

03095



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

SEDE: INSTITUTO DE GEOFISICA

**EVIDENCIAS DE OCLUSION DEL HOYO
DE OZONO ANTARTICO**

TESIS QUE PRESENTA:

MANUEL ALVAREZ MADRIGAL

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN FISICA ESPACIAL

MEXICO, D. F.

2005

m343322



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicado para:

*Silvia, Estela, Angélica, Minerva
y
Guillermina.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron en la realización de este trabajo.

*En especial a las siguientes personas: **Dr. Jorge Pérez Peraza** (asesor), **Dr. José F. Valdés Galicia** y **Dr. Humberto Bravo Álvarez** por su motivación, flexibilidad y gran apoyo que me brindaron en todo momento como miembros del comité tutorial, así como por sus útiles comentarios y asesorías a lo largo del proyecto de doctorado.*

*Al **Dr. Carlos Gay García** y al **Dr. Amando Leyva Contreras**, por sus útiles comentarios y agudas observaciones como parte del comité de exámenes predoctorales y ahora como jurados. Al **Dr. Héctor Pérez de Tejada** por el interés y sagacidad al revisar el trabajo. Al **Dr. Sergey A. Pulinets** por su confianza.*

*A la **Dra. Blanca Mendoza Ortega** por sus valiosos comentarios como revisora del trabajo predoctoral y por su interés en ver la culminación de este trabajo, ahora como Coordinadora del Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra.*

*Al **Dr. Stillian Kavlakov** por sus invaluable observaciones y comentarios a este trabajo que detonaron una nueva visión del problema.*

*Agradezco también la información que coloca el **NOAA-Climate Prediction Center** respecto del Hoyo de Ozono, pues de esta manera potencian la investigación en el mundo, sobre todo respecto de fenómenos que a todos nos incumben y afectan.*

*A **CONACyT** por el soporte económico brindado. Agradezco también al **Instituto de Geofísica UNAM** y al personal del **Posgrado en Ciencias de la Tierra** por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.*

*Agradezco a **mi familia**, por su apoyo, sin el cual este trabajo no hubiera sido posible.*

RESUMEN

Titulo de la tesis:

Evidencias de oclusión del hoyo de ozono antártico.

El agotamiento masivo de ozono en la estratosfera de la región antártica, también conocido como el hoyo de ozono, tiene dos parámetros básicos: la profundidad y el área. Aquí se analiza el área y se presentan evidencias de que ha empezado el proceso de oclusión del hoyo de ozono antártico. Esto se detectó con base en el análisis de los promedios mensuales, para los meses de Septiembre, Octubre y Noviembre, durante el periodo de 1982-2003.

De acuerdo con un análisis de subperiodos mensuales de la serie de tiempo total, se encontraron diferentes patrones de comportamiento en las tendencias de las áreas del hoyo para los meses que se analizaron. Mientras que Octubre y Noviembre presentan conductas similares que indican que el hoyo ha iniciado su oclusión desde algún año entre 1995-2000 con al menos el 82% de confianza, Septiembre muestra un comportamiento distinto, pues se aprecia una variación de tipo cíclico en las tendencias, que sigue aproximadamente a las variaciones de los índices de actividad geomagnética A_p y del Flujo Solar de 10.7 cm. Además de que su tendencia a la oclusión tiene a lo más un 56% de confianza.

Tanto el inicio del proceso de oclusión, como el comportamiento de tipo cíclico en las tendencias mensuales del área del hoyo de ozono durante Septiembre, son una buena prueba para los modelos de atmósfera que explican actualmente la abundancia observada de ozono, ya que si reproducen estos comportamientos mostrarían que ajustan bien a las observaciones.

