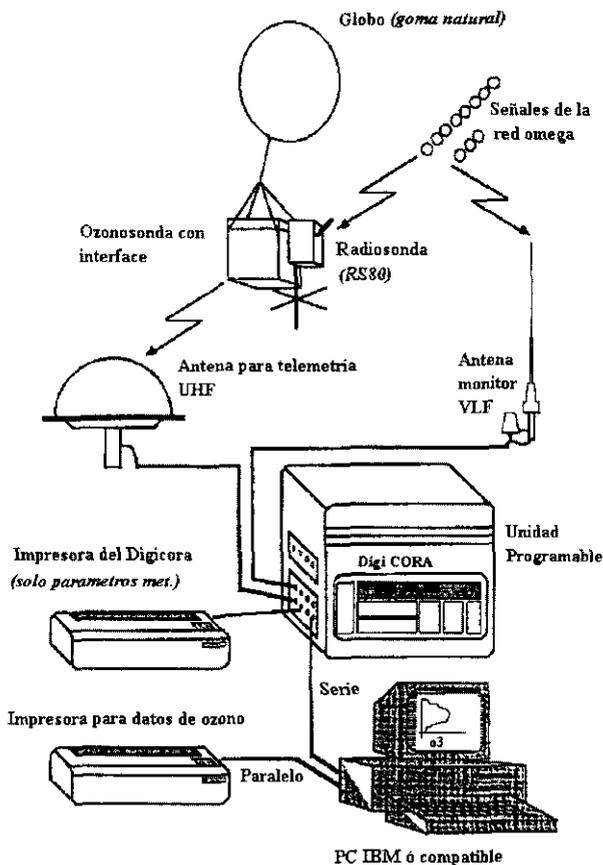


Figura 6. Esquema correspondiente a un equipo de ozonosondeos.

La radiosonda utilizada es de la casa Väisälä, modelo RS-80, con algunas modificaciones en las conexiones a la interface y a la antena. La radiosonda dispone de su propia batería, también “húmeda”, pero sensiblemente mayor a la del motor de la bomba. El radiosonda lleva incorporados unos sensores de temperatura, humedad y presión con las siguientes características:

Presión: Barómetro anerode capacitivo de rango de medida de 1060 a 3 hPa, con resolución de 0.1 hPa y una desviación estándar de +/- 0.5 hPa.

Temperatura: Termistor con rango de medida de +60 a -90 °C con resolución de 0.1 °C y desviación estándar de +/- 0.2 °C, siendo la corrección por la radiación solar menor a 1° C a 10 hPa y con un ángulo cenital de 60°.

Humedad: Capacitor de película fina, denominado HUMICAP, que mide la humedad relativa en la escala de 0 a 100 %, con una resolución del 1%, y con una precisión de +/- 2%.

La radiosonda se conecta a la “interface” y se sujeta a la caja de poliestireno. Todo este sistema va “colgado”, mediante un cordel muy fuerte (300-500 N), de un globo de caucho sintético (cloropreno) de 1200 gr que se llena con helio, con el fin de que se eleve con una velocidad aproximada de 5 m s⁻¹. Al globo va enganchado un pequeño paracaídas que amortigua la caída del sistema una vez que el globo revienta.

En tierra se necesitan otros equipos para poder recibir y procesar las señales enviadas por la sonda de ozono. El equipo receptor utilizado en la actualidad es un DigiCora Marwin-15 de la casa Väisälä, aunque desde que comenzó el programa de ozonosondeos se han utilizado un receptor MicroCora, y un DigiCoraMW 12 portátil.

Este equipo de recepción, tal y como se muestra en la figura 5.3., está conectado a una antena multipolar de UHF de telemetría que se utiliza para recibir los datos enviados por la radiosonda, y a una antena de señal VLF Loran-C, con la que reciben las señales de las estaciones Omega, utilizadas para el cálculo de la posición de la sonda y de la dirección y la velocidad del viento. El equipo de recepción DigiCora está conectado también a un ordenador tipo PC vía RS-232 en el que se encuentra instalado un programa de adquisición de radiosondeos, bajo Windows, y que realiza además el filtrado de datos, las depuraciones preliminares y las presentaciones gráficas con datos brutos.

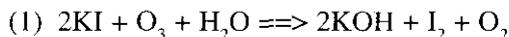
En la estación de radiosondeos se utiliza otro equipo auxiliar que es necesario para probar la ozonosonda y los sensores meteorológicos antes del lanzamiento. Como parte de este equipo cabe destacar:

- La “unidad ozonizadora y de comprobación TSC-1” que es utilizada para comprobar la corriente de fondo de la sonda y para el acondicionamiento de los sensores de ozono. Básicamente, la unidad ozonizadora consta de una fuente de generación de ozono, un sensor de ozono ECC “calibrador”

y varios amperímetros para medir las corrientes de salida de los sensores de ozono, tanto del “calibrador”, como del que va a realizar el ozonosondeo.

- Un fluxómetro para el cálculo del flujo de aire que aspira la bomba de la sonda.
- Un polímetro de alta precisión para medir la corriente de fondo de la sonda ECC.

La ozonsonda ECC (Electrochemical Concentration Cell) consiste en dos cámaras de resina de teflón (material que no reacciona con el Ozono) en las que se introduce una solución de yoduro potásico (IK) en distintas concentraciones. Las dos cámaras están unidas por un puente de iones y en cada una de ellas se halla sumergido un electrodo de platino. Durante el ascenso del globo sonda una pequeña bomba movida por un motor alimentado por una batería introduce aire ambiente en el interior de la cámara con menor concentración de solución de IK. Tan pronto como el aire con contenido en Ozono entra en esta cámara se produce la siguiente reacción química:

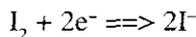


Como consecuencia de esta reacción, la concentración de I_2 aumenta y comienza a tener lugar la siguiente reacción Oxidación-Reducción.

En la cámara del cátodo se produce la oxidación de los iones I^- :

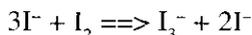


Y en la del ánodo la reducción del Yodo:



Como resultado de esta cadena de reacciones se observa que por cada molécula de Ozono en el aire se produce un transporte de dos electrones del cátodo al ánodo.

La reacción neta de oxidación-reducción es la siguiente:



Por tanto, la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{(a_1)_{I_3^-} \cdot (a_3)_{I^-}^2}{(a_4)_{I_2} \cdot (a_2)_{I^-}^3}$$

Donde a_1 , a_2 , a_3 y a_4 son las actividades de los distintos productos y reactivos en ambas cámaras. Estas actividades son aproximadamente iguales a la concentración.

En el equilibrio $K=1$, pero en el momento en que moléculas de Ozono comienzan a reaccionar con el yoduro potásico según la reacción (1), el equilibrio se rompe debido a la formación de I_2 y aparece una fuerza electromotriz E que provoca una corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo. Esta diferencia de potencial se puede deducir a partir de la ecuación de Nernst:

$$E \approx 0.02955 * \log \frac{(a_1)_{I_3} * (a_3)_{I_2}^2}{(a_4)_{I_2} * (a_2)_{I_3}^3}$$

La medida de la intensidad de corriente en microamperios nos permite conocer la cantidad de moléculas contenidas en el aire.

En el cálculo de la concentración de Ozono en el aire a partir de la medida de la intensidad corriente hay que tener en cuenta que otros oxidantes como el Oxígeno también dan lugar a una pequeña corriente, la cual debe ser restada de la producida por el Ozono. Esto se tiene en cuenta durante la preparación del Ozonosondeo haciendo pasar aire sin Ozono (previamente destruido mediante un filtro de carbono activo) través de la sonda y midiendo la corriente de fondo obtenida (menor que $1 \mu A$). El programa de adquisición tiene en cuenta esta corriente y estima su variación en función de la presión a medida que el globo asciende. Así mismo, el programa también tiene en cuenta la disminución del flujo de aire que entra en el cátodo del sensor debido al menor rendimiento de la bomba a medida la presión disminuye. Por último, otro parámetro importante que se debe controlar es la temperatura a la que se produce la reacción ya que la velocidad de esta depende fuertemente de dicha temperatura. Para ello la sonda dispone de un sensor de temperatura próximo al sensor de teflón y el programa de adquisición realiza las correcciones oportunas en base a estas medidas.

Finalmente la presión parcial de Ozono en mPa viene dada por la siguiente expresión:

$$P_3 = 4.307 * 10^{-4} (I - I_{BG}) * T_b * t * C_{ef} * C_{ref} * C$$

donde:

P_3 = Presión parcial de Ozono en mPa.

I = Intensidad de corriente medida en A.

- I_{BG} = Corriente debida a otros oxidantes (principalmente O_2) en A.
- T_b = Temperatura medida del sensor de Ozono en K.
- t = Tiempo de bombeo de 100ml de aire en s.
- C_{ef} = Corrección debida a la pérdida de eficacia de la bomba al reducirse la presión. Valores tabulados.
- C_{ref} = Si se utiliza simultáneamente otro método de medida para el cálculo del Ozono total (p. ej. espectrofotómetro Brewer), se pueden corregir los valores de presión parcial para ajustar la cantidad de Ozono integrada mediante el Ozonosondeo a la cantidad realmente medida. Si no $C_{ref}=1$.
- C = Otras correcciones debidas a intercomparaciones entre bombas o sensores.

