

## Evolución del Arsenal Científico para la Vigilancia de la Capa de Ozono

J. C. González N.<sup>1</sup> ,O. Simbaqueva F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dirección de Investigación Fundación Universitaria Los Libertadores.

<sup>2</sup> Profesor Facultad de Ingeniería de la Fundación Universitaria Los Libertadores.

### Resumen

Los propósitos de este trabajo son: a) describir los dominios en los que se centra parte de la literatura científica reciente, relacionada con la evaluación de la columna total de ozono y con los niveles de radiación solar ultravioleta B (RUVB); b) resaltar las más importantes estrategias desarrolladas en el abordaje del análisis y seguimiento de la capa de ozono; c) hallar las tendencias de asociación científica para la investigación de la capa de ozono; d) sugerir el ámbito en el cual los países Andinos pueden formar parte de la comunidad científica que estudia los niveles de la radiación ultravioleta solar en la superficie terrestre. Metodológicamente, se toman los hilos históricos de los criterios científicos que determinaron los avances teóricos e instrumentales que han conducido al nivel de desarrollo científico y tecnológico disponibles en la actualidad. Se encuentra que, después de más de treinta y cinco años de enunciado el problema ambiental de carácter global, se ha formado y organizado una amplia y fuerte comunidad científica internacional que desplegando esfuerzos, ha logrado direccionar y motivar a muchos sectores, desde los más altos niveles de gobierno de las organizaciones internacionales, para controlar sustancias antropogénicas que emitidas a la atmósfera, le hacen daño a la capa de ozono. Se ha logrado reducir las emisiones de las sustancias de primera generación en más de 95 %, pero dado que la mayor parte de ellas permanecerán en la atmósfera por al menos 40 o 50 años, se requiere continuar con los esfuerzos para mejorar los métodos de control y medición existentes y encontrar otros, más precisos, funcionales y económicos.

**Palabras claves:** Capa de ozono, radiación ultravioleta solar, espectrofotómetro Dobson, TOMS, lidar, radiómetros UV.

### **Abstract**

Among the aims of this work it's included the description of the domains involved in recent scientific papers related with the treatment and the analysis of the ozone layer and with the solar ultraviolet radiation levels (SUVRL). Furthermore, it's emphasized the more important developed strategies to face the analysis and monitoring of the ozone layer; also, finding the trends in the scientific community association in order to do research into ozone layer. Finally, it's suggested a domain in which Andian countries can construct scientific community for tracking the SUVRL on terrestrial surface. Methodologically, it's searched the trace of the historical scientific criteria which defined the tools and theoretical advance in the present scientific development. It's found that after more than thirty five years, since the global problem announcement, it has been organized a very wide and strong international scientific community with which efforts pointed out and gear up governments and international organizations in order to control anthropogenic substances that emitted to the atmosphere hurt the ozone layer. It has been achieved successfully to reduce emissions of "first generation substances" in more than 95 %, but since the major part of them will stay in the atmosphere for at least 40 or 50 years, it is necessary to continue with the efforts to enhance the current methods of control and measurement and to develop new precise and economical methods.

**Keywords:** Ozone layer, solar ultraviolet radiation, Dobson spectrophotometer, TOMS, lidar, UV radiometers.

## **1. Introducción**

Dado el propósito del presente trabajo, no es necesario volver sobre el desarrollo histórico detallado de los conocimientos fundamentales de las reacciones fotoquímicas en las que intervienen dife-

rentes especies químicas a través de la radiación ultravioleta con la molécula de ozono, temas ya bien documentados por innumerables autores, en una gran cantidad de libros y artículos científicos, que datan desde finales del siglo XIX [Solomon, 1999, y algunas de sus referencias incluidas]. En lo que se refiere al estudio de la capa de ozono, el punto de quiebre histórico se ubica en 1974 con el descubrimiento del efecto de los clorofluorocarbonos (CFC) sobre la capa de ozono estratosférico [Molina y Rowland, 1974]; el hecho alarmante se centra en que estas sustancias se sintetizaron en 1928 y de inmediato comenzaron a ser producidas y utilizadas globalmente [PNUMA, 2008]. En consecuencia, por esa época iniciaron su ingreso a la atmósfera, pero solo se detectaron en ella hasta 1973, por lo que se acepta que, históricamente, el problema comenzó a gestarse en 1928, [PNUMA, 2008]. Con el encendido de alarma de 1974 se ponen en marcha los diseños de las acciones para frenar la producción y utilización de las sustancias inicialmente señaladas como causantes del deterioro de la capa de ozono y comienzan las investigaciones para identificar otras con efectos similares. La dimensión del problema queda determinada al reconocer con certeza el poder que la radiación solar ultravioleta B detenta para ocasionar graves daños en la mayor parte de los ecosistemas vivos [Allen, Nogue , Baker , 1998][Pausz, Herndl, 1999]; en ello radica la importancia del ozono estratosférico, pues es el que bloquea a aquella [Goody, 1964]. Desde cuando los primeros 24 países firmaron el Protocolo de Montreal el día 16 de Septiembre de 1987, hasta la fecha, en la que alrededor de 190 naciones se han adherido al compromiso de la reducción de las emisiones de sustancias que agotan la capa de ozono (llamadas de primera generación), se han realizado importantes logros; el más sobresaliente de ellos es sin duda, el de haber reducido sus emisiones en más de un 95%. En la figura 1 se muestra una revisión de mediciones realizadas tanto en los polos norte y sur como en latitudes medias altas del hemisferio norte, reunidas por Solomon en 1999. De ellas se evidencia que en el Ártico la tendencia a disminuir del ozono total, ocurría con mayor velocidad entre finales de los 80 y comienzos de los 90 del siglo XX, pero dentro de límites tolerables (de 450 a 350 UD aproximadamente), mientras que en la Antártica se registraba la mayor velocidad de disminución en el

lapso comprendido desde finales de los 70 y mediados de los 90 entre límites dramáticos (de 300 UD a aproximadamente 120 UD); Las latitudes medias del hemisferio norte mostraban una tendencia de disminución leve pero notoria, de 370 a 325 UD entre 1970 y 1995. Estudios más recientes muestran que a partir del final de la década de los noventa del siglo XX y hasta el año 2005, aparece un "intervalo de inflexión" en el que se frena el decaimiento, con la tendencia del ozono estratosférico total a permanecer constante y con serios indicios de una ligera recuperación, [Randel, Wu, 2006]. Además, se espera que para el año 2040 se hayan eliminado completamente las emisiones de sustancias de segunda generación, esencialmente, los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) [PNUMA, 2008], cuyo uso se aceptó provisionalmente, por su menor intensidad de daño a la capa de ozono [Montzka, et al., 1996][Farman, 2003]. Según las conclusiones del análisis de tendencia, en el Reporte sobre el Ozono de la WMO-CEOS, [WMO, 2001], se espera que en los próximos 50 años el ozono vuelva a los niveles de hace 25 años, lo cual implicaría que los incrementos ocurrieran a la mitad de la velocidad de la disminución observada [IPCC/TEAP, 2005]. El nuevo panorama y lo que se vislumbra para los próximos cuarenta o cincuenta años, obliga a que las nuevas generaciones de investigadores-vigilantes de la capa de ozono dispongan de métodos y herramientas tanto físico-químicas como matemáticas y de nuevas tecnologías para hacer más certeras sus investigaciones [Laat, Aben, Roelofs., 2005]. La continuidad de estrategias de vigilancia regional de la capa de ozono es fundamental, pero reforzadas por los factores anotados y se requiere además, que se focalicen zonas especiales, que por diferentes motivos no han sido suficientemente estudiadas, como la Zona de Confluencia Intertropical en interacción con la Zona Andina.