ÍNDICE

Capítulo 1

Introducción 1

- I.1 Antecedentes sobre el agotamiento del ozono antártico 2
- 1.2 Importancia de la detección del inicio del proceso de recuperación del hoyo de ozono antártico 12
 - 1.2.1 Medidas adoptadas para la protección del ozono estratosférico 13

Capítulo 2

Procesos principales de creación y destrucción del ozono estratosférico 16

- 2.1 Introducción 17
- 2.2 Principales mecanismos de generación y destrucción del ozono estratosférico 18
- 2.3 Contaminación de la alta atmósfera 21
 - 2.3.1 Contaminación en la estratosfera 22
 - 2.3.2 El efecto de los contaminantes en el ozono estratosférico 22
 - 2.3.2.1 Principales gases halogenados que destruyen el ozono en la atmósfera 25
 - 2.3.2.2 Contaminantes en la estratosfera a causa de los vehículos estratosféricos y espaciales 36
- 2.4 Principales procesos destructivos del ozono en la región antártica 38

Capítulo 3

Evidencias de oclusión del hoyo de ozono en la región antártica 43

- 3.1 Introducción 44
- 3.2 Evolución del área del hoyo de ozono antártico 46
- 3.3 Sensibilidad de las evidencias de oclusión a la anomalía en el valor del AHOA 2002 61
- 3.4 Conclusiones 63

Apéndice A

Principales riesgos sobre la biosfera a causa de la reducción en la densidad del ozono estratosférico 64

- A1 Introducción 65**
- A2 Riesgos para la salud humana por exposición a la RUV 68**
 - A2.1 Niveles de exposición 70**
 - A2.2 Factores variables en la exposición 70**
 - A2.3 Medidas de protección 71**
 - A2.3.1 Uso de ropa adecuada 71**
 - A2.3.2 Uso de sombreros 71**
 - A2.3.3 Uso de bloqueadores solares 72**
 - A2.3.4 Uso de protección ocular 72**
 - A2.3.5 Protección ocupacional 72**
 - A2.4 Conclusiones 73**
- A3 Efectos del agotamiento de la capa de ozono estratosférico sobre el fitoplancton antártico 74**
- A4 Consecuencias económicas de la destrucción del ozono estratosférico 76**
 - A4.1 Impacto macroeconómico 78**
 - A4.2 Estructura e interés de las industrias afectadas 79**
 - A4.3 Disponibilidad y costo de los productos sustitutos 80**
 - A4.4 Negociaciones e intereses económicos internacionales 81**
 - A4.5 Conclusiones 82**

Apéndice B

Estimación de las tendencias del AHOA 83

- B1 Estimación de la tendencia del AHOA 84**
- B2 Estimación de los errores estándar para las tendencias del AHOA 86**
- B3 Nivel de confianza de las tendencias negativas del AHOA 90**

Lista de Abreviaturas 93

Referencias 95

CAPÍTULO 1.

Introducción

Contenido:

- 1.1 Antecedentes sobre el agotamiento del ozono antártico. 2**
- 1.2 Importancia de la detección del inicio del proceso de recuperación del hoyo de ozono antártico. 12**
 - 1.2.1 Medidas adoptadas para la protección del ozono estratosférico. 13**

1.1 Antecedentes sobre el agotamiento del ozono antártico.

El agotamiento del ozono en la región antártica es un fenómeno que ha provocado gran interés en la comunidad científica por su complejidad y por la importancia de las implicaciones que tiene para el ser humano y para la biosfera en general [Apéndice A], particularmente el área donde la abundancia de ozono es menor a las 220 unidades Dobson (DU) y es conocida como “el hoyo de ozono”. Una medida de 220 DU equivale a una capa de ozono puro con un espesor de 0.22 cm sobre la superficie terrestre.

El ozono (O_3) puede reaccionar rápidamente con muchos compuestos químicos, por lo que tiene diversos usos de tipo industrial. Se usa principalmente para blanquear textiles y en los sistemas de purificación de aire y agua. Para producirlo de manera masiva para éstos propósitos generalmente se utiliza un proceso de descarga eléctrica sobre el aire.

El ozono también se produce de manera natural, principalmente en la estratosfera terrestre [p.e. WMO, 2003, Capítulo 2], las reacciones fotoquímicas que lo forman tienen lugar aprovechando la luz ultravioleta proveniente del Sol, la que disocia al oxígeno atmosférico que se encuentra en forma de molécula (O_2), en dos átomos de oxígeno (O) que reaccionan rápidamente con el oxígeno molecular del entorno formando moléculas de ozono (O_3). Estas reacciones ocurren de manera continua en presencia de la luz ultravioleta solar, por tanto, la mayor parte de la producción de ozono ocurre en la atmósfera tropical, que recibe mayor iluminación solar. Sin embargo, la cantidad total de ozono en la atmósfera se balancea por los procesos de destrucción de ozono, que también tienen lugar de manera natural [Capítulo 2].