4. ANÁLISIS DE DATOS

4.1. La Serie de ozono Superficial

Los datos brutos son depurados de posibles fallos instrumentales y de posible contaminación local debida a manipulaciones, reparaciones, etc. de los instrumentos, mediante un software de depuración que elimina los datos según una serie de criterios establecidos en el Observatorio. Estos criterios son:

1. Que la desviación estándar, asociada al valor medio, no sobrepase un valor determinado.
2. Que los valores medios estén en un rango de medida considerado normal.
3. Que los ceros instrumentales correspondientes al periodo que se analiza sean correctos.
4. Aquellos criterios subjetivos que se adopten en base a la información proporcionada por los observadores, que permita sospechar que los datos puedan estar afectados por funcionamiento defectuoso del instrumento o por contaminación de tipo local. Con esta información los datos dudosos son rechazados en el proceso de depuración, aunque siempre se conservan los datos originales por si posteriormente se cree necesario un reanálisis de los mismos con nuevos criterios.

Posteriormente, los datos son evaluados corrigiéndolos del “cero” instrumental diario. El cero que se aplica a cada dato es el interpolado de un ajuste lineal entre dos ceros consecutivos que se hayan realizado antes y después de cada medida. Los ceros suelen ser muy estables, no observándose por lo general variaciones mayores de 1.5 ppbv en todo un mes.

Finalmente, y si es necesario (si se observara una deriva instrumental importante), son corregidos por las calibraciones realizadas respecto al estándar interno.

Una vez que se tienen los datos depurados y evaluados se calculan los valores medios horarios, el promedio total (00-24 horas), el promedio nocturno (00-08 horas TMG y 20-24 horas TMG del día anterior) el promedio diurno (08-20 horas TMG). Todos estos valores promedios se graban en ficheros históricos conjuntamente con la desviación estándar correspondiente ($\sigma-1$). Asimismo se ha calculado el valor promedio de las desviaciones estándar asociadas a los valores promedios, denominando a esta cantidad ($\sigma-2$). También se determinan y graban en los mismos ficheros los valores máximos y mínimos diarios con sus correspondientes horas de ocurrencia para los tres periodos anteriores.

Uno de los problemas más importantes en una estación base como la de Izaña, y que ocupa un elevado porcentaje del tiempo de trabajo, es el de las calibraciones, chequeos, el mantenimiento de la instrumentación y el de un sistema de control de calidad que permita conseguir una base de datos consistente con patrones de referencia internacional. Esta preocupación se explica si tenemos en cuenta el ritmo de crecimiento del ozono troposférico que actualmente se está registrando en numerosas estaciones. Este crecimiento se encuentra en el rango de 0.6% - 2% anual para las estaciones alemanas (altamente perturbadas por la creciente contaminación del continente) de Hohenpeissenberg, Wank y Zugspitze (*Kley et al., 1993*) o de casi un 0.8% anual para las estaciones de vigilancia atmosférica americanas de Mauna-Loa (Hawaii) y Barrow (Alaska) (*Oltmans, et al., 1989*), que representa unas 0.3 ppbv/año (3 ppbv en una década). Si tenemos en cuenta que la exactitud de nuestras medidas está afectada por un error de un 5% (2 ppbv), tal y como vimos anteriormente, esto significa que se necesitarían al menos diez años de medidas cuidadosas y perfectamente calibradas para confirmar dicha tendencia del ozono troposférico superficial.

Si definimos el “porcentaje de datos buenos” proporcionados por una estación como:

$$\left(\frac{\text{N.º de datos horarios válidos}}{\text{N.º de horas de medida}} \right) \times 100$$

para la estación de Izaña este valor es superior a un 93%, cuando el objetivo que marcan los centros de control de calidad para las estaciones base de vigilancia atmosférica es de un 90%.

La figura 7 muestra la serie histórica de valores medios diarios de ozono superficial medidos en el Observatorio de Izaña durante el periodo nocturno (20-08 TMG), que es en el que se consiguen las condiciones de fondo representativas de la troposfera libre. Como se puede apreciar si consideramos los registros de 1997 aparece una tendencia positiva de alrededor de un 0.8% anual. Sin embargo, en los dos años anteriores los valores de ozono superficial durante el máximo anual fueron más bajos de los normal, resultando hasta la fecha una tendencia sin significado estadístico, ya que ésta era de un -0.4% anual (aproximadamente -0.17 ppbv por año. Estos resultado muestran la importancia que tiene la observación continua y cuidadosa de este componente. Son necesarios numerosos años (décadas) para poder estimar claramente una tendencia en el ozono superficial. En la región subtropical, al menos, no es posible hasta la fecha aseverar que se registra un aumento en las concentraciones de ozono superficial.

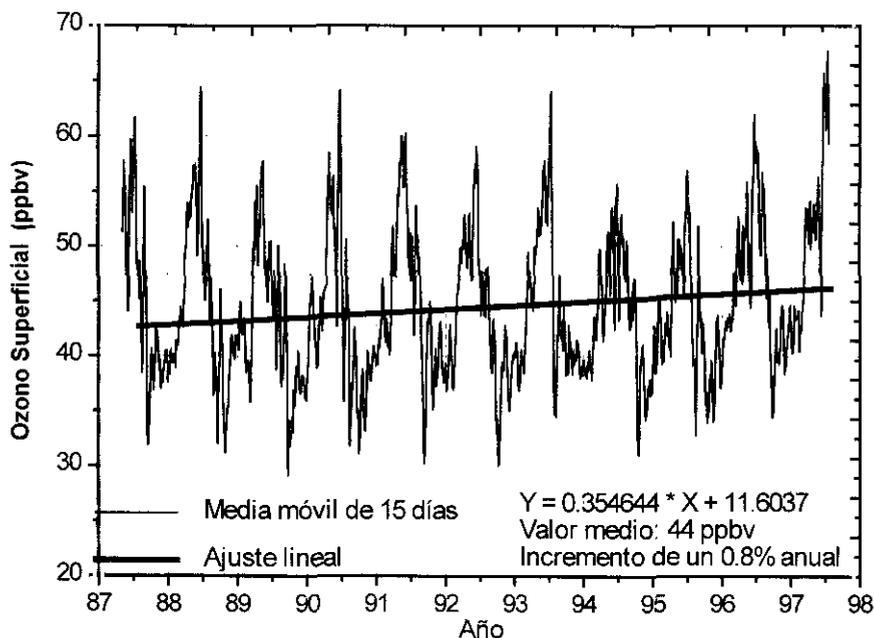


Figura 7. Serie histórica de ozono superficial.

En la figura 8 se muestra el “perfil anual” de ozono superficial (medias mensuales) en Izaña, Mauna-Loa (Hawai) (*Oltmans & Levy, 1994*), Davos (Suiza) y Hohenpissenberg (Alemania). El máximo anual es bastante amplio, abarcando el período que comprende los meses de Mayo y Junio, meses en

los que son frecuentes concentraciones de ozono superficial en el rango de 50 - 70 ppbv. El mínimo anual lo encontramos en el mes de Octubre con valores que pueden llegar hasta las 20 ppbv. Una vez ajustada la serie histórica, merece ser destacado el hecho de que en invierno los residuos son mucho menores que en la parte central del año, y esto se debe a que durante el verano se observa una gran dispersión de datos, con valores medios diarios similares a los que se producen durante el mínimo anual, y también valores muy altos, superiores a las 60 ppbv, similares a los registrados durante el máximo anual en Mayo-Junio. Este comportamiento está relacionado con procesos dinámicos que se explicarán detenidamente más adelante.

Durante los meses de invierno y otoño los valores de ozono superficial de Izaña son muy similares a los registrados en Mauna-Loa, resultado por otro lado esperado, por cuanto ambas estaciones se encuentran en altura y en latitudes similares. Sin embargo, llama la atención que el máximo en Izaña se registra entre 1 y 2 meses más tarde que en Mauna-Loa y que en Davos, y es relativamente ancho, abarcando la primavera y gran parte del verano. También resulta evidente que el máximo de ozono en Izaña es similar al registra-

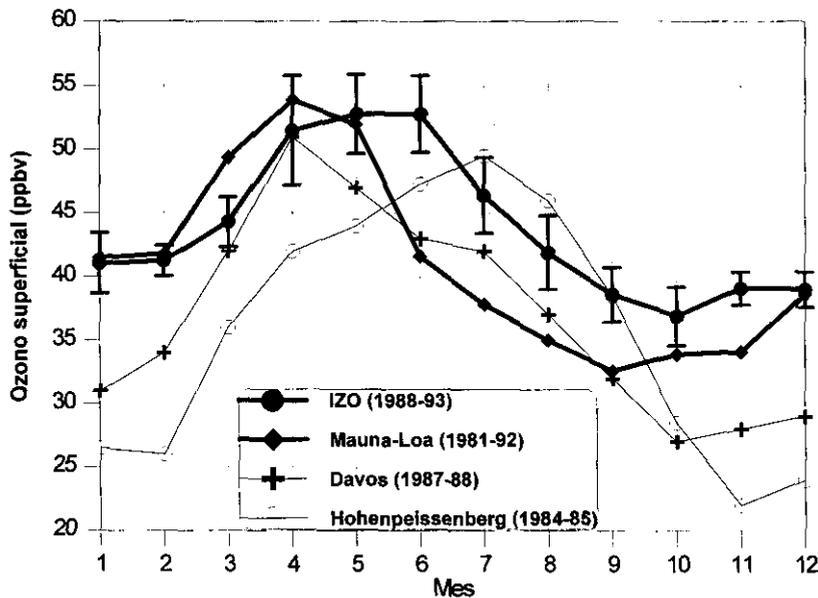


Figura 8. Variación anual promedio del ozono superficial (medias mensuales) en los Observatorios de Izaña (las barras verticales indican el intervalo), Mauna-Loa (Hawái), Davos (Suiza) y Hohenpeissenberg (Alemania).

do en Mauna-Loa, Davos y Hohenpeissenberg. El máximo de ozono superficial registrado en ésta última en el mes de Julio se debe, en gran parte, a producción fotoquímica en la capa de mezcla contaminada continental, que se ha incrementado notablemente en los últimos años (Janach, 1989).