Dentro del propósito general de esta revisión se especificarán algunas de las tendencias actuales para el mejoramiento de la calidad de los datos requeridos en el análisis de la capa de ozono y evaluar las que se proyectan hacia el futuro. En la sección 2 se muestra una rápida revisión de las principales especies químicas que contribuyen a generar el problema de la capa de ozono y de los ciclos químicos y fotoquímicos en los que se enmarca la actividad investigativa. En la sección 3 se hará un recuento de las metodologías experimen-

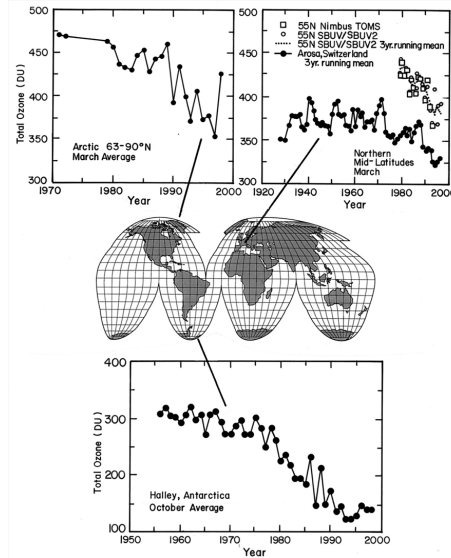


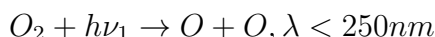
FIGURA 1. Tendencias de variación del ozono total en tres zonas del globo terrestre.

tales disponibles, para evaluar la capa de ozono, así como de los desarrollos en instrumentación y adaptación tecnológica y científica para la afinación de la información de que se dispone. En la sección 4 se mostrará la regionalización de las investigaciones por zonas latitudinales con algunas de sus características. En la sección 5 se sintetizarán algunas de las conclusiones sobre esta revisión, y se resaltarán las bases del terreno en el rigor científico para el futuro.

## 2. De las Reacciones Químicas Ligadas al Balance del Ozono Atmosférico

El presupuesto del ozono estratosférico depende del balance entre tres procesos: la producción fotoquímica, la destrucción por ciclos catalíticos y la dinámica de los procesos de transporte (Liou, 2002). En cuanto a los dos primeros, Solomon (1999) sintetiza de la siguiente manera: a-. "química de Chapman"; b-. ciclos catalíticos del hidrógeno no ligado; c-. ciclo catalítico del nitrógeno no ligado; d-. ciclos catalíticos del cloro no ligado; e-. ciclo catalítico Cl-Br; f-

Algunas reacciones importantes de acoplamiento y de reserva y g-reacciones heterogéneas clave. Otro punto de vista, además del criterio de la "química de Chapman" que en esencia explica los procesos que dan origen a las reacciones mediante las cuales se produce y se disocia el ozono, destaca y engloba las otras, cuyo efecto está en la dirección de disminuir el presupuesto del ozono (McConnell, y Jin, 2008). Observando este punto de vista, es posible focalizar algunos aspectos. Las reacciones fotoquímicas entre el oxígeno molecular, el oxígeno atómico y el ozono, con algún catalizador natural que sigue permaneciendo en la atmósfera, fueron estudiadas por Sydney Chapman a partir de 1930 y fue quien estableció los famosos "perfiles de Chapman" referentes a la velocidad de las reacciones de generación y de disociación entre el oxígeno atómico y el molecular, para lograr el equilibrio y la permanencia del ozono en diferentes alturas de la estratosfera, (Goody, Walker, 1975). La principal reacción que conduce a la producción de oxígeno atómico estratosférico es la fotólisis generada por la radiación UV de longitud de onda  $\lambda$  de 0,250 m, que rompe el enlace de la molécula de oxígeno (McConnell, y Jin, 2008),

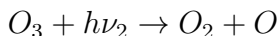


En la que  $h\nu_1$  representa la energía del fotón ultravioleta, cuantificada por la constante de Planck,  $h$ , y por la frecuencia correspondiente  $\nu_1$ . Los átomos de oxígeno, O, resultantes, rápidamente se recombinan con oxígeno molecular,  $O_2$ , para producir ozono,  $O_3$ ,



En la que  $M$  representa la presencia de algún componente del aire que absorbe el excedente de la energía de la reacción y estabiliza al ozono. McConnell, y Jin puntualizan que la principal fuente de ozono se ubica en la estratosfera tropical, a una altura de 40 km; además, existe otra longitud de onda ( $\lambda = 0,200 \mu m$ ) que logra llegar a 20 km de altura en los trópicos, contribuyendo también a la formación de ozono. Mediante la dinámica de los fenómenos de transporte, el ozono generado en la estratosfera tropical es distribuido en toda la atmósfera planetaria. De otro lado, en la estratósfera de las latitudes medias, la radiación UV también produce fotólisis

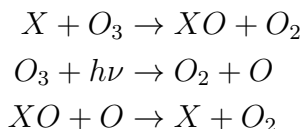
del ozono que conduce a una pérdida del mismo, como ya lo había hecho notar Chapman en 1930:



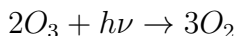
en la que la frecuencia 2 corresponde a una longitud de onda menor de  $0,320 \mu\text{m}$ . Sin embargo, ello no implica que solo exista una pérdida neta de ozono, pues muchos átomos del oxígeno liberado, rápidamente se recombinan con el oxígeno molecular, para nuevamente generar ozono. La que sí puede interpretarse como pérdida de ozono, es la reacción en la que se transforma el enlace del oxígeno molecular y se presenta una reacción de la forma (también propuesta por Chapman),



Pero además de la reacción anterior, en la que el oxígeno atómico interviene en la destrucción del ozono, Chapman (1940), también estaba seguro de que el hidrógeno y el nitrógeno generaban procesos destructivos sobre el ozono. De manera general, puede plantearse una estructura de ciclos destructivos así, (McConnell, y Jin, 2008):



en las que  $X$  es cualquier especie química que reaccionando con el ozono, afecta negativamente dicha capa, al cerrar el ciclo con la reacción,



Entre las especies químicas que llegando a la atmósfera reaccionan con el ozono se destacan, H, Br, Cl,  $N_2O$ , o radicales como los que se mencionan a continuación, (McConnell, y Jin, 2008), que se pueden agrupar sintéticamente, en la siguiente forma:  $HO_x$  ( $= H + OH + HO_2 + \dots$ ), en la que queda implícito que el hidrógeno no ligado interviene en la química de las reacciones atmosféricas. Además debe recordarse que el radical hidroxilo tiene la capacidad de interactuar con casi todas las especies moleculares de la atmósfera, en

particular afecta la concentración del oxígeno no ligado. En general, los  $\text{HO}_x$  atmosféricos provienen principalmente, de la ruptura fotoquímica (fotólisis) del  $\text{H}_2\text{O}$ , aunque también se presentan otras reacciones.  $\text{NO}_x$  ( $=\text{NO} + \text{NO}_2$ ), en la que por ejemplo, el dióxido de nitrógeno con la intervención de radiación menor de  $0,400 \mu\text{m}$  se descompone en óxido nítrico,  $\text{NO}$ , y oxígeno atómico. La consecuencia es que pequeñas concentraciones de  $\text{NO}$  y de  $\text{NO}_2$ , afectan grandes concentraciones de  $\text{O}_3$ .

$\text{ClO}_x$  ( $=\text{Cl} + \text{ClO} + \text{OClO} + \text{HOCl} + \text{BrCl}$ ), las reacciones catalíticas del cloro explican la interacción del  $\text{ClO}$  con el  $\text{NO}_2$ , para generar  $\text{ClONO}_2$ . Por esta vía el  $\text{ClONO}_2$  se convierte en miembro de las familias del cloro no ligado y del nitrógeno no ligado y al igual que el  $\text{HCl}$  y que el  $\text{HNO}_3$ , son sustancias de larga vida, que de manera intensa afectan la abundancia de sustancias que efectivamente destruyen la capa de ozono como el  $\text{ClO}$  y el  $\text{NO}_2$  (Solomon, 1999). En cuanto a los compuestos inorgánicos del cloro, puede afirmarse que la principal fuente de ellos en la estratosfera son los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) antropogénicos, a los que se agrega una fracción natural pequeña de aproximadamente el 15% de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (McConnell, y Jin, 2008). Los CFC aumentaron rápidamente en la atmósfera en los años 80 del siglo XX, decayó su aumento en los primeros años de los 90 y hacia finales de la misma década parecieron estabilizarse (Fioletov, 2008).