En la atmósfera la mayor parte del ozono (90% aproximadamente) se localiza en la estratosfera, cuyo límite inferior se ubica entre 10-16 km por encima de la superficie terrestre (la estratosfera inicia a unos 10 km en las regiones polares y a unos 16 km en los trópicos) y se extiende hasta 50 km de altura aproximadamente (Fig. 1.1). El 10% del ozono restante se encuentra en la troposfera, la capa de la atmósfera que se encuentra entre la estratosfera y la superficie terrestre.

La abundancia de moléculas de ozono en la atmósfera es relativamente baja. En la estratosfera, cerca del máximo de la ozonósfera, existen aproximadamente unas 12,000 moléculas de ozono por cada 1000 millones de moléculas de aire, es decir, entre 10^{12} - 10^{13} moléculas de ozono/cm³ aproximadamente (Fig. 1.1). La mayor parte de las moléculas de aire están compuestas por oxígeno (O₂) o nitrógeno (N₂). En la troposfera, cerca de la superficie terrestre, el ozono es menos abundante y está en un rango de 20 a 100 moléculas de ozono por cada 1000 millones de moléculas de aire. La concentración de ozono tiende a aumentar cerca de la superficie, principalmente como resultado del ozono que se forma a consecuencia de la actividad humana [p.e WMO, 2003].

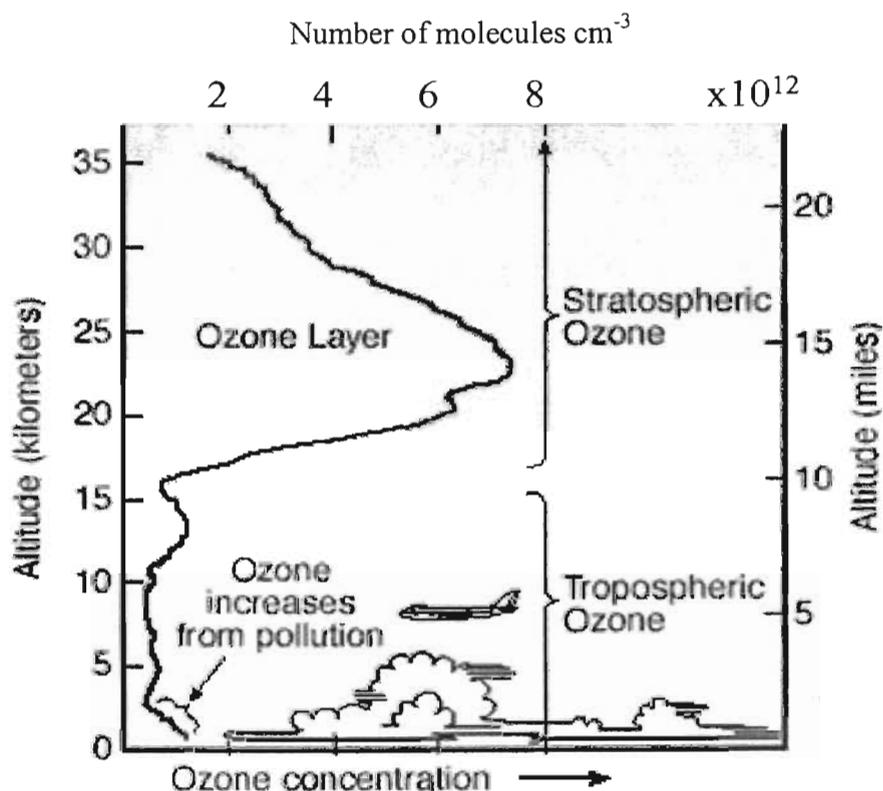
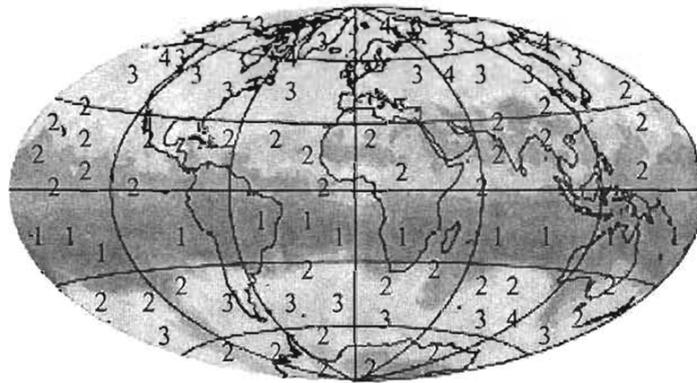