4.2. Los perfiles troposféricos de ozono

4.2.1. Los perfiles verticales

En la figura 9 se muestran los perfiles troposféricos correspondientes al invierno. En ellos se puede comprobar cómo el ozono es prácticamente constante, con un valor entre 40 y 50 ppbv a partir de los 2 km de altura, una vez que nos elevamos sobre la capa de mezcla. El coeficiente de variación del ozono ($\times 100/\text{valor medio de ozono}$, en cada nivel) es menor al 20% en toda la troposfera media y media-alta, alcanzando un valor próximo al 60% entre los 10 y los 12 km. La humedad relativa disminuye rápidamente desde el nivel del mar hasta los 2 km donde se sitúa en un valor medio en torno al 20%,

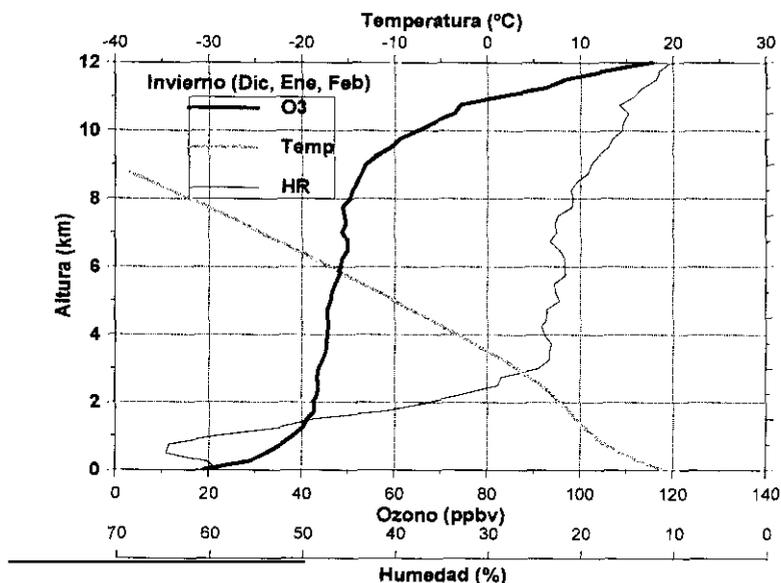


Figura 9. Perfiles verticales medios de ozono (ppbv), temperatura (°C) y humedad, sobre Tenerife, en invierno (Diciembre, Enero y Febrero. 79 ozonosondeos).

y la temperatura disminuye también a partir de los 2 km con una pendiente mayor hasta la tropopausa. El fuerte incremento de ozono a partir de los 10 km se debe a la proximidad de la tropopausa que se encuentra en ésta época del año en su nivel más bajo.

En la figura 10 se muestra el perfil troposférico en primavera. La situación es completamente diferente a la mostrada en el invierno, ya que la razón de mezcla de ozono aumenta claramente con la altura, observándose valores superiores a las 50 ppbv por encima de los 2 km, superiores a 60 ppbv a partir de los 4 km, y superiores a 70 ppbv por encima de los 5 km. La variabilidad del ozono en toda la troposfera, indicado por la desviación estándar y por el coeficiente de variación del ozono, es sensiblemente superior a la registrada en el invierno. El coeficiente de variación del ozono en la troposfera media y alta se sitúa entre un 20% y un 30%. La razón de mezcla de ozono aumenta más rápidamente con la altura a partir de los 12-13 km, ya que la tropopausa está situada más alta en ésta época del año que en invierno. Es significativo el hecho de que la troposfera libre en esta estación está más seca que en invierno, llegando a registrar valores medios de un 10% entre 4 y 8 km.

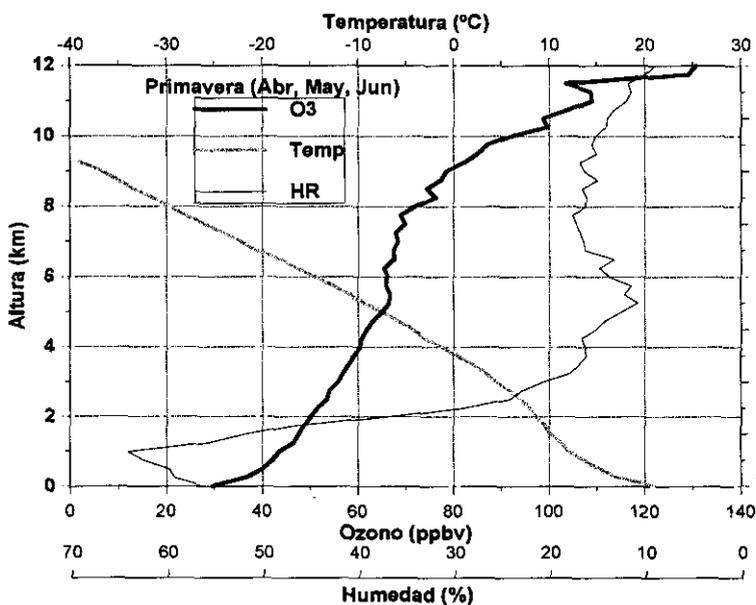


Figura 10. Perfiles verticales medios de ozono (ppbv), temperatura (°C) y humedad, sobre Tenerife, en primavera (Marzo, Abril y Mayo, 46 ozonosondeos).

La figura 11 muestra los perfiles troposféricos en verano. El hecho de que el perfil de ozono en toda la troposfera sea muy similar al registrado en primavera, con un ritmo de incremento del ozono con la altura parecido, resulta sorprendente si nos atenemos a los resultados mostrados por la literatura clásica. Antes de llegar a los 2 km de altura, la razón de mezcla de ozono es ya superior a las 50 ppbv, y a 5 km de altura es de 70 ppbv. La variabilidad del ozono en la troposfera libre en verano es incluso superior a la registrada en la primavera, con un coeficiente de variación igual o superior al 30%, lo que podría indicar que en dicha región están teniendo lugar en esta época del año importantes procesos fotoquímicos o de transporte (Cuevas *et al.*, 1995c). El ozono no se incrementa muy rápidamente con la altura hasta que se alcanzan los 14 km, ya que en ésta época del año la tropopausa está situada en su nivel más alto. El perfil de humedad muestra una troposfera libre muy seca, con valores medios por debajo del 20% a partir de los 2 km de altura, aunque cabe destacar un máximo relativo, aunque de pequeña magnitud, situado en torno a los 5 km, y que está asociado a la presencia de altocúmulos en esta época del año. El ritmo de decrecimiento de la temperatura es algo menor que el observado en primavera.

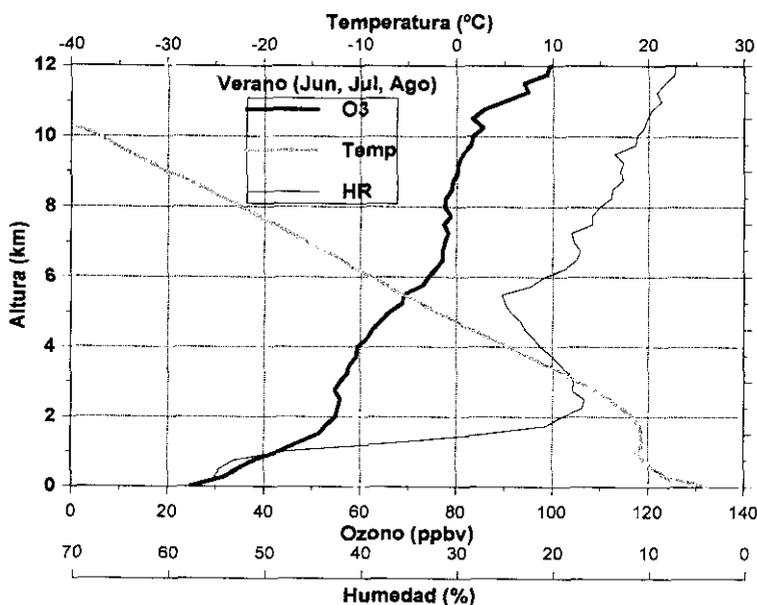


Figura 11. Perfiles verticales medios de ozono (ppbv), temperatura (°C) y humedad, sobre Tenerife, en verano (Junio, Julio y Agosto, 95 ozonosondeos).

Los perfiles medios en la troposfera libre en otoño se muestran en la figura 12. En ésta época del año se observa un cambio importante respecto a los perfiles medios de la primavera y del verano. Los valores medios de ozono disminuyen significativamente en la troposfera media, obteniéndose un perfil muy similar al observado durante el invierno, con valores de razón de mezcla de ozono casi constantes, en torno a las 50 ppbv desde los 2 km hasta los 8 km. Aunque el perfil de ozono es casi constante, su variabilidad aumenta, siendo el coeficiente de variación de ozono superior a un 30% por encima de los 4 km. A partir de los 8-10 km comienza a observarse un incremento más rápido del ozono con la altura que es debido a la menor altura de la tropopausa. La humedad relativa por encima de la inversión es baja, en torno al 20%, y casi constante en toda la troposfera. El ritmo de decrecimiento de la temperatura con la altura comienza a acentuarse, asemejándose al observado en el invierno.