$\text{BrO}_x$  ( $=\text{Br} + \text{BrO} + \text{BrCl} + \text{HOBr}$ ), el bromo y sus compuestos moleculares ingresan en la estratosfera por dos vías, una es la de los halones antropogénicos, en la que se incluye el  $\text{CH}_3\text{Br}$ ; la otra vía es la natural en la cual también aparece el  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Sin embargo, se desarrollan estudios sobre cómo interactúa el bromo con otros compuestos, especialmente los orgánicos para generar los radicales que se adicionan a los que afectan la capa de ozono y que provienen de especies de mayor tiempo de permanencia (de aparente mayor estabilidad química) que pasan de la troposfera a la estratosfera, (McConnell, y Jin, 2008).

El marco referencial de las reacciones químicas que contienen la mayor parte de la química ligada al ozono estratosférico podría resumirse en cerca de cuarenta reacciones (Solomom, 1999). Ellas orientan los análisis que conducen a examinar las diferentes sustancias



que ingresando a la atmósfera, pueden afectar la capa de ozono. El conjunto de sustancias que se hallan bajo vigilancia está casi completamente identificado como puede verificarse en el Manual del Protocolo de Montreal Relativo a Sustancias que Agotan la Capa de Ozono (PNUMA, 2006).

### **3. Métodos Instrumentales**

Esta sección se dedica a realizar una breve reseña de las metodologías experimentales disponibles, para evaluar la capa de ozono, así como de los desarrollos en instrumentación y tecnología para la afinación de la información de que se dispone. Es inevitable recurrir de manera concisa a algunos eventos históricos: la herramienta analítica más eficaz para estudiar la interacción de la radiación solar ultravioleta B con el ozono ( $O_3$ ), ha sido la ley Beer-Lambert [Yavorsky, 1972], cuyo uso para este fin, se remonta a 1879 por Cornu y en 1881 por Hartley [Solomon, 1999]. En 1887 la radiación UV se analizaba en el laboratorio, gracias a los fenómenos fotoquímicos y fotoeléctricos que generaba, aunque aún no se conocía la explicación del origen de los mismos; quien primero observó el fenómeno fue Heinrich Hertz, y un año más tarde, Wilhelm Hallwachs perfeccionó el análisis experimental. Solo hasta 1905, A. Einstein propuso una explicación, con la cual obtuvo el premio nobel en 1921, [Alonso-Finn, 1968]. Para la época de 1913 Fabry y Buisson ligaban la interacción de la radiación UV solar con la columna total de ozono atmosférico; en 1921 precisaron varios aspectos metodológicos [Fabry, Buisson, 1921] que aún hoy en día siguen vigentes y perfeccionándose. Para hacer honor a los logros reportados en el trabajo de ese año, se muestra el siguiente paralelismo, que involucra al menos seis aspectos fundamentales:

1. Las investigaciones de Fabry y Buisson comenzaron en 1912. Trabajaron con longitudes de onda ( $\lambda$ ) del espectro solar menores que  $0,315\mu\text{m}$  y lograron detectar y trabajar con longitudes de onda de hasta  $0,290\mu\text{m}$ . Actualmente se acepta que el espectro solar extraterrestre estándar, comienza con la radiación ultravioleta de longitud de onda de  $0,1995\mu\text{m}$

[Brasseur, Simon, 1981]. Desde dicho valor y hasta aproximadamente  $0,280 \mu\text{m}$ , se asume que es absorbida por los diferentes componentes del aire; a partir de valores cercanos a estas últimas longitudes de onda, comienzan a ser detectadas a nivel de la superficie terrestre las radiaciones que conforman el intervalo denominado ultravioleta B (UV-B) y que se extiende hasta  $0,320 \mu\text{m}$ . A partir de  $320 \mu\text{m}$  (o de  $0,315 \mu\text{m}$ ) y hasta  $0,400 \mu\text{m}$ , está el intervalo que se denomina radiación ultravioleta A, (UV-A), según la Organización Meteorológica Mundial, (OMM).

2. Para medir las intensidades de la radiación UV, Fabry y Buisson usaron solamente el engorroso método fotográfico, ya que aunque se disponía de termopilas y de bolómetros no era posible detectar y/o amplificar señales eléctricas tan pequeñas. Desarrollaron sus propios filtros y los caracterizaron química y ópticamente. Desde la década de los años 20 del siglo XX han ocurrido muchos avances en la física y en la electrónica que han conducido a una buena variedad de sensores e instrumentos para la medición de la radiación, desde el perfeccionamiento de las termopilas y de las celdas Golay hasta los más avanzados tubos fotomultiplicadores que incluso se han incorporado en la tecnología satelital, pasando por toda una serie de detectores de estado sólido [OMM,1994]. La investigación y desarrollo de nuevos sensores y filtros ha conducido al avance y mejoramiento de instrumentos como radiómetros y espectrorradiómetros. De otro lado, y aunque el tema es bien diferente, conviene señalar que la visualización mediante imágenes de los cambios de una variable se utiliza en nuestros días en la tecnología de las imágenes satelitales (que son digitales). En ellas se utilizan colores para señalar las regiones en las cuales predomina un determinado rango de una variable física o climatológica, entre otras, el ozono total, la radiación UV, la radiación global, etc.
3. Fabry y Buisson midieron coeficientes de absorción espectrales del aire y lograron distinguirlos de los del ozono. Siguieron el método, al que se refieren, como principio de Bouguer

y que no es otro que el conocido actualmente como de Beer-Bouguer-Lambert [Liou, 2002]. Separaron claramente los fenómenos de la difusión molecular del aire cuyo fundamento es la teoría de Rayleigh, publicada en 1871 (Goody, 1964) y la extinción generada por la bruma y otros "cuerpos extraños en suspensión en el aire" (Mie, 1908), del fenómeno de la absorción selectiva y espectral por parte del aire (Goody, 1964). Hoy en día está muy bien desarrollada la teoría de la transferencia radiativa, cuya aplicación permite modelar diferentes tipos de atmósferas y adicionar en ellas nuevos factores de interacción, para hacer más precisos los modelos [Liou, 2002]. Se utilizan diferentes partes del espectro solar que interactúan con el ozono para hacer el seguimiento y vigilancia de la capa de ozono con el instrumental matemático de modelos multilineales [Chacón, 1998].

4. Para resolver las diferentes líneas espectrales, Fabry y Buisson usaron dos espectroscopios en su montaje experimental, lo que se constituye en el fundamento de los más sofisticados instrumentos que pronto se desarrollarían para medir el ozono total, como los espectrofotómetros de Dobson, desarrollados en la década de los 20 y 30 del siglo XX [Suárez, 2000] y de Brewer, desarrollados en la década de los 70 [Redondas et al., 1996]. Con la disponibilidad de estos espectrofotómetros ha sido posible implementar redes de estaciones de vigilancia de la capa de ozono alrededor del mundo, bajo la unidad y la universalidad de criterios liderados por la OMM.
5. Fabry y Buisson pudieron establecer los valores relativos entre la intensidad espectral UV extraterrestre y la UV a nivel de la superficie terrestre en su lugar de medición. Hoy en día, se utilizan métodos experimentales más sofisticados y se dispone de la tecnología aérea y satelital para tener los datos tanto en tiempo real como series de tiempo muy prolongadas y disponibles para todo el mundo [Chance et al, 1997].
6. Fabry y Buisson lograron determinar el espesor de la capa de ozono, sin poder disponer entonces del conocimiento del per-

fil vertical, el cual solo se conoció años después. En ello, sus valores concuerdan con el espesor de lo que se asocia con las Unidades Dobson (UD), (Liou, 2002). Desde los años 30 del siglo XX se pudo medir por diferentes métodos, los perfiles verticales del ozono, métodos que van desde los globos para ozonosondeos, correlaciones con radiosondas, perfiles tomados en aviones y mapeos de profundidad realizados con satélites [Chance et al, 1997]. Además, se han desarrollado otras técnicas que permiten realizar mediciones en perfil vertical, dentro de las cuales, la más destacable es la técnica Light Detection and Ranging, LIDAR, [Wild et al, 2003].