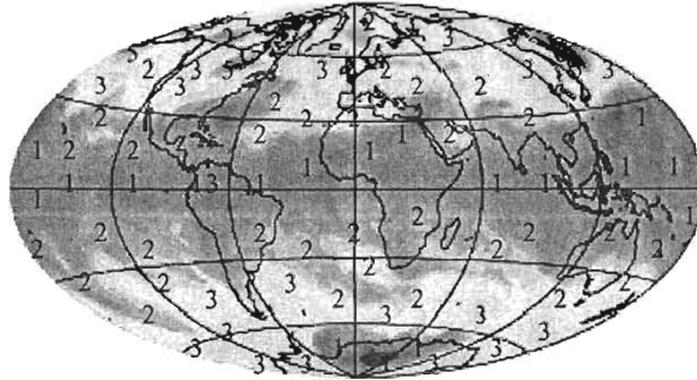
Fig. 1.1 Una distribución vertical típica del ozono en la atmósfera terrestre. La mayor parte del ozono reside en la estratosfera. United Nations Environment Program/World Meteorological Organization (UNEP/WMO) assessment report 47 [WMO, 2003].

La cantidad total de ozono sobre la superficie de la Tierra varía fuertemente con la latitud geográfica, registrándose los valores máximos en latitudes medias y altas (Fig. 1.2). Esto se debe a los patrones de viento que mueven el aire tropical, rico en ozono, en dirección a los polos. Los valores más bajos de ozono se registran en la zona polar Sur (Fig. 1.3), durante los meses de invierno-primavera (Septiembre, Octubre, Noviembre), a causa de la destrucción química del ozono por medio de los gases compuestos con cloro y bromo, que

Mapas satelitales de la distribución global de ozono



22 June 1999



22 December 1999

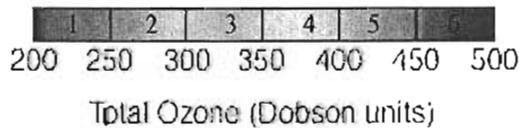


Fig. 1.2. Ejemplo de la distribución global no homogénea del ozono durante dos días específicos, Junio y Diciembre 22, 1999. Mediciones de la cantidad total del ozono sobre una columna vertical de acuerdo con el Reporte 47, UNEP/WMO [WMO, 2003].

forman el llamado hoyo de ozono durante esos meses del año [Capítulo 2,3]. Tomando en cuenta un promedio de todas las estaciones del año, los valores más bajos se registran en los trópicos (además de los mínimos registrados en la región antártica en invierno-primavera), lo que se debe en parte a que la estratosfera es más delgada a estas latitudes. Los valores típicos se reportan en (DU) y comúnmente varían en el rango de 200 a 500 DU en cualquier región del globo.

El ozono que se encuentra en la estratosfera se considera “bueno” para los humanos y otras formas de vida porque absorbe la radiación UVB proveniente del Sol [Apéndice A].

Además, la absorción de la radiación UVB es una fuente de calor en la estratosfera, que ayuda a mantener el equilibrio dinámico de la estructura atmosférica. El ozono que se encuentra en la troposfera se considera “malo” dada su alta reactividad que le lleva a destruir o alterar muchas de las moléculas con las que tiene contacto, por lo que generalmente los niveles altos de ozono son peligrosos para los sistemas vivientes.

Una exposición excesiva al ozono disminuye el crecimiento de los bosques y los cultivos, en humanos reduce la capacidad pulmonar, causa dolor en el pecho, irrita las mucosas y empeora las condiciones pre-existentes de problemas de salud relacionados con los pulmones y el corazón, además esto incrementa el calentamiento de la superficie terrestre [p.e. WMO, 2003]. Los efectos negativos del ozono troposférico contrastan drásticamente con los efectos positivos del ozono estratosférico [Apéndice A].