En resumen, los perfiles verticales medios en primavera y verano muestran valores realmente altos en la troposfera libre en Tenerife, si se comparan con los obtenidos en Hilo (Hawai), estación que se encuentra a 20°N en el océano Pacífico (Oltmans y Komhyr, 1989). Estos resultados coinciden con los

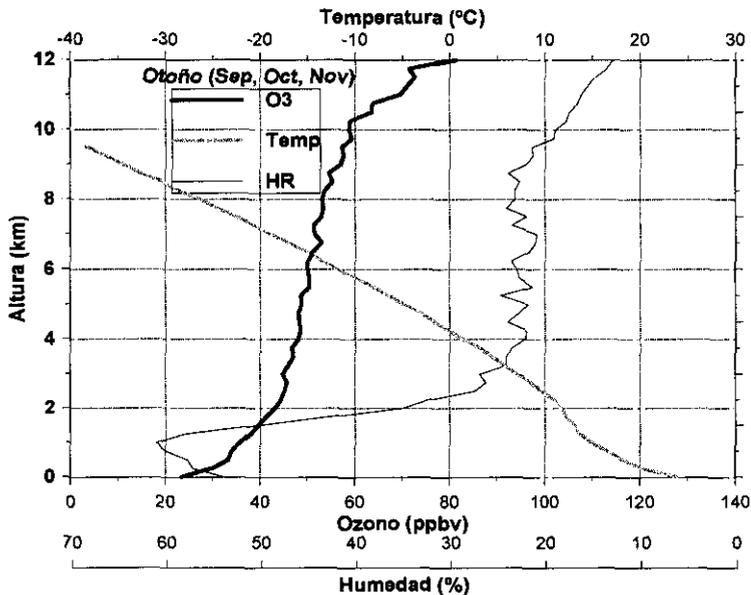


Figura 12. Perfiles verticales medios de ozono (ppbv), temperatura (°C) y humedad, sobre Tenerife, en otoño (Septiembre, Octubre y Noviembre, 61 ozonosondeos).

obtenidos por otros autores en el océano Atlántico a la misma latitud, durante campañas realizadas con barcos (Smit *et al.*, 1989a; 1989b) o con aviones (Marenco y Said, 1989). Los resultados obtenidos de campañas intensivas de ozonosondeos, realizadas simultáneamente en Azores, Bermudas y Tenerife (Oltmans, 1994a; Oltmans *et al.*, 1996), indican que la troposfera libre sobre el océano Atlántico muestra contenidos muy elevados de ozono. Si tenemos en cuenta que en la región subtropical atlántica no existe una capa de mezcla contaminada como sucede en las regiones continentales, estos altos valores de ozono podrían ser explicados en términos de procesos dinámicos (Cuevas y García-Méndez, 1995a).

Una visión general del comportamiento estacional del ozono troposférico sobre Tenerife se puede obtener a través de la sección vertical de ozono troposférico a lo largo de los años (figura 13). En esta figura se pueden observar claramente valores altos de ozono troposférico en primavera y verano que se distribuyen como “lenguas” que “caen” desde niveles altos de la troposfera. Por otro lado, podemos observar que los valores altos de ozono no se limitan a una delgada capa, sino que se distribuyen a lo largo de toda la troposfera, sugiriendo este hecho que estos valores altos de ozono no pueden ser debidos a procesos de transporte horizontal, que probablemente tan solo afectarían a

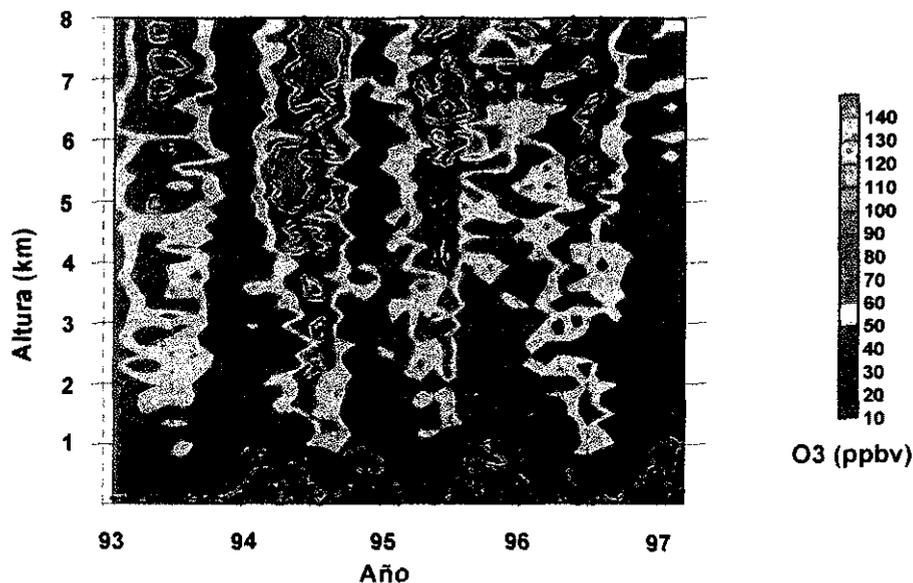


Figura 13. Sección Tiempo/Altura de ozono troposférico (ppbv) obtenido de los ozonosondeos de Tenerife.

una capa atmosférica más o menos ancha pero no a toda la troposfera, y que debemos buscar la explicación a los mismos en procesos dinámicos o fotoquímicos que impliquen una mayor extensión vertical.

Todos estos resultados, junto al hecho de que los “picos” de ozono en la troposfera se encuentran siempre asociados a valores muy bajos de temperatura y humedad, indican que la causa de que registremos una troposfera subtropical rica en ozono hay que buscarla en las frecuentes intrusiones de aire procedentes de la alta troposfera o de la baja estratosfera.

4.2.2. Análisis por niveles

La figura 14 muestra la evolución anual de la razón de mezcla de ozono (ppbv) en los niveles de 1000, 700, 500 y 300 hPa, respectivamente. Como se puede apreciar, el nivel de 1000 hPa no muestra una variación estacional clara, permaneciendo prácticamente todos los valores por debajo de 50 ppbv. En cambio en la troposfera libre, en los niveles de 700, 500 y 300 hPa (3, 5.6 y 9 km, respectivamente) se observa un claro ciclo anual con valor máximo en verano y mínimo al comienzo del invierno.

Smit et al. (1993), en la estación de Jülich (Alemania), observan que en la capa más baja 0.1-2 km el máximo de ozono se produce en verano y a medida que nos vamos elevando en la troposfera libre, el máximo anual de ozono se va desplazando hacia la primavera, de tal modo que en las capas de 6-9 km y de 9-12 km el máximo está centrado en abril. Estos resultados les permiten afirmar que en niveles bajos el máximo de ozono está modulado por procesos fotoquímicos que tienen lugar en la capa de mezcla, ya que la onda de humedad está acoplada con la de ozono, observándose un comportamiento similar en las capas de 2-4 km y 4-6 km. En cambio, en los niveles más altos de la troposfera, el máximo de ozono estaría modulado por los procesos de intercambio estratosfera-troposfera, ya que la onda de ozono está desfasada en casi 6 meses con la de humedad y en fase con la curva promedio de la transferencia de flujo de la estratosfera (*Danielsen y Mohnen, 1977*).

En nuestro caso, el hecho de que a partir de 3 km hasta la alta troposfera la variación anual del ozono sea la misma, parece indicar que los valores altos de ozono que se producen al final de la primavera y principios del verano, tienen un origen común que no puede ser encontrado en la capa de mezcla, ya que los procesos convectivos prácticamente no existen en esta latitudes, y como veremos a continuación, los valores de ozono en la capa de mezcla son muy bajos. La explicación a este máximo de ozono en la troposfera libre se da más adelante.

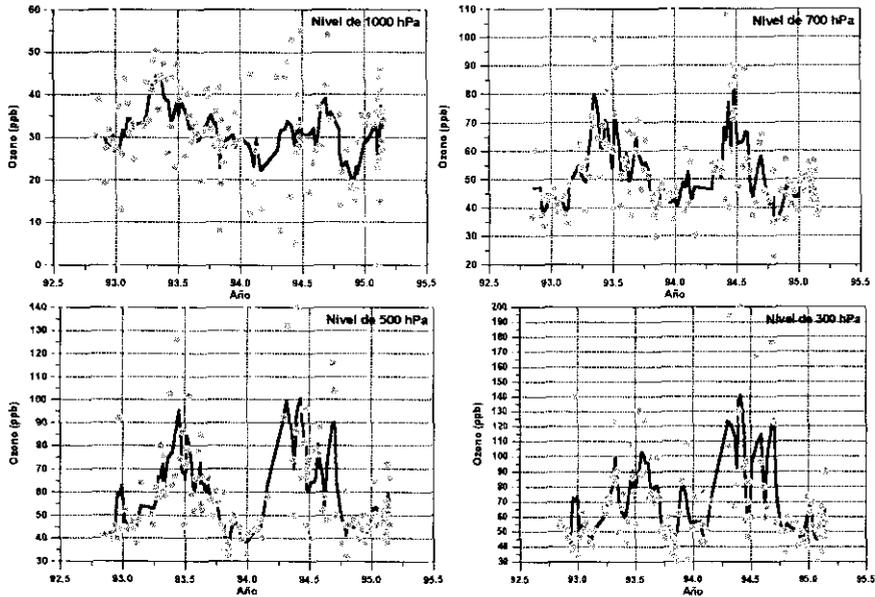


Figura 14. Series de ozono (ppbv) en los niveles de 1000, 700, 500 y 300 hPa, respectivamente. Las curvas de ajuste se han obtenido mediante medias móviles de 3 días.

4.2.3. La capa de mezcla

En la capa de mezcla tienen lugar una serie de procesos fotoquímicos característicos que hacen que la distribución espacial y temporal del ozono sea muy diferente a la encontrada en la troposfera libre. Por otro lado, la estación VAM de Izaña se encuentra a 2400 m s.n.m. y por lo tanto, próxima a la capa de mezcla, por lo que pequeños desplazamientos verticales de dicha capa podrían afectar a las medidas “de fondo” que se realizan en Izaña.