### **3.1. Espectrofotómetro Dobson**

Desde el nivel terrestre, el estudio continuo de la capa de ozono se hace generalmente a través del análisis de la radiación UV-B solar que llega a la superficie terrestre. Para el análisis de la radiación ultravioleta se han desarrollado esencialmente dos técnicas experimentales, que tienen como propósito separar dicha sección espectral del resto del espectro solar; por un lado está la técnica de los monocromadores, y por el otro, la de filtros especiales. La primera, da lugar a los espectrofotómetros, de los cuales los más famosos y utilizados son el Dobson y el Brewer; la segunda, dio origen a los radiómetros UV [OMM, 1994]. No es el propósito de esta revisión describir detalladamente la conformación de los instrumentos para la determinación del ozono total. Sin embargo, es importante resaltar algunas características particulares de los espectrofotómetros. Si bien los bloques constitutivos del espectrofotómetro Dobson son análogos a los del Brewer, los criterios conceptuales de su diseño son diferentes [Staehelin et al, 2003]. Los bloques constitutivos fundamentales del espectrofotómetro Dobson son (véase figura 2) : el sistema óptico de entrada que recibe la radiación solar global, consiste esencialmente en un montaje periscópico, mediante el cual, la radiación ingresa por una ventanilla hacia un espejo y de este, hacia un prisma de reflexión total (de ángulo recto), que la ubica en una abertura de ranura, para que el haz así generado ingrese al espectroscopio [Instrumentación 1, Consejería, 2009] [Komhyr, 1980]. El

sistema espectroscópico recibe el haz generado y le mejora la colimación mediante una lente de cuarzo, que lo hace prácticamente paralelo; luego el haz colimado llega a un prisma que se denomina, primer monocromador. Este ocasiona el fenómeno de dispersión de la radiación solar global descomponiéndola en sus componentes, entre ellos la radiación UV. Esta radiación UV, mediante un espejo se envía de nuevo a la lente y al prisma para causar una nueva dispersión, en este caso de la radiación UV. Ahora se está en la posibilidad de escoger la radiación UV con la que se va a trabajar, con la ayuda de tres ranuras ubicadas en el plano focal del instrumento [Komhyr, 1980]. La siguiente etapa es el subsistema diseñado para dos funciones: i-. la realización de pruebas y chequeos de funcionamiento del espectrofotómetro, y ii-. la selección de las radiaciones UV-B de trabajo, o de los pares de las mismas, para intercomparación, según la metodología diseñada por Dobson [Komhyr, 1980] [Dobson, 1957]. Longitudes de onda de las radiaciones UV-B típicas que se seleccionan en los espectrofotómetros Dobson, son:  $\lambda_1=305,5$  nm, que es fuertemente absorbida por el ozono, mientras que  $\lambda_2 = 325,4$  nm es muy poco absorbida por el ozono; otros valores de  $\lambda$  son, 311,4nm, 317,6nm, 329,1nm, 332,4nm, 339,8nm. Estas radiaciones específicas están en los rangos de las bandas de absorción Hartley-Huggins por parte del ozono. El subsistema de afinamiento y de purificación de la radiación UV-B, así como la de eliminación de radiación difundida en el interior del conjunto, es la parte final del sistema óptico. Este involucra una cuña óptica, formada por dos cristales, los cuales preferentemente se fabrican en cuarzo. El sistema espectroscópico entrega el pequeño haz de fotones al tubo fotomultiplicador para la correspondiente amplificación en la electrónica asociada a la recolección de la información. Características operativas:

- Dado que el diseño de este espectrofotómetro comenzó en los años 20 del siglo XX, está fuertemente influenciado en los diseños y materiales ópticos disponibles por aquella época. Este hecho genera varias dificultades originadas en el comportamiento térmico de los materiales, lo cual exige cuidados especiales en el diseño constructivo, en los materiales estructurales, en la operación y manipulación del equipo, además

de un sistema de control de temperatura y de autocorrección [Instrumentación 1, Consejería, 2009].

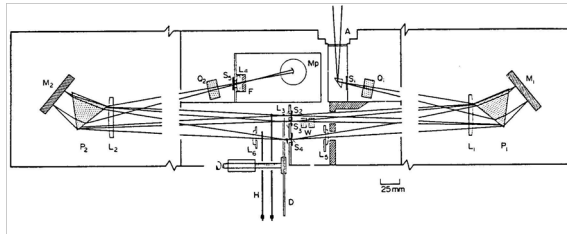


FIGURA 2. Diagrama esquemático del diseño de un espectrofotómetro Dobson [Tomado y adaptado de WMO/GAW No. 149, 2003].

- La cuña óptica difícilmente está exenta de irregularidades que generan efectos no lineales, los cuales implican correcciones en la calibración. Además, la cuña sufre cambios en el tiempo que, por supuesto, cambian la respuesta lineal del instrumento, generando incertidumbres que pueden estar en el rango del 0,5 % [OMM, 1990]. Por lo anterior, se recomienda verificar dos veces por mes la calibración de la cuña óptica.
- Debido a que el coeficiente de absorción del ozono depende de la temperatura, dicho coeficiente puede tener cambios de 1,2 %, lo que en los espectrofotómetros Dobson inducen una propagación de errores en la determinación del ozono total. Las rendijas del sistema óptico de estos espectrofotómetros introducen un error cercano al 2 %, debido a la falta de precisión de la función de transmisión de la misma [OMM, 1990].
- Similarmente, por las características de la radiación utilizada en su metodología, la presencia de otros gases absorbentes, como el dióxido de azufre pueden sesgar la medición del ozono total hasta en un 3 %, en los espectrofotómetros Dobson [OMM, 1990].
- Metodología de la medida: En el método perfeccionado por Dobson para determinar la cantidad total de ozono se parte

de las medidas relativas de las intensidades de la radiación UV solar en las longitudes de onda que son fuertemente absorbidas por el ozono, y que además, son especialmente sensibles a las variaciones de las concentraciones de ozono. Ello facilita la comparación con las radiaciones UV en las cuales la absorción del ozono es menor, de tal forma que, al tomar la razón entre ellas se eliminan interacciones con otras especies químicas [Komhyr, 1980, revisado por Evans, 2006].

El modelo teórico se fundamenta en la ley de Beer-Bouguer-Lambert, que se puede expresar en la siguiente forma [Liou, 2002]:

$$I(\lambda) = \left[ \frac{r_0}{r} \right]^2 I_0(\lambda) \exp[-\tau(\lambda)m(\theta_0)] \quad (1)$$

con  $r$  la distancia Tierra-Sol, el día de la medición y  $r_0$  la distancia media Tierra-Sol,  $I(\lambda)$ , la irradiancia solar espectral directa de longitud de onda que incide en la superficie terrestre después de atravesar la atmósfera,  $I_0(\lambda)$ , la irradiancia solar espectral extraterrestre con longitud de onda,  $\lambda$ ,  $\tau(\lambda)$ , es la profundidad óptica total que es la suma de varios efectos como son, los aerosoles (A), las moléculas que generan dispersión de Rayleigh (R), el ozono ( $O_3$ ) y el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ); se han desarrollado varios modelos matemáticos para la estimación de estos factores,

$$\tau(\lambda) = \tau_A(\lambda) + \tau_R(\lambda) + \tau_{O_3}(\lambda) + \tau_{NO_2}(\lambda) \quad (2)$$

$m(\theta_0)$ , es el factor de masa =  $\sec \theta_0$ , siendo  $\theta_0$ , es el ángulo cenital que involucra la latitud del lugar de medición, los ángulos de declinación solar y el horario. Para fines prácticos en la determinación experimental de los diferentes parámetros, la ecuación (1) se puede reescribir como,

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sum \tau_i(\lambda)m_i(\theta_0)] \quad (3)$$