A mediados de 1970 se descubrió que algunos productos químicos de origen antropogénico podían destruir eficientemente el ozono al llegar a la estratosfera terrestre, destruyendo la ozonósfera de manera significativa [Capítulo 2] y en 1980 se observó por primera vez una severa disminución de la columna total de ozono sobre la región antártica, fenómeno conocido ahora como el hoyo de ozono (Fig. 1.3).

Los productos químicos que destruyen el ozono están presentes en toda la estratosfera, con abundancias semejantes en ambos Hemisferios, pues no hay procesos naturales que los remuevan, no se descomponen fácilmente bajo las condiciones de la troposfera, y los vientos los transportan de la troposfera a la estratosfera en un tiempo promedio de 3 años [WMO, 2003]. Por ejemplo, la diferencia inter-hemisférica observada para la abundancia de CFCs sólo dura un año, pues la abundancia en Hemisferio Norte siempre es mayor y refleja que en el Norte están las fuentes predominantes de CFCs [Seinfeld y Pandis 1998].

El hoyo de ozono antártico

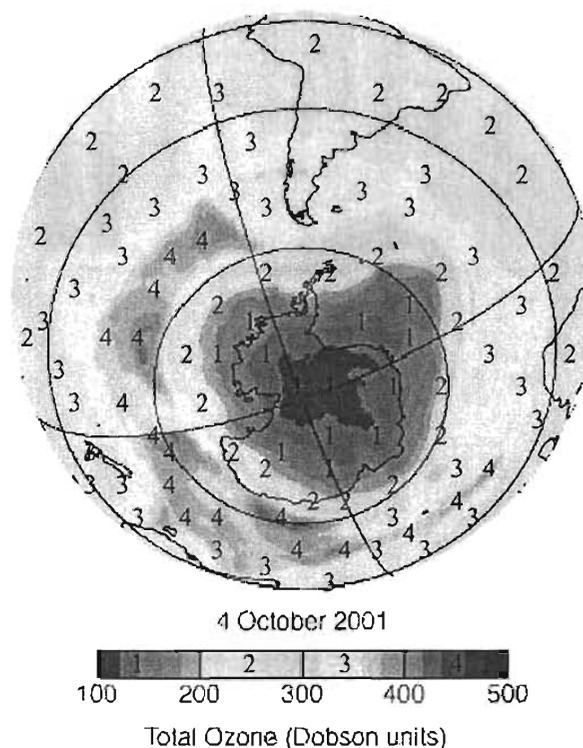


Fig.1.3. En esta figura se muestran las mediciones de satélite para la cantidad total de ozono sobre una columna vertical sobre el continente Antártico, el 4 de Octubre del 2001. La región más oscura corresponde al hoyo de ozono. Reporte 47, UNEP/WMO [WMO, 2003].

Sin embargo, el fenómeno del hoyo de ozono apareció primero en la región antártica.

Esto se debe a que sólo en Antártida, durante los meses de invierno-primavera (Agosto, Septiembre, Octubre, Noviembre) se presentan de manera simultánea las siguientes condiciones atmosféricas que incrementan la efectividad de los gases que destruyen el ozono:

- Abundantes gases que destruyen el ozono.
- Temperaturas suficientemente bajas como para que se formen las Nubes Estratosféricas Polares (NEP).
- Aislamiento del aire de la estratosfera Antártica con respecto del aire estratosférico de otras regiones.
- Luz solar

Respecto al primer factor: En la región antártica existe una gran cantidad de gases que destruyen el ozono en la estratosfera, pero como son muy diversos se ha desarrollado un

índice para estimar el potencial ozono-destructor de todos ellos juntos, homologando su potencial destructivo del ozono con el que tiene el cloro. Este índice se llama: Cantidad Efectiva Equivalente de Cloro Estratosférico (mejor conocido como EESC por las siglas en inglés de Effective Equivalent Stratospheric Chlorine [p.e. WMO, 2003]). Este índice se ha diseñado para estimar aproximadamente cuándo se espera una recuperación del ozono a niveles anteriores a 1980. Se toma como referencia el año de 1980 porque se considera que las observaciones para invierno-primavera de este año en el continente Antártico, confirmaron por primera vez un inusual bajo contenido total de ozono (Fig. 3.2). De acuerdo con las estimaciones actuales para la evolución del índice EESC, se esperaría que la recuperación completa del ozono (a los niveles anteriores a 1980) en la Antártida se alcance alrededor del año 2040 (Fig. 1.4), bajo la suposición que se respeten los acuerdos firmados para la protección global del medio ambiente (sección 1.2.1), mientras esto ocurre, se prevé que habrá suficientes contaminantes como para que la destrucción masiva de ozono siga presente en esta región.