La capa de mezcla en Tenerife, tal y como se muestra en la figura 15, se caracteriza por ser bastante húmeda y por estar limitada superiormente por una inversión de temperatura. La altura promedio estacional de la base de la inversión de temperatura es indicada mediante una línea gruesa. En la capa de mezcla suelen soplar los alisios que son húmedos y relativamente frescos, y por el contrario, por encima de la capa de inversión suelen soplar aires secos procedentes de la troposfera media y de latitudes más altas.

La figura 15 muestra el perfil vertical atmosférico de los 3 primeros kilómetros para cada estación. Se ha decidido dibujar juntos los perfiles de humedad y ozono con el fin de poder obtener una rápida imagen de la posición de

la capa de mezcla y su influencia en las concentraciones de ozono. Asimismo se ha dibujado en línea a trazos la posición de Izaña para estimar la posible influencia que pueda tener en cada estación del año la capa de mezcla sobre el observatorio.

El perfil vertical de gases traza como NO_x , CO y el de aerosoles, muestra que todos ellos son máximos en la capa de mezcla (Kleinman y Daum, 1991), disminuyendo rápidamente cuando nos situamos en la atmósfera libre (Ehhalt, 1992a; 1992b). Es también conocido el hecho de que los procesos fotoquímicos que tiene lugar en una capa de mezcla húmeda y relativamente limpia como la que se puede encontrar en Tenerife, producen una destrucción neta de ozono (Lenschow et al., 1982).

El proceso de destrucción de ozono troposférico más importante en latitudes medias del hemisferio norte es el que involucra al H_2O y a la radiación

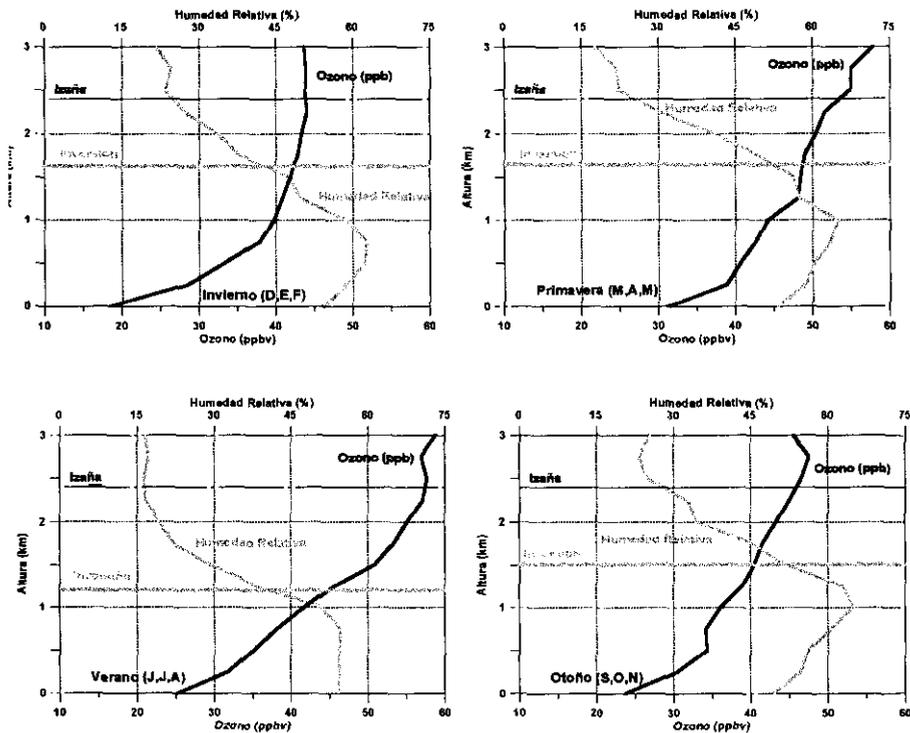


Figura 15. Perfiles verticales de ozono (ppbv) y humedad relativa (%) en la "capa de mezcla" en invierno, primavera, verano y otoño, respectivamente. La línea horizontal negra y fina, indica la altura del Observatorio de Izaña, y la línea gris más gruesa, la altura media de la base de la inversión de temperatura.

solar (Fishman, 1985a, 1985b) que tiene una especial importancia en las capas de mezcla limpias (Piotrowicz *et al.*, 1986).

Como podemos observar en la figura 15 la capa de mezcla es muy húmeda, registrándose valores muy bajos de humedad relativa por encima de la inversión de temperatura. También se observa que para cualquier época del año la razón de mezcla de ozono es mucho más baja en la capa de mezcla que en la atmósfera libre, aumentando rápidamente desde el suelo hasta el límite superior de la inversión. Esto es así porque al tratarse de una inversión de subsidencia, al límite superior de la misma están continuamente llegando masas de aire de niveles más altos y por lo tanto más ricas en ozono, registrándose por el contrario una destrucción neta de ozono en el seno de la capa de mezcla, que es máxima junto al suelo.

Por otro lado, estos resultados ponen de manifiesto que los altos valores de ozono registrados en la troposfera libre no pueden ser debidos a fenómenos convectivos locales o regionales que eleven masas de aire con altas concentraciones de ozono como puede suceder en regiones continentales como la península Ibérica (Millán y Artíñano, 1992).

4.2.4. Valores integrados del ozono troposférico

El ozono troposférico se calcula integrando los perfiles de ozono desde el nivel del mar hasta el nivel de la tropopausa, y su variación anual se muestra en la figura 16 (izquierda). Dicho nivel se calcula mediante el criterio establecido por la OMM (Oliva, 1986), pero dado que con relativa frecuencia es difícil determinarlo con exactitud, o aparecen dos tropopausas, decidimos calcular el ozono troposférico integrando desde el nivel del mar hasta el nivel de 200 hPa, que

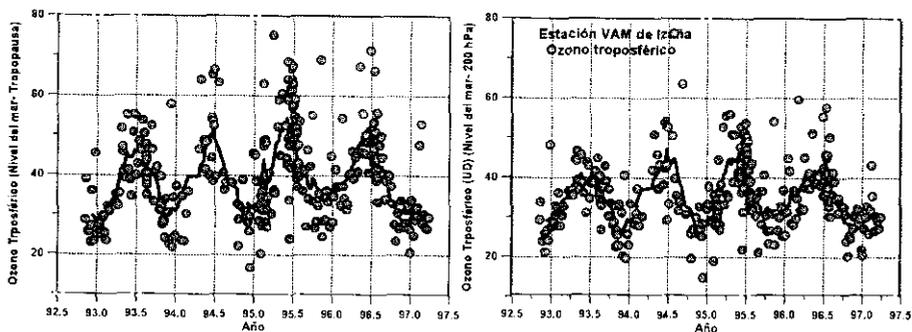


Figura 16. Ozono troposférico integrado (UD) desde el nivel del mar hasta la tropopausa, y hasta el nivel de 200 hPa, respectivamente (puntos). Las líneas corresponden al ajuste por medias móviles de 5 días.

aproximadamente representa el nivel de presión medio anual de la tropopausa. El ozono troposférico calculado mediante la integración del perfil de ozono hasta un nivel fijo, tiene además la ventaja de eliminar las variaciones que el mismo pudiera sufrir debido a simples desplazamientos verticales de la tropopausa, siendo más representativo del contenido de ozono en la troposfera libre, y siendo más útil en la comparación de los diferentes valores a lo largo del año.

En cualquier caso, el ozono troposférico, independientemente de cómo haya sido calculado, muestra una variación estacional clara con un máximo a finales de la primavera y a principios del verano, y un mínimo en invierno. En el mínimo anual, la cantidad de ozono troposférico, con un valor medio de unas 25 UD, representa aproximadamente un 10% del ozono total en columna. En cambio, en el máximo, con un valor medio de unas 45 UD, el ozono troposférico representa entre un 15% y un 16% del total en columna, por lo que en verano, no solo el ozono troposférico es muy alto sino que representa una parte del total que es significativamente mayor que en el resto del año. Estos resultados, por otro lado, eran esperados a la vista de los perfiles troposféricos mostrados en las figuras 9, 10, 11 y 12.

5. LAS RELACIONES DEL OZONO TROPOSFÉRICO CON LA DINÁMICA ATMOSFÉRICA EN LA REGIÓN SUBTROPICAL: RESULTADOS MÁS IMPORTANTES

Uno de los temas que ha interesado más a los numerosos investigadores que han trabajado en Izaña en el campo del ozono troposférico ha sido el de tratar de explicar los numerosos episodios de altas concentraciones de ozono superficial (mayores a 60 ppbv) registrados en este Observatorio, sobre todo en verano. Una vez descartada la producción local debido a las bajísimas concentraciones de precursores de ozono (óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos no metánicos), surgieron dos hipótesis razonables para explicar estos episodios:

1. Transporte de largo recorrido procedente de lugares con intensa producción fotoquímica, principalmente de Europa central (*Schmitt, 1988*).
2. Procesos atmosféricos naturales asociados al desarrollo de Depresiones (bajas) Aisladas en Niveles Altos -DANA's - en latitudes medias (*Cuevas, 1996*).

La primera hipótesis era principalmente seguida, hasta poco, por grupos de investigación alemanes ligados al Observatorio de Izaña. La segunda hipótesis ha constituido la línea básica de investigación seguida por el grupo del INM, el cual ha demostrado que es capaz de explicar sin ambigüedad la inmensa mayoría de los episodios registrados de valores altos de ozono.

Los valores altos o muy altos de ozono superficial, registrados principalmente en primavera y verano, están casi siempre asociados a masas de aire procedentes de latitudes medias sobre el Atlántico Norte a niveles altos de la troposfera (superiores a 4 km). Los valores muy altos de ozono están, en su inmensa mayoría, ligados a la llegada de una masa de aire al Observatorio procedente de la parte trasera de una DANA donde tiene lugar procesos importantes de subsidencia e intercambio estratosfera-troposfera. Los mecanismos dinámicos han sido analizados en detalle utilizando imágenes de satélite (principalmente las de vapor de agua, como la de la figura 17), mapas a diferentes niveles isentrópicos de vorticidad potencial (figura 18), de temperatura potencial, de vientos y de ascendencias/subsidencias de masas de aire, así como también trayectorias isentrópicas a diferentes niveles (INM, 1988).