Lo que implica que,

$$\log \left[ \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = -[\tau_A^*(\lambda) + \tau_R^*(\lambda) + \tau_{O_3}^*(\lambda) + \tau_{NO_2}^*(\lambda) \sin Z] \quad (4)$$

el asterisco llama la atención sobre la necesidad del factor multiplicativo de conversión logarítmico  $\log_{10}e$ . El ángulo cenital  $Z$  está referido para una altura aproximada de 20 km que corresponde a la máxima concentración del ozono. La concentración total de ozono en la columna vertical, con variable vertical  $z$ , se define como,

$$\Omega = \int_0^{\infty} \rho(z) dz \quad (5)$$

Una característica del método de Dobson consiste en seleccionar un par de radiaciones del rango UV con longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  tales que en las bandas de absorción Hartley-Huggins del ozono, satisfagan la condición de que una de ellas tenga mayor coeficiente de absorción que la otra, lo cual es relativamente fácil, debido a que en estos rangos la selectividad espectral del ozono es marcada; así, si los coeficientes de absorción se denotan por  $k(\lambda)$ , la condición se puede expresar como,  $k(\lambda_1) > k(\lambda_2)$ . Para determinar una expresión con parámetros obtenibles en el instrumento, se procede así:

$$\log \left[ \frac{I(\lambda_i)}{I_0(\lambda_i)} \right] = -[\tau_A^*(\lambda_i) + \tau_R^*(\lambda_i) + \tau_{O_3}^*(\lambda_i) + \tau_{NO_3}^*(\lambda_i) \sin Z], i = 1, 2 \quad (6)$$

luego de realizar la respectiva substracción, reordenando y teniendo en cuenta que  $k^*(\lambda_1) - k^*(\lambda_2) = \Delta k$ , y que,  $\tau_{A,R}^*(\lambda_1) - \tau_{A,R}^*(\lambda_2) = \Delta \tau_{A,R}$  se obtiene,

$$N = \log \left[ \frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} \right] - \log \left[ \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)} \right] = -\Omega \sec Z \Delta k - m \Delta \tau_A - m \Delta \tau_R \quad (7)$$

En su procedimiento estándar la OMM (1990) recomienda utilizar los pares de radiaciones con longitud de onda  $\lambda_1 = 305,5$  nm y  $\lambda_2 = 325,4$  nm de un lado, y de otro,  $\lambda_1 = 317,6$  nm y  $\lambda_2 = 339,8$  nm. Según Dobson (1957), estos dos específicos pares de longitudes de onda son los que definen al genuino espectrofotómetro Dobson. Al aplicarlos en la ecuación (7) e identificando cada par con el supraíndice (1) o (2), se llega a,

$$\Omega = [N^{(1)} - N^{(2)}] / (a \sec Z) - b \quad (8)$$



En la que los parámetros  $a$  y  $b$  se determinan a partir del conocimiento de los coeficientes de absorción del ozono y de la aplicación de la teoría de dispersión de Rayleigh [Murad y Tabocchini, 1976],

$$a = \Delta k^{(2)} - \Delta k^{(1)} \simeq 1,388(\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}), b \simeq 0,009p_s$$

Con  $p_s$  la presión superficial en atmósferas.

### 3.2. Espectrofotómetro Brewer

En lo referente a los espectrofotómetros Brewer, que vienen utilizándose en el Sistema Mundial de Observación del Ozono desde los años 80 del siglo XX [Staehelin et al, 2003] conviene resaltar las siguientes características:

- a. Los bloques constitutivos fundamentales son (véase figura 3): los sistemas ópticos de entrada, el espectrofotómetro propiamente dicho, y el fotomultiplicador [Redondas et al., 1996]. Generalmente, se construyen con la opción de dos sistemas ópticos, uno para ofrecer la posibilidad de medir la radiación UV global (con domo) y otro, tipo pirheliómetro, con seguidor de Sol para medir la radiación UV directa, además de posibilidades de ajuste de ángulos de visión, de selección de factores de atenuación (con filtros) y de planos de polarización de la radiación que incide perpendicularmente a las rejillas de entrada al espectrofotómetro [Instrumentación 2, Consejería, 2009]. Por su parte, el espectrofotómetro consta de un doble monocromador (algunos modelos comerciales solo tienen un solo monocromador) que involucra rejillas de difracción. El primer monocromador se encarga de dispersar (en el sentido de separar o resolver) la radiación UV en el plano focal en el que están ubicados seis colimadores para seleccionar las correspondientes señales espectrales con longitudes de onda que están en el rango que va desde los 302,2 nm hasta aproximadamente los 320,1 nm (i. e., del rango UV-B), con resolución menor de 0,6 nm. El segundo monocromador elimina la radiación UV que se haya difundido en el sistema. Otras radiaciones UV-B utilizadas en los espectrofotómetros Brewer



- La incertidumbre debida a la no linealidad en la respuesta del instrumento, generada en el sistema óptico de resolución, es cercana al 0,3 %, mientras que en otros instrumentos sobrepasa el 0,5 % [OMM, 1990].
- Las rendijas del sistema óptico de estos espectrofotómetros introducen un error cercano al 0,5 %, debido a la falta de precisión de la función de transmisión de la misma [OMM, 1990].
- Los coeficientes de absorción de las radiaciones UV-B que se asocian como referenciales al espectrofotómetro Brewer son menos dependientes de efectos térmicos [Reondas et al., 1996].
- Se han desarrollado técnicas aplicadas a los espectrofotómetros Brewer, para lograr mejorar la calidad de espectros tomados dentro de ciertos rangos de longitudes de onda, usando la técnica de espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS, según sigla en idioma inglés) [Kerr, 2002].
- Dado que la respuesta del espectrofotómetro Brewer es esencialmente lineal, su calibración es menos complicada que la de otros instrumentos. Conviene aclarar que con irradiaciones elevadas se pierde un poco la linealidad [OMM, 1990].
- Pueden ser utilizados como patrones primarios.

Salvo las radiaciones UV específicas, el principio de medida con el espectrofotómetro Brewer es esencialmente el mismo que el del Dobson [Kerr et al., 1980, 1984]. Con dicho instrumento se mide la intensidad de la radiación UV directa en cinco longitudes de onda como las mencionadas arriba. Con las cuatro más largas se calcula el ozono en columna total. Las radiaciones de estas longitudes presentan algunas interacciones físicas diferentes que las utilizadas con el espectrofotómetro Dobson, lo que permite realizar análisis complementarios [OMM, 1990].

Metodología de la medida: Dadas las características de las interacciones que las radiaciones UV arriba señaladas tienen con algunos componentes atmosféricos, la aplicación de la ley de Beer-Bouguer-Lambert, conduce a:

$$\log I(\lambda) = \log I_0(\lambda) - k_0(\lambda)\Omega\mu_a - k'_0(\lambda)\Omega'\mu'_a - S(\lambda)N - \beta(\lambda) \sec \theta_z \quad (9)$$

con,  $I(\lambda)$  e  $I_0(\lambda)$ , como se definieron arriba,  $k_0(\lambda)$ , el coeficiente de absorción espectral del ozono,  $\Omega$ , la cantidad de ozono en la atmósfera en condiciones estándar de presión y temperatura,  $\mu_a$ , es la masa relativa en función de la elevación solar y que se calcula según  $\sec(\theta_z)$ ; se han desarrollado varios modelos para mejorar el cálculo según la elevación solar.  $k'_0(\lambda)$  coeficiente de absorción del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en la longitud de onda;  $\Omega'$ , la cantidad de dióxido de azufre en la atmósfera ( a TPN);  $\mu'_a$ , es la masa óptica relativa de la trayectoria de la radiación solar a través de la columna de dióxido de azufre;  $S(\lambda)$ , es el coeficiente de dispersión molecular de Rayleigh en la longitud de onda.  $\tilde{N}$ , es el número de atmósferas moleculares a lo largo de la trayectoria de la radiación incidente.  $\beta(\lambda)$  es el coeficiente de dispersión de partículas (aerosoles) en la longitud de onda  $\lambda$ ;  $\theta_z$  es el ángulo cenital aparente del Sol. Para efectos de síntesis suele plantearse la ecuación general que involucra las cuatro longitudes de onda con las que se realiza el análisis de la capa de ozono de la siguiente manera [Fioletov et al., 2005]:

$$F + \Delta S \mu' = F_0 - \Delta \kappa \Omega \mu \quad (10)$$

Siendo  $F_0$ , el término de calibración de la radiación extraterrestre,  $\mu'$  y  $\mu$  los caminos seguidos por la radiación en el aire y en el ozono;  $F$ ,  $\Delta \kappa$ ,  $\Delta S$ , son los números asociados a las cuatro intensidades  $I_i$ , los correspondientes coeficientes de absorción del ozono y  $\Delta S$  los correspondientes coeficientes de dispersión de Rayleigh, respectivamente, con expresiones,

$$F = \sum_{i=1}^4 w_i \log I(\lambda_i); \Delta \kappa = \sum_{i=1}^4 w_i; \Delta S = \sum_{i=1}^4 w_i S(\lambda_i) \quad (11)$$