En cuanto al segundo factor: Las bajas temperaturas que se presentan durante el invierno y parte de la primavera Sur favorecen la destrucción en ésta zona, pues en la estratosfera de la región antártica durante el invierno se encuentran temperaturas más bajas que en la región ártica (Fig. 1.5) y estas permanecen por debajo de lo mínimo requerido para la formación de las NEP casi durante todo el invierno, por lo que se forman un mayor número de NEP durante el invierno del Hemisferio Sur, a diferencia de la región ártica donde sólo en parte del invierno se logran estas condiciones. Las (NEP) actúan en un proceso llamado de desnitrificación de la estratosfera, donde compuestos poco reactivos de cloro (acumulados), se convierten en formas más reactivas, además, con menos ácidos nítricos, los compuestos gaseosos de cloro se mantienen activos por más tiempo aumentando su potencial para destruir el ozono [véase Capítulo 2]. También la distribución de tierra, océano y montañas contribuye a ésta asimetría entre Hemisferios.

Aunado a lo anterior se encuentra el aislamiento del aire estratosférico, el tercer factor. En la estratosfera de las regiones polares el aire se mantiene relativamente aislado de las demás regiones durante el invierno, a causa de los fuertes vientos que rodean los polos (Vórtices polares), impidiendo de manera sustancial el intercambio de aire entre las regiones polares y las latitudes medias.