Durante este tipo de episodios los ozonosondeos realizados en Santa Cruz de Tenerife muestran unas estructuras “en capas” con excelentes correlaciones negativas entre el ozono y la temperatura de rocío para todos los niveles de la troposfera libre (figura 18), típicas de masas de aire procedentes de niveles altos (Cuevas, 1996).

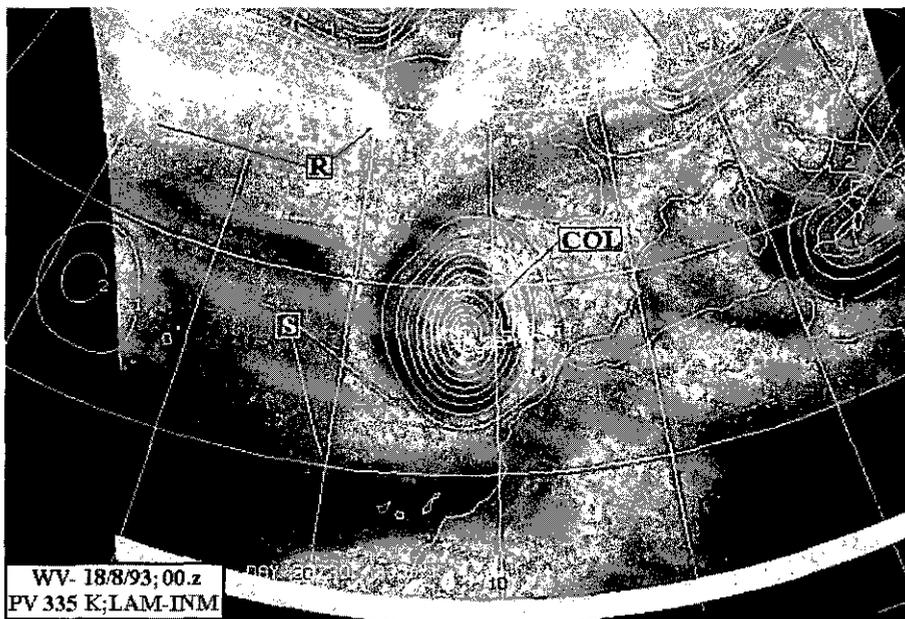


Figura 17. Imagen de vapor de agua (18 de Agosto-93 a las 00 TMG) y vorticidad potencial a 335 K, que indican claramente la existencia una DANA al oeste de la Península Ibérica.

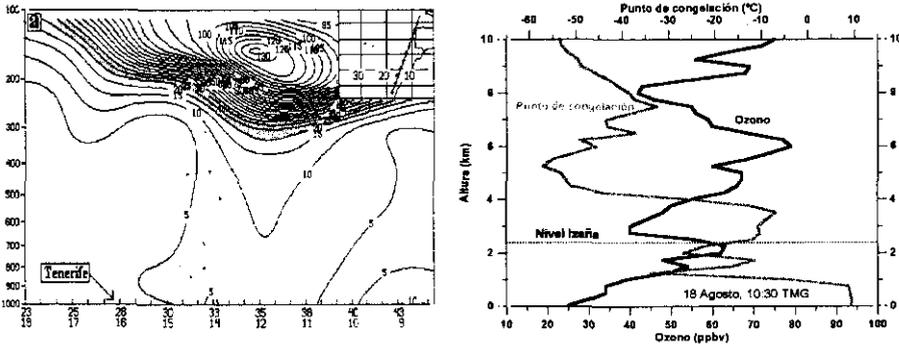


Figura 18. A la izquierda se muestra una sección vertical de vorticidad potencial a lo largo del perfil mostrado en el mapa de la esquina superior derecha para el día 18 de agosto de 1993, a las 00 TMG. Análisis del LAM-INM (Servicio de Técnicas de Análisis y Predicción, STAP-INM). A la derecha es mostrado el perfil vertical de ozono y de punto de congelación sobre Tenerife para el mismo día. Se puede comprobar cómo existe una excelente correlación negativa entre ambos, indicando que la masa de aire sobre Tenerife procede de niveles altos de la atmósfera como lo confirman las trayectorias isentrópicas en 310 y 320 K.

Esta explicación dinámica a los valores altos de ozono registrados en Izaña se confirma con otro tipo de información, completamente independiente: durante estos episodios, los valores de Be^7 (trazador radioactivo de masas de aire de origen estratosférico) se incrementan notablemente, y por el contrario los valores de Pb^{210} (buen trazador radioactivo de masas de aire procedentes de la capa de mezcla) (ver figura 19), y SO_4^- (trazador de contaminación antropogénica) son extremadamente bajos.

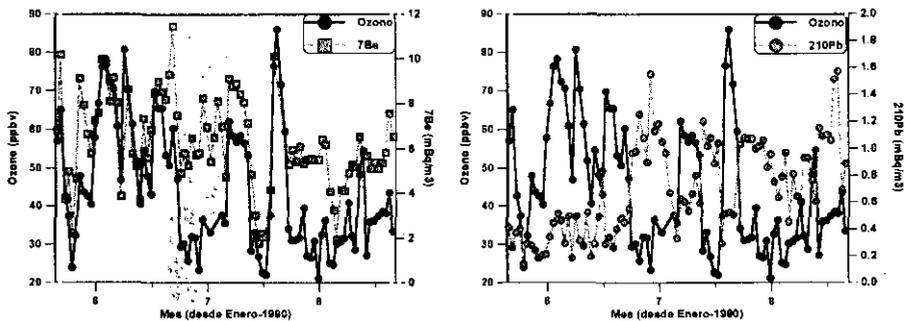


Figura 19. Valores diarios de ozono y Be^7 (izquierda), y valores diarios de ozono y Pb^{210} (derecha), registrados en Izaña durante el verano de 1990. Se observa una buena correlación entre el ozono superficial y el Be^7 y por el contrario una correlación negativa entre el ozono y el Pb^{210} .

Una estadística de 5 años de trayectorias diarias isentrópicas (305-310 K) de 10 días muestra, además, que cuando se registran valores de ozono moderadamente altos o muy altos, el porcentaje de masas de aire procedentes de Europa es muy bajo y que, por el contrario, la mayor parte de las trayectorias proceden de la parte central del Atlántico Norte en latitudes medias (sector “limpio”).

El caso opuesto: valores muy bajos de ozono, se pueden producir por dos causas bien diferentes:

1. Episodios de niebla en el Observatorio, por procesos convectivos moderados o por rotura o elevación de la inversión de subsidencia. Estos episodios, de tipo local o regional, se suelen producir en su inmensa mayoría en invierno.
2. Invasiones de aire procedente del desierto del Sahara o del Sahel. Este tipo de invasiones de aire sahariano se pueden producir en cualquier época del año, aunque su mayor incidencia es en invierno, y sobre todo, en verano.

El bajo contenido de ozono asociado a las trayectorias saharianas, independientemente del tipo que sea, es debido a una serie de circunstancias que se producen simultáneamente y que son las siguientes (Cuevas, 1996):

1. Las masas de aire “arrancan” del suelo debido a procesos convectivos producidos por bajas térmicas mesoescálicas sobre el Sahara y el Sahel, y por lo tanto son más pobres en ozono si tenemos en cuenta la distribución vertical de este gas.
2. Las regiones geográficas donde se originan las masas de aire son desérticas y carentes de actividades industriales por lo que en modo alguno se producen procesos fotoquímicos de formación de ozono.
3. Las masas de aire se originan en latitudes similares o inferiores a la de Canarias, por lo que no se ven favorecidas, sobre todo en primavera y verano, por la distribución latitudinal de ozono troposférico.
4. La deposición seca del ozono se intensifica al aumentar la superficie eficaz de las partículas de polvo en el aire, ya que normalmente las masas de aire saharianas arrastran cantidades importantes de partículas.
5. La radiación ultravioleta difusa aumenta por efecto de las partículas en suspensión, provocando una destrucción neta de ozono ya que las concentraciones de precursores como los HNMCs y los óxidos de nitrógeno son muy pobres bajo estas situaciones.

Bajo situaciones saharianas, las bajas concentraciones de ozono superficial están íntimamente asociadas a valores altos o muy altos de espesores ópticos de aerosoles, a valores altos de Pb^{210} y NO_3^- , así como a valores altos de aerosoles particulados metálicos (el Aluminio se suele utilizar como trazador, por ser un integrante básico de la corteza sahariana, ver figura 20) (Cuevas, 1996).

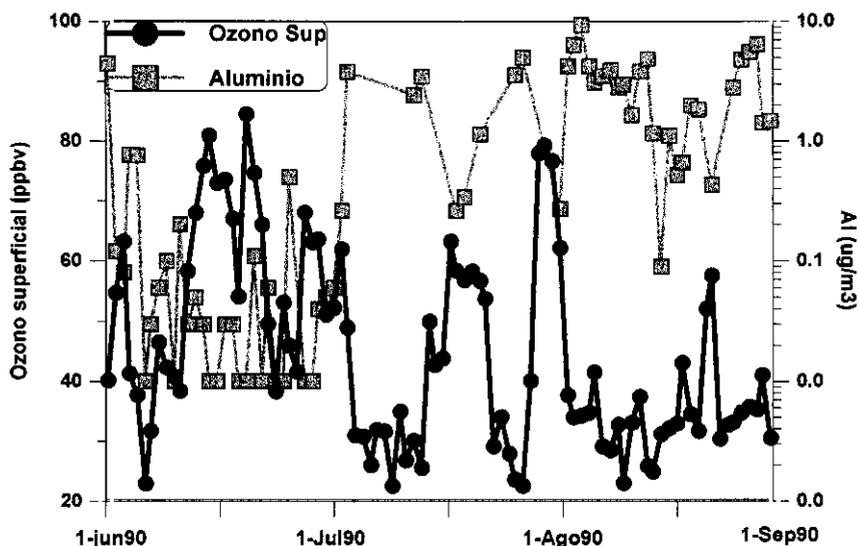


Figura 20. Valores diarios de ozono superficial y de aerosol aluminio medidos en Izaña en el verano de 1990.