En el caso específico de las radiaciones UV con longitudes de onda (310.1, 313.5, 316.8, y 320 nm), los coeficientes peso  $w_i$ , correspon-

dientes (1.0, -0.5, -2.2, y 1.7) han sido escogidos para, i-, minimizar los efectos del SO<sub>2</sub>, ii-, corregir los pequeños corrimientos en las longitudes de onda durante las mediciones, y iii-, para suprimir las variaciones que cambian linealmente con la longitud de onda. Como señala Fioletov et al. (2005), los coeficientes  $\Delta\kappa$ , se determinan para cada instrumento individual mediante pruebas estándar ya establecidas, debido a que cada uno presenta ajustes de longitud de onda ligeramente diferentes. Una vez conocidos  $F_0$  y  $\Delta\kappa$ , es posible mediante la ecuación (10) determinar el ozono total.

### 3.3. Radiómetros UV

A diferencia de los espectrofotómetros como los mencionados anteriormente, que pueden realizar barridos espectrales muy selectivos por partes más o menos amplias del espectro electromagnético, identificando de manera discreta y precisa valores de frecuencia (o de longitud de onda, con resolución aproximada de 0.6 nm), se cuenta también con instrumentos técnicamente más sencillos, que pueden ofrecer información sobre unos pocos y determinados valores de frecuencia (o longitud de onda, con anchos de banda en el rango de 10 nm) o bien, de una parte del espectro con un ancho de banda relativamente amplio. Estos son los denominados radiómetros. El uso más importante que se da a los radiómetros UV es el de monitoreo por bandas espectrales. Entre los radiómetros UV que se han desarrollado, los tipos más tradicionales son el Berger-Robertson [Berger y Morys, 1992] y el Eppley TUV [OMM, 1990]. La particularidad más destacable del Robertson-Berger es su sistema de sensor (basado en fotocelda de compuesto fosforado y filtro), cuya respuesta característica muestra una amplia coincidencia con la curva espectral de acción efectiva de eritema, entre 285 y 325 nm. Este hecho ha estimulado que se utilice como un detector biométrico [Solar Light Co. Inc. 2006]. Una variante de este radiómetro es el que está constituido por filtros de banda estrecha (del orden de 5nm), pero que también conducen a una característica similar a la de acción efectiva de eritema. Ambos instrumentos son de respuesta rápida, relativamente económicos, robustos y con un diseño adecuado, pueden funcionar con gran autonomía [Morys

y Berger, 1993]. Sin embargo, los radiómetros de filtro muestran baja estabilidad para trabajar en largos periodos de tiempo. La NOAA los involucró en sus redes de estaciones en los años 70 del siglo XX. El radiómetro Eppley TUV es de rango amplio y puede monitorear la radiación UV-A en el rango de 325 a 380 nm. Utiliza como sensor una celda de selenio asociada a un filtro. En tiempos recientes se han desarrollado otros modelos más versátiles, por parte de diferentes fabricantes; entre ellos están los radiómetros que seleccionan en las regiones UV-A y/o UV-B i.e., desde 290 a 400 nm, con anchos de banda moderados (10 nm, aprox.). Con estos instrumentos es posible reconstruir el espectro en el rango mencionado, complementando las mediciones obtenidas, con modelos de transferencia radiativa [Salvador et al., 2007]. Estos radiómetros están en amplia difusión y ya existen varias redes de estaciones alrededor del mundo que los han involucrado de manera formal y generalizada [Bernhard, Booth y Ehramjian, 2004]. También se han fabricado instrumentos portátiles, que utilizando las anteriores metodologías y especificaciones se han focalizado en monitoreo de ozono, asociándoles un sistema electrónico que convierte la lectura de la radiación UV en valores de ozono total; debido a que también pueden suministrar la información fotométrica se les denomina "fotómetros solares" (Sun photometers). Además, se les ha adicionado sistemas de posicionamiento global (GPS), con facilidades de almacenamiento de datos y de procesamiento de la información. Dotados con la mejor tecnología de filtros, los datos de ozono total obtenidos difieren en menos de 2% comparados con los obtenidos por el espectrofotómetro Brewer. El ancho de banda total de sus filtros en la mitad de la altura de máxima intensidad es de 2,4 nm. Esta característica garantiza que al aplicar la ley de Beer-Bouguer-Lambert para obtener el ozono total, los resultados estén dentro de las incertidumbres aceptadas [Morys et al., 2001]. A finales de los años 60 del siglo XX, se demostró que filtros con anchos de banda entre 25 y 30 nm podían generar errores hasta de 30% al ser usados en la determinación del ozono total. La metodología para la determinación del ozono total está basada también en la ley de Beer-Bouguer-Lambert, con un procedimiento matemático análogo al de los espectrofotómetros anteriores:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha\mu\Omega - m\beta P/P_0} \quad (12)$$

con  $I_0(\lambda)$ , la intensidad espectral de la radiación extraterrestre,  $I(\lambda)$ , la intensidad en el mismo rango espectral que llega atenuada a la superficie terrestre; es el coeficiente de absorción del ozono para la radiación de longitud respectiva, (o explícitamente,  $\alpha(\lambda)$ ),  $\Omega$  es el ozono total,  $\mu$  es la razón entre las trayectorias real y vertical de la radiación a través de la capa de ozono,  $P$  es la presión de la atmósfera en milibar,  $P_0$  es la presión estándar,  $m$  es la masa relativa de aire definida como la razón entre las trayectorias real y vertical de la radiación a través de la atmósfera hasta llegar al detector; obsérvese que si  $m < 2$ ,  $m$  y  $\mu$  tienen valores muy parecidos. Adicionalmente, pueden tenerse en cuenta los procesos que involucran partes espectrales más o menos amplias del rango UV, como la dispersión de Rayleigh ( $\beta$ ), o la dispersión generada por los aerosoles o moléculas de agua [Morys et al., 2001]. Para incluir otras interacciones radiativas con otras especies químicas, deben tenerse en cuenta las longitudes de onda específicas con las cuales trabaja el radiómetro en cuestión. El procesamiento matemático subsecuente, es en esencia similar al que se emplea en los espectrofotómetros, pero debe tenerse especial cuidado en el análisis de los márgenes de error implicados en los anchos de banda implícitos (alrededor de 10 nm) en el diseño de los radiómetros.

*(En la siguiente entrega de esta revista se completará la revisión con las alternativas tecnológicas de ozonosondeo, LIDAR y detección satelital.)*

## Referencias

- [1] Ahmad, Z., Seftor, C., and Wellemeyer, C. (1987), A New Method for Monitoring Long Term Calibration of the SBUV and TOMS Instruments. Huges STX Corporation-NASA
- [2] Alonso, M., Finn, E. J. (1968), Fundamental University Physics, III, Quantum and Statistical Physics, N.Y., Addison-Wesley Series.