Desde el punto de vista de la composición química del aire, la importancia del impacto producido por las situaciones saharianas aumenta considerablemente si tenemos en cuenta el efecto de “inercia” atmosférica, que hace que después de una situación sahariana las propiedades físicas y químicas de la atmósfera no varíen de forma inmediata, sino paulatinamente, a medida que la atmósfera va siendo “limpiada” por el flujo de aire procedente de otras regiones “limpias” como, por ejemplo, el Atlántico. De este modo, tras una invasión sahariana, y una vez que se ha establecido una nueva circulación atmosférica, podemos seguir observando polvo en suspensión, valores altos de espesores ópticos de aerosoles y bajos contenidos de ozono. Naturalmente este efecto será tanto menos importante cuanto más intensa sea la circulación atmosférica que reemplace a la sahariana.

6. PROYECTOS ACTUALES DE INVESTIGACIÓN

A parte de los programas continuos de medida de ozono superficial y troposférico, en el Observatorio de Izaña se han llevado a cabo algunas campañas intensivas de medida, tanto de ozono como de componentes relacionados con él. Las más importantes son las siguientes:

CAMPAÑA OCTA (“*Oxidizing Capacity of the Tropospheric Atmosphere*”). Financiada por la Unión Europea y realizada en Izaña en Agosto de 1993. El principal objetivo fue el de obtener un conocimiento detallado del comportamiento de diferentes componentes como radicales libres (OH, NO₃), ozono (*Smit et al.*, 1995), óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no metánicos, etc. con el fin de conocer los ciclos de formación y destrucción del ozono superficial y así estudiar la capacidad oxidante de la troposfera libre.

CAMPAÑA INTENSIVA DE OZONOSONDEOS CON LA NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA/CMDL). Esta campaña fue financiada por la National Science Foundation y la NOAA/CMDL (USA) y se realizó en Tenerife en Julio de 1995. Fueron lanzados durante ese mes 25 ozonosondeos desde la estación de radiosondeos de S/C de Tenerife y desde las Azores de forma simultánea. Estas campañas se enmarcaban en el proyecto estadounidense NARE (North Atlantic Regional Experiment) cuyo principal objetivo es el de conocer la distribución de ozono troposférico sobre el Atlántico Norte (*Oltmans et al.*, 1996)

PROYECTO AEROCE (“*Atmosphere/Ocean Chemistry Experiment*”). Este proyecto se desarrolla sin interrupción desde 1989 y su objetivo es estudiar la distribución de diferentes aerosoles particulados y de ozono superficial sobre el Atlántico Norte (*Prospero et al.*, 1995) dentro de una red constituida por las estaciones de Izaña, Mace-Head (Irlanda), Bermudas y Barbados. Participan en el mismo las Universidades estadounidenses de Miami, Rhode-Island y Virginia.

PROYECTO TOR (“*Tropospheric Ozone Research*”). Financiado por la Unión Europea, fue desarrollado en el Observatorio de Izaña en el periodo 1992-1996. Su principal objetivo fue el de estudiar de los ciclos de creación, destrucción y transporte de largo recorrido de ozono superficial, midiendo dicho componente y sus precursores (hidrocarburos no metánicos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, Peroxi-Acetil-Nitrato y J(NO₂)).

PROYECTO BOA (“*Budget of Ozone Over the North Atlantic*”). Financiado por la Unión Europea se desarrolló en el Observatorio de Izaña en el periodo 1994-1996. El objetivo de este proyecto era el de adquirir un mejor conocimiento de la distribución del ozono troposférico sobre el Océano Atlántico y su papel como oxidante en la troposfera libre. Colaboraron en este proyecto: el Instituto Forschungszentrum Jülich, KFA (Alemania), la Universidad de París-Val de Marne (Francia), la Universidad de Bristol (Gran Bretaña) y MeteoConsult (Alemania). Cabe ser destacado en el marco de este proyecto las campañas intensivas de ozonsondeos (con más de 20 ozonsondeos por mes y estación) llevados a cabo en las estaciones de S/C de Tenerife y Madrid en Febrero y en Junio de 1995 (*Cuevas et al.*,

1995b). Asimismo se realizaron campañas de ozonosondeos en Febrero del mismo año en Haute/Provence (Francia), y en Azores en Junio de 1995. El INM fue la institución coordinadora de los ozonosondeos del proyecto BOA.

PROYECTO "Investigation of the Oxidizing Capacity of the Atmosphere by Measurement of All Relevant Parameters Over Areas of Different Meteorological Conditions and Different Pollutational Impact". Financiado por la Unión Europea se realizó durante los años 1994 y 1995. Su objetivo principal era cuantificar el impacto provocado por las actividades humanas en la capacidad oxidante de la troposfera (Smith et al., 1996; Armerding et al., 1997). Colaboraron en este proyecto las universidades de Frankfurt (Alemania), East-Anglia (Gran Bretaña) y la de Oslo (Noruega).

En el marco del programa de ozono troposférico se desarrollan otro tipo de actividades, entre las que cabe destacar por su repercusión internacional, las auditorías y calibraciones de ozono superficial que lleva a cabo el Observatorio de Izaña en Latinoamérica. La OMM designó en 1996 al Observatorio de Izaña, centro de calibración de ozono superficial de la red SCO3P ("South Cone Ozone Project"), que agrupa a una decena de estaciones de vigilancia del ozono superficial repartidas en cinco países: Argentina, Brasil, Chile, Paraguay y Uruguay.

7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Una de las actividades futuras más importantes del Observatorio de Vigilancia Atmosférica de Izaña, en el marco del programa de medidas e investigación del ozono troposférico, es el de continuar las medidas de ozono superficial y la realización de ozonosondeos con el fin de poder detectar tendencias de este componente a diferentes niveles. Asimismo se acometerá el análisis de las series de datos obtenidos en los últimos años en otras estaciones de ozono situadas en la isla de Tenerife.

En cuanto a los aspectos relacionados con el control de calidad de los datos, se tratará de consolidar y ampliar el actual centro de calibración de ozono troposférico para el proyecto latinoamericano SCO3P, mejorando las metodologías de calibración y auditorías de ozono superficial.

En aspectos más científicos se intentan desarrollar, en un futuro próximo, dos líneas importantes de investigación:

1. Se tratará de conocer el papel que juegan los aerosoles (el polvo procedente del Sáhara principalmente) en una posible destrucción de ozono en la troposfera subtropical.

2. Se analizará cómo los procesos dinámicos asociados al chorro subtropical controlan el intercambio de componentes químicos entre la baja estratosfera y la alta troposfera. Esta línea de investigación se desarrollará en el marco del recientemente aprobado (1997) proyecto europeo TRACAS (*TR*ansport of *C*hemical species *A*cross the *S*ubtropical *t*ropopause), que es una continuación del proyecto THESEO (*T*Hird *E*uropean *S*tratospheric *E*xperiment on *O*zone) y que se iniciará en 1998.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren reconocer y agradecer la gran labor desarrollada por Marián Carretero en el inicio del programa de ozonosondeos, así como la gran profesionalidad con que Sergio Afonso continúa y mejora este programa en la actualidad. Asimismo expresan su más sincero agradecimiento a Pedro Carretero por su incansable y valiosísima dedicación durante años a los analizadores de ozono superficial del Observatorio de Izaña. Finalmente muestran su gratitud a la Subdirectora General de Programas Especiales e Investigación Climatológica del INM, Rosario Díaz-Pabón, por su continuo apoyo a este programa de investigación del Observatorio VAM de Izaña.

REFERENCIAS

- ALDAZ, L. *Flux Measurements of Atmospheric Ozone Over Land and Water*, J. Geophys. Res., 74, 6943-6946, 1969.
- ARMERDING, W., F.J. COMES, H.J. CRAWACK, O. FORBERICH, G. GOLD, CHR. RÜGER, M. SPIEKERMANN, E. CUEVAS, A. REDONDAS, R. SCHMITT, P. MATUSKA. *Testing the Daytime Oxidizing Capacity of the Troposphere*, J. Geophys. Res., Vol 102, N° D9, 10603-10611, Mayo 1997.
- CUEVAS, E., A. GARCÍA-MÉNDEZ. *Tropospheric ozone Over Subtropical and Mid-latitude North Atlantic Region*, Report to BOA EU project, 1995a.
- CUEVAS, E., J. MANZANO, J. SANCHO, S. AFONSO. *Winter and Summer Intensive Ozone Sounding Campaigns at Tenerife and Madrid Stations*, Abstract of Report to the 3rd BOA EU-Project Meeting, Paris, France, 20-21 Octubre, 1995b.
- CUEVAS, E., A. GARCÍA-MÉNDEZ, J. PROSPERO, J. MERRILL, H. LEVY-II. *Tropospheric Ozone Over the Eastern North-Atlantic Subtropical Region. Connections with Dynamic Processes*, enviado al J. Geophys. Res., 1995c.

- CUEVAS, E., *Estudio del Comportamiento del Ozono Troposférico en el Observatorio de Izaña (Tenerife) y su Relación con la Dinámica Atmosférica*, Universidad Complutense de Madrid, 251 pp, 1996.
- DANIELSEN, E.F., V.A. MOHNEN. *Project DUSTSTORM report: Ozone Transport, in situ Measurements, and Meteorological analysis of Tropopause Folding*, J. Geophys. Res., 82(37):5867, 1977.
- EHHALT, D.H., F. ROHRER, A. WAHNER. *Sources and Distribution of NO_x in the Upper Troposphere at Northern Mid-Latitudes*, J. Geophys. Res., Vol. 97, 3725-3738, 1992a.
- EHHALT, D.H., F. ROHRER, A. WAHNER. *The Atmospheric Distribution of NO, O₃, CO and CH₄ Above the North Atlantic Based on the STRAT0Z III Flight*, Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on "The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions", 23-28, 1992b.
- FISHMAN, J., F.M. VUKOVICH, E.V. BROWELL. *The Photochemistry of Synoptic-Scale Ozone Synthesis: Implications for the Global Tropospheric Ozone Budget*, J. Atmos. Chem., 3, 299-320, 1985a.
- FISHMAN, J. *Ozone in the Troposphere*, Ozone in the Free Atmosphere, R. Whitten and S. Prasad (Ed.), 11-80, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1985b.
- GUDERIAN, R., D.T. TINGUEY, R. RABE. *Effects of Photochemical Oxidants on Plants*, Air Pollution by Photochemical Oxidants, R. Guderian (Ed.), 129-346, Springer, Berlin, 1985.
- HORVÁTH, M., L. BILITZKY, J. HÜTTNER. *Ozone*, Elsevier Science Publishing Company, 1985.
- INM, *Trayectorias Cinemáticas del LAM-INM*, Nota técnica interna, Madrid, 1988.
- JANACH, W. *Surface ozone: Trend Details, Seasonal Variations, and Interpretation*, J. Geophys. Res., 94, 18289-18295, 1989.
- KIRCHHOFF, V., E. HILSENATH, A.G. MOTTA, Y. SAHAI, R.A. MEDRANO-B. *Equatorial Ozone Characteristics as Measured at Natal (5.9°S, 35.2°W)*, J. Geophys. Res., Vol 88, 6,812-6,818, 1983.
- KIRCHHOFF, V., E.V.BROWELL, G.L. GREGORY. *Ozone Measurements in the Troposphere of an Amazonian Rain Forest Environment*, J. Geophys. Res., 93, D12, 15850-15860, 1988.
- KLEINMAN, L.I., P.H. DAUM. *Vertical Distribution of Aerosol Particles, Water Vapor, and Insoluble Trace Gases in Convectively Mixed Air*, J. Geophys. Res., 96, D1, 991-1005, 1991.

- KLEY, D., H. GEISS, V.A. MOHNEN. *Concentrations and Trends of Tropospheric Ozone and Precursor Emissions in the United States and Europe*, Atmos. Environ., 1993.
- LENSCHOW, D.H., R. PEARSON, B.B. STANKOV. *Measurements of Ozone Vertical Flux to Ocean and Forest*, J. Geophys. Res., 87, 8833-8837, 1982.
- RES., 90, 3753-3772, 1985.
- LIU, S.C., D. KLEY, M. MCFARLAND, J.D. MAHLMAN, H. LEVY II. *On the Origin of Tropospheric ozone*, J. Geophys. Res., 85, 7546-7752, 1980.
- LIU, S.C., M. TRAINER, F.C. FEHSENFELD, D.D. PARRISH, E.J. WILLIAMS, D.W. FAHEY, G. HÜBLER, P.C. LEVIN, I., K.O. MÜNNICH, W. WEISS. *The Effect of Anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the Distribution of ¹⁴C in the Atmosphere*, Radiocarbon, 22, 379-391, 1980.
- LOGAN, J.A. *Tropospheric Ozone: Seasonal Behaviour, Trends, and Anthropogenic Influence*, J. Geophys. Res., 90, 10, 463-10482, 1985.
- MARENCO, A., F. SAID. *Meridional and Vertical Ozone Distribution in the Background Troposphere (70°N-60°S; 0-12 km Altitude) from Scientific Aircraft Measurements during the STRATTOZ III Experiment*, Atmos. Environ., 23, 1, 201-214, 1989.
- MARENCO, A., J.C. MEDALE, S. PRIEUR. *Study of Tropospheric Ozone in the Tropical Belt (Africa, America) from STRATTOZ and TROPOZ Campaigns*, Atmos. Environ., 24A, 11, 2823-2834, 1990.
- MILLÁN, M., B. ARTIÑANO. *Mesometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula*, Air Pollution Research Report 44, Commission of the European Communities, 1992.
- MITCHEL, J.F.B., *The "Greenhouse" Effect and Climate Change*; Reviews of Geophysics, 27, 1, 115-139, 1989.
- MOHNEN, V.A., W. GOLDSTEIN, W.C. WANG. *Tropospheric Ozone and Climate Change*, Air & Waste, 43, 1332-1344, 1993.
- OLIVA, E. *La Tropopausa*, Notas Técnicas del INM, Madrid, 1986
- OLTMANS, S.J.; W. KOMHYR, P.R. FRANCHOIS, W.A. MATTHEWS, W.A. *Tropospheric Ozone: Variations from Surface and ECC ozone sonde observations*, Ozone in the Atmosphere, Bojkov, R., Fabian P., Eds., Deepak Publishing, 539-543, 1989.
- OLTMANS, S., H. LEVY II, J. MERRIL, J. MOODY, E. CUEVAS, M. TRAINER, J. LATHROP, J. HARRIS, M. O'NEILL, H. Voemel, *Summer and Spring Tropospheric Ozone Profiles Over the North Atlantic from Ozonesonde Measurements*, Fall Meeting. American Geophysical Union. Page 92, 1994a.

- OLTMANS, S.J., H. LEVY II, *Surface Ozone Measurement from a Global Network*, Atmos. Environ., 28, 9-24, 1994b.
- OLTMANS, S., H. LEVY II, J.M. HARRIS, J.T. MERRILL, J.L. MOODY, J. LATHROP, E. CUEVAS, M. TRAINER, M.S. O'NEILL, J.M. PROSPERO, H. VÖMEL, B.J. JOHNSON. *Summer and Spring Ozone Profiles Over the North Atlantic from Ozononesonde Measurements*, J. Geophys. Res., 101, D22, 29179-29200, Diciembre 1996.
- PIOTROWICZ, S.R., D.A. BORAN, CH. F. FISCHER. *Ozone in the Boundary Layer of the Equatorial Pacific Ocean*, J. Geophys. Res., 91, D12, 13113-13119, 1986.
- PLASS, C., R. KOPPMANN, J. RUDOLPH. *Light Hydrocarbons in the Surface Water of the Mid-Atlantic*, J. Atmos. Chem., 15, 235-251, 1992.
- PRICE, J.D., G. VAUGHAN. *Statistical Studies of Cut-off Low Systems*, Ann. Geophys., 10, 96-102, 1992.
- PROSPERO, J.M., R. SCHMITT, E. CUEVAS, D. SAVOIE, W.GRAUSTEIN, K.TUREKIAN, A.VOLZ-THOMAS, A.DÍAZ, S. OLTMANS, H. LEVY-II. *Temporal Variability of Summer-time Ozone and Aerosols in the Free Troposphere over the Eastern North Atlantic*, Geophys. Res. Lett., 22, 21, 2925-2928, 1995.
- SCHMITT, R., B. SCHREIBER, I. LEVIN. *Effects of Long-Range Transport on Atmospheric Trace Constituents at the Baseline Station Tenerife (Canary Islands)*, J. Atmos. Chem. 7, 335-351, 1988.
- SEILER, W., J. FISHMAN. *The Distribution of Carbon Monoxide and Ozone in the Free Troposphere*, J. Geophys. Res., 86, C8, 7255-7265, 1981.
- SMIT, H.G.J., D. KLEY, S. MCKEEN, A. VOLZ, S. GILGE. *The Latitudinal and Vertical Distribution of Tropospheric Ozone Over the Atlantic Ocean in the Southern and Northern Hemispheres; Ozone in the Atmosphere*, Bojkov, R., Fabian P., Eds., Deepak Publishing, 419-422, 1989a.
- SMIT, H.G.J., S. GILGE, D. KLEY. *The Meridional Distribution of Ozone and Water Vapor Over the Atlantic Ocean Between 30°S and 52°N in September/October 1988*, Procc. Fifth European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Varese, Italy, 1989b.
- SMIT, H.G.J., D. KLEY, H. LOUP, W. STRÄTER. *Distribution of Ozone and Water Vapour Obtained from Soundings Over Jülich: Transport Versus Chemistry*, Procc. of EUROTRAC Symposium '92, P.M. Borrell et al. (Ed.), 145-148, SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands, 1993.
- SMIT, H.G.J., W. STRÄTER, D. KLEY, E. CUEVAS. *Ozone Profiles at Jülich, Germany during 1993/1994 and at Santa Cruz de Tenerife, Spain in August 1993*, Berichte des Forschungszentrums Jülich GmbH KFA, 3078, Germany, 1995.

SMITH, N., J.M.C. PLANE, H. COE, E. CUEVAS. *Observations of the Nitrate Radical in the Free Troposphere at Izaña*, enviado al J. of Geophys. Res. Atmos., 1996.

THOMPSON, A.M. *The Oxidizing Capacity of the Earth's Atmosphere: Probable Past and Future Changes*, Science, 256, 1157-1165, 1992.

TIAO, G.C.; G.E.P. BOX, W.J. HAMMING. *Analysis of Los Angeles Photochemical Smog data: A statistical Overview*, J. Air Poll. Control Assoc., Vol 25, No 3, 260-268, 1975.

(Dirección de contacto: ecuevas@inm.es)