- [3] Allen D.J., Nogues S., Baker N.R. (1998). Ozone depletion and increased UV B radiation: is there a real threat to photosynthesis? *J. Exp. Biol.*, 49, 1775.
- [4] Berger, D., Morys, M. UV-Biometer - A Broad-band Instrument Complementing Ozone Measurements with Ground Based UV Exposure. Presented at the Quadrennial Ozone Symposium, Charlottesville, Virginia, USA, 4-13. June 1992.
- [5] Bernhard, G., Booth, C. R., Ehramjian, J. C. (2004). Real-time UV and column ozone from multi-channel UV radiometers deployed in the National Science Foundation's UV monitoring network. Biospherical Instruments Inc. San Diego.
- [6] Bhartia, P.K., Silberstein, D., Monosmith, B., Fleig, A .J. Standard profiles of ozone from ground to 60 km obtained by combining satellite and ground based measurements Atmospheric ozone. (1984). Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece; pp.243-247.
- [7] Brasseur, G., Simon, P. C. (1981). Stratospheric chemical and thermal response to long-term variability in solar UV irradiance *J. Geophys. Res.* 86: 7343-7362.
- [8] Carsten, L., Dameris, M., Müller, R. and Riesel, M. (2006). *Geophys. Res. Lett.*, 33, L15820
- [9] Chacón, C. A., (1998). Estimación de la Columna Total de Ozono en la Banda de Absorción de 9,6 mm para una Atmósfera Tropical. Tesis de Magister en Física Universidad Nacional de Colombia.
- [10] Chance, K.V., Burrows, J. P., Perner, D., Schneider, W. (1997). Satellite Measurements of Atmospheric Ozone Profiles, Including Tropospheric Ozone, from Ultraviolet/Visible Measurements in the Nadir Geometry: A Potential Method to Retrieve Tropospheric Ozone. *J. Quant. Spectrosc. Transfer.* Vol57, No.4, pp467-476.



- 
- [11] Clemens.. Pausz, Gerhard J. Herndl. (1999). Role of ultraviolet radiation on phytoplankton extracellular release and its subsequent utilization by marine bacterioplankton. *Aquat. Microb. Ecol.* Vol 18: 85-93.
- [12] Coheur, P.F., Barret, B., Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., and Clerbaux, C. (2005). Retrieval and characterization of ozone vertical profiles from a thermal infrared nadir sounder. *J. Geophys. Res.*, 110, D24303.
- [13] Dobson, G.M.B. Handbook for the Ozone Spectrophotometer. *Ann. Int. Geophys. Year*, 1957. Pergamon Press, Inc.
- [14] Fabry, C., Buisson, H. (1921). A Study of the Ultra-violet End of the Solar Spectrum. *Astrophysical Journal*. Vol. LIV,5,297-323.
- [15] Farman, J. Cap. 7-. Halocarbons, the ozone layer and the precautionary principle. From: *Late Lessons From early warnings: the precautionary principle 1896-2000*. (2003).
- [16] Fioletov, V. E., Kerr, J.B., McElroy, C.T., Wardle, D.I., Savastiouk, V., Grajnar, T.S, (2005). The Brewer Reference Triad. *Geophys. Res. Lett.*, 32,L20805
- [17] Fioletov, V.E. (2008). Ozone climatology, trends, and substances that control ozone. *Atmosphere-Ocean*, 46: 39-67.
- [18] Goody, R. M. (1964), *Atmospheric Radiation*, Oxford, The Clarendon Press.
- [19] Goody, R. M., Walker, J. C. G. (1975), *Las atmósferas*, Barcelona, Ediciones Omega.
- [20] Intergovernmental Panel on Climate Change/Technology and Economic Assessment Panel (IPCC/TEAP) special report on safeguarding the ozone layer and the global climate system. 2005.

- [21] Houët, M., Brogniez, C. (2004). Ozone column retrieval from solar UV irradiance measurements at ground level: Sensitivity tests and uncertainty estimation. *J. Geophys. Res.*, 109, D15302
- [22] Instrumentación 1. Consejería de Medio Ambiente Junta de Andalucía. (2009). Espectrofotómetro Dobson.
- [23] Instrumentación 2. Consejería de Medio Ambiente Junta de Andalucía. (2009). Espectrofotómetro Brewer Mk III.
- [24] Jensenius, J., (1989), Insolation Forecasting. Chapter 7, Solar Resources. Edited by R.L. Hulstrom.
- [25] Jin, J.J., Semeniuk, K., Manney, G.L., Jonsson, A.I., Beagley, S.R., McConnell, J.C., Dufour, G., Nassar, R., Boone, C.D., Walker, K.A., Bernath, P.F. and Rinsland, C.P. (2006). Severe Arctic ozone loss in the winter 2004/2005: observations from ACE-FTS. *Geophys. Res. Lett.*, 33,L15801.
- [26] Kerr, J. B. (2002). New Methodology for deriving total ozone and other atmospheric variables from Brewer spectrophotometer direct sun spectra. *J. Geophys. Res.*, 107(D23), 4731.
- [27] Komhyr, W. D. (1980). Operations Handbook - Ozone Observations with a Dobson Spectrophotometer. Prepared for the World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project. Revised September, 2006 by Robert Evans. NOAA/ESRL Global Monitoring Division.
- [28] Laa de, A.T.J., Aben, I., Roelofs, G.J. (2005). A model perspective on total tropospheric O<sub>3</sub> column variability and implications for satellite observations. *J. Geophys. Res.* vol. 110, d13303.
- [29] Lamsal, L. N., Weber, M., Tellmann, S., Burrows, J.P. (2004). Ozone column classified climatology of ozone and temperature profiles based on ozonesonde and satellite data. *J. Geophys. Res.*, 109, D20304.

- [30] Liou, K. N. (2002). *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Academic Press. Elsevier.
- [31] Los, A. and Gröbner, J. (2005). *An Assessment of the UV Broad Band Filter Radiometer Measurement Accuracy*. Kipp & Zonen and PMOD/WRC.
- [32] McConnell, J. C., Jin, J. J. (2008). *Stratospheric Ozone Chemistry*. *Atmosphere-Ocean* 46 (1) 2008, 69-92.
- [33] McPeters, R. D., Bhartia, P.K., Krueger, A.J., Herman, J.R., Schlesinger, B.M., Wellemeyer, C.G., Seftor, C.J., Jaross, G., Taylor, S.L., Swissler, T., Torres, O., Labow, G., Byerly, W., Cebula, R.P. (1996). *Nimbus-7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Data Products User's Guide*. NASA Reference Publication. Scientific and Technical Information Branch.
- [34] Mie, G. A. F.W. (1908) *Annalen der Physik*. 25, 3, 377-445.
- [35] Molina, M. J., and F. S. Rowland. (1974). *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone*, *Nature*, 249, 820-812.
- [36] Montzka, S. A., et al. (1996). *Decline in the Tropospheric Abundance of Halogen for Halocarbons: Implications for Stratospheric Ozone Depletion*. *Science*, 272, 1318-1322.
- [37] Morys, M., Mims III, F., Hagerup, S., Anderson, S. E., Baker, A., Kia, J., Walkup, T. (2001). *Design, calibration, and performance of MICROTOPS II handheld ozone monitor and Sun photometer*. *J. Geophys. R.* 106,(D13),14573-14582.
- [38] Murad, A.C., Tabocchini, H.L. (1976). *Variaciones del espesor de la ozonósfera sobre Buenos Aires y su relación con las condiciones meteorológicas de la trposfera y la estratosfera*. *Fuerza Aérea Argentina*. Servicio Meteorológico Nacional. Buenos Aires.
- [39] Müller, M.D., Kaifel, A.K., Weber, M., Tellmann, S., Burrows, J.P. and Loyola, D. (2003). *Ozone profile retrieval from Global*

- Ozone Monitoring Experiment (GOME) data using a neural network approach (Neural Network Ozone Retrieval System (NNORSY)). *J. Geophys. Res.*, 108(D16), 4497.
- [40] OMM. Organización Meteorológica Mundial. 1994. *Guía de Instrumentos y Métodos de Observación Meteorológicos*.
- [41] Pausz, C., Herndl, G. J. (1999). Role of Ultraviolet Radiation on Phytoplankton Extracellular Release and its Subsequent Utilization by Marine Bacterioplankton. *Aquat. Microb. Ecol.* 18: 85-93.
- [42] Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), (2008). *Protección del ozono estratosférico. Informe sobre los adelantos logrados 1987-2007. Sec. Ozono. N. U.*
- [43] PNUMA. (2006). *Manual del Protocolo de Montreal Relativo a Sustancias que Agotan la Capa de Ozono. Secretaría del Ozono Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.*
- [44] PNUMA. (2006), *Logros en la Protección del Ozono Estratosférico. Informe sobre los adelantos logrados entre 1987 y 2007, Secretaría del Ozono Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.*
- [45] Quel, E., Wolfram, E., Salvador, J., Otero, L., Pallotta1, J., DÉlia, R., Godin-Beckmann, S., Pazmiño, A., Nakane, H., Ono, M., Mizuno, A., Nagahama, T. (2007), *SOLAR Project: stratospheric ozone monitoring at Argentina subpolar region. (www.division-lidar.com.ar)*
- [46] Randel, W. J., Wu, F. (2006). *A stratospheric ozone profile data set for 1979-2005: variability, trends, and comparisons with column ozone data. Nat. Cent. Atm. Res. Boulder, Co.*
- [47] Redondas, A., Cuevas, E., Sancho J. M. (1996). *Investigación y Medida del Ozono Estratosférico y la Radiación Ultravioleta e el Laboratorio de Vigilancia Atmosférica de Izaña. Física de la Tierra No. 9, 29-66.*

- [48] Report of a Workshop Organized by National Institute of Standards and Technology; National Polar-orbiting Operational; Environmental Satellite System-Integrated; Program Office; National Oceanic and Space Administration; National Aeronautics and Space Administration, At the University of Maryland Inn and Conference Center, College Park, MD, November 12-14, (2002), *Satellite Instrument Calibration for Measuring Global Climate Change*, edited by, George Ohring, NOAA/NESDIS (Consultant), Camp Springs, MD; Bruce Wielicki, NASA; Langley Research Center, Hampton, VA; Roy Spencer, NASA Marshall Space Flight; Center, Huntsville, AL; Bill Emery, University of Colorado, Boulder, CO; Raju Datla, NIST, Gaithersburg, M.D.
- [49] Report to the Commission on Instruments and Methods of Observation OPAG on Surface Observation Technology (OPAG-Surface), (2007), Expert Team on Meteorological Radiation and Atmospheric Composition Measurements On Ultra-Violet Radiation Measurements.
- [50] Sagan, C. (2000), *Billions and Billions*. Obra póstuma. Título en Español: *Miles de Millones*, España, Biblioteca de Bolsillo.
- [51] Salvador, J., Wolfram, E., Pedroni, J., Rosales, A., Tocho, J., Quel, E. (2007), *Reconstrucción de espectros de irradiancia solar global UV a partir de mediciones con radiómetro de banda angosta*. *Anales AFA*. Vol 19, 267-270
- [52] Schreder, J., Gröbner, J., Los, A., Blumthaler, M. (2004). Intercomparison of monochromatic source facilities for the determination of the relative spectral response of erythemal broadband filter radiometers. *Optics Letters*, vol29, No. 13,1455.
- [53] Solar Light Co. Inc. (2006), *UV-Biometer Manual mod. 501*. Philadelphia, USA.
- [54] Solomon, S., Portmann, R. W., Sasaki, T., Hofmann, J., Thompson, D. W. J. (2005). Four decades of ozonesonde measurements over Antarctica. *J. Geophys. R.* 110, D21311

- [55] Solomon, S., (1999). Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history. *Reviews of Geophysics*, 37, 3 / (August 1999) pages 275-316
- [56] Staehelin, J., Kerr, J., Evans, R., Vanicek, K. Comparison of total ozone measurements of Dobson and Brewer spectrophotometers and recommended transfer functions. WMO/GAW. No. 149. (2003).
- [57] Stolarski, R. S., Frith, S. M., (2006). Search for evidence of trend slow-down in the long-term TOMS/SBUV total ozone data record: the importance of instrument drift uncertainty. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4057-4065.
- [58] Strong, K., Bailak, G., Bartons, D., Bassford, M.R., Blatherwick, R.D., Brown, S., Chartrand, D., Davies, J., James, R., Drummond, R., Fogal, P.F., Forsberg, E., Hall, R., Jofre, A., Kaminski, J., Kosters, J., Laurin, C., McConnell, J.C., McElroy, C.T., McLinden, C.A., Melo, S.M.L., Menzies, K., Midwinters, C., Murcray, F.J., Nowlan, C., Olson, R.J., Quine, B.M., Rochon, Y., Savastiouk, V., Solheim, B., Sommerfeldt, D., Ullberg, A., Werchohlad, S., Wu, H. and Wunch, D. MANTRA - A Balloon Mission to Study the Odd-Nitrogen Budget of the Stratosphere. (2005). *Atmosphere-Ocean* 43 (4) 283-299
- [59] Suárez, L. F. (2000). El Estudio de la Capa de Ozono en el Observatorio de Huancayo. *Revista de Trabajos de Investigación*. Lima, Perú. pp 15-22.
- [60] Thompson, A. M., Witte, J.C., McPeters, R. D., Oltmans, S.J., Schmidlin, F. J., Logan J.A., Fujiwara, M., Kirchoff, V.W.J.H., Posny, F., Coetzee, G.J.R., Hoegger, B., Kawakami, S., Ogawa, T., Johnson, B.J., Vömel, H., Labow, G. (2003). Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology. 1. Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements. *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 8238.
- [61] UPME-IDEAM. (2005). Atlas de Radiación Solar de Colombia.

- [62] Vaisala. (1996). Ozonesonde User´s Guide. Technical Description.
- [63] Wellemeyer, C.G., Taylor, S.L., Jaross, G., DeLand, M.T., Seftor, C.J., Labow, G., Swissler, T.J., and Cebula, R.P. (1996). Final Report on Nimbus-7 TOMS. Versio 7 Calibration. Contract NAS5-31755.
- [64] Wellemeyer, C.G., Bhartia, P.K., Taylor, S.L., Qin, W., Ahn, C. (2005). Version 8 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Algorithm. Science Systems and Applications Inc., 10210 Greenbelt Road, Lanham, Maryland, USA NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, USA.
- [65] Wild, O., Sudent, J. K., Prather, M. J., Isaksen, I. S.A., Aki-moto, H., Browell, E.V., Oltmans, S.J. (2003). Chemical transport model ozone simulations for spring 2001 over the western Pacific: Comparisons with TRACE-P lidar, ozonosondes, and Total Ozone Mapping Spectrometer columns. *J. Geophys. Res.* 108(D21),8826.
- [66] WMO-CEOS. (World Meteorological Organization) Report on Ozone. (2001). Citado por ref. 51. Confirmados por IPCC/TEAP Spetial Report on Safeguarding the ozone layer and the Global Climatic System: Issues related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons. (2004).
- [67] World Meteorological Organization/Global Atmospheric Watch, No.149. (2003). Comparison of total ozone measurements of Dobson and Brewer Spectrophotometers and recommended transfer functions.
- [68] Wolfram, E. A., Salvador, J., Pallotta, J., D´Elia, R., Pazmiño, A., Godin-Beeckmann, S., Quel, E. (2006). Monitoreo de perfiles de ozono estratosféricos. *Anales AFA*. Vol 18,321-326
- [69] Wolfram, E., Otero, L., Salvador, J., D´Elia, R., Pallotta1, J., Dworniczak, J.C., Vilar, O., Porteneuve, J., Godin-Beeckmann, S., Nakane, H., Quel, E. (2005). Sistemas lidar en la campaña SOLAR. *Anales AFA*. Vol 17,353-357.

- [70] Yavorsky B.M., Detlaf A.A. (1972), Manual de Física. Editorial MIR. Moscú.
- [71] Ziemke, J.R., and Chandra, S. (2003). La Niña y el Niño- Induced variabilities of ozone in the tropical lower atmosphere during 1970-2001. *Geos. Res. Lett.*, 30(3), 1142.
- [72] NASA, (Junio 2009).  
(<http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozone.html>)
- [73] Biospherical, (Junio 2009).  
(<http://www.biospherical.com/nsf/sites.asp>)