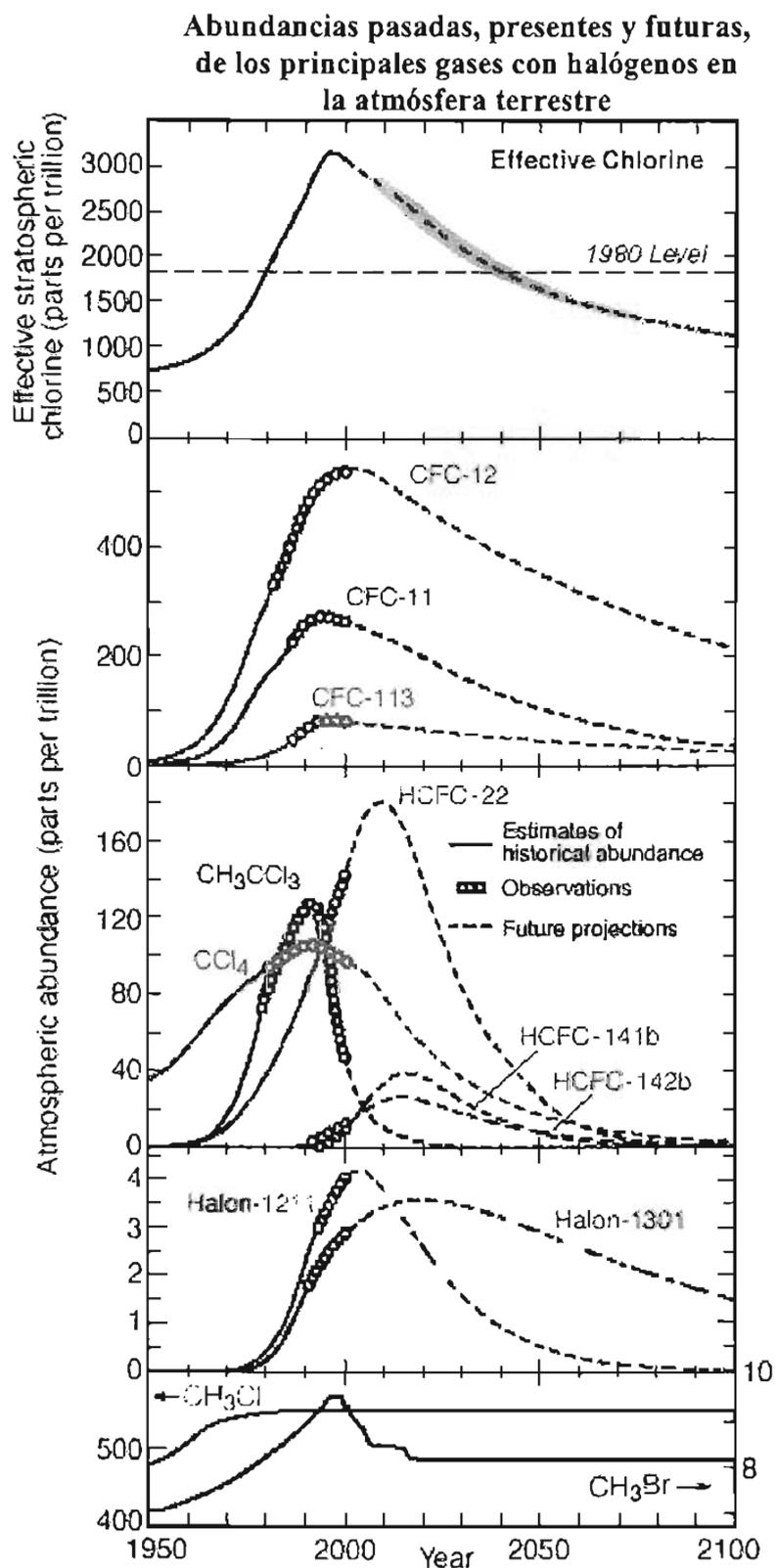


Fig. 1.4. Abundancias de los gases con elementos halógenos en la atmósfera terrestre. En el panel superior se muestran las abundancias estimadas de la cantidad total de contaminantes en la estratosfera que erosionan el ozono, mediante el índice EESC. En los paneles inferiores se ilustran las abundancias de componentes específicos importantes en el proceso de destrucción masiva del ozono [WMO, 2003].

Este aislamiento es más efectivo para destruir el ozono en la región Antártica, pues se conjunta con la presencia de las NEP, y hacen que el ozono (local) destruido por la luz solar (el cuarto factor) no pueda sustituirse con el ozono generado en otras latitudes, hasta que el patrón de vientos que forma el vórtice polar se rompa, una vez que la región se caliente lo suficiente al final del año (Fig. 1.6).

Además de estos factores, también existen fenómenos naturales que erosionan el ozono y hay que tomarlos en cuenta para obtener una visión completa del fenómeno. Por ejemplo, las erupciones volcánicas de gran magnitud que inyectan grandes cantidades de polvo y gas directamente a la estratosfera local (sobre el volcán que erupciona) y que después se esparcen por toda la estratosfera, provocando una reducción en la transmisión de la luz del Sol a nivel global y disminuyendo la producción de ozono.

Dentro de las sustancias que lanzan los volcanes en una erupción, se encuentran compuestos de azufre y de ácido clorhídrico (HCl), que tienen como consecuencia un aumento en la cantidad de cloro en sus formas más reactivas, como el monóxido de cloro (ClO) que a su vez incrementa la destrucción del ozono [Capítulo 2]. Estas sustancias y partículas emitidas en las grandes erupciones (Fig. 1.7) como las de El Chichón (Chiapas, México, 1982) y Monte Pinatubo (Isla Luzón, Filipinas, 1991) se remueven en unos pocos años [WMO, 2003].

Otro ejemplo es la variación de la radiación solar, que oscila de acuerdo con el bien conocido ciclo de 11 años de actividad del Sol. Las observaciones muestran variaciones en la cantidad total de ozono que van del 1% al 2% entre el máximo y el mínimo de actividad solar. Sin embargo el impacto neto sobre el ozono aún está bajo estudio, aunque muchos de los trabajos científicos apuntan a una posible relación de largo plazo entre la actividad solar y la abundancia de ozono [WMO, 2003].

El hoyo de ozono se manifiesta de manera tan extendida (en un área superior a los 25 millones de km^2 en los últimos años) que interactúa con los diversos fenómenos geofísicos que ocurren en el área, incluso con fenómenos de origen extraterrestre, como la radiación cósmica [Jackman et al. 1996].

Sin embargo, las interrelaciones se vuelven complejas, y aunque las principales causas del fenómeno estén bien identificadas, la evolución del hoyo no se ha entendido del todo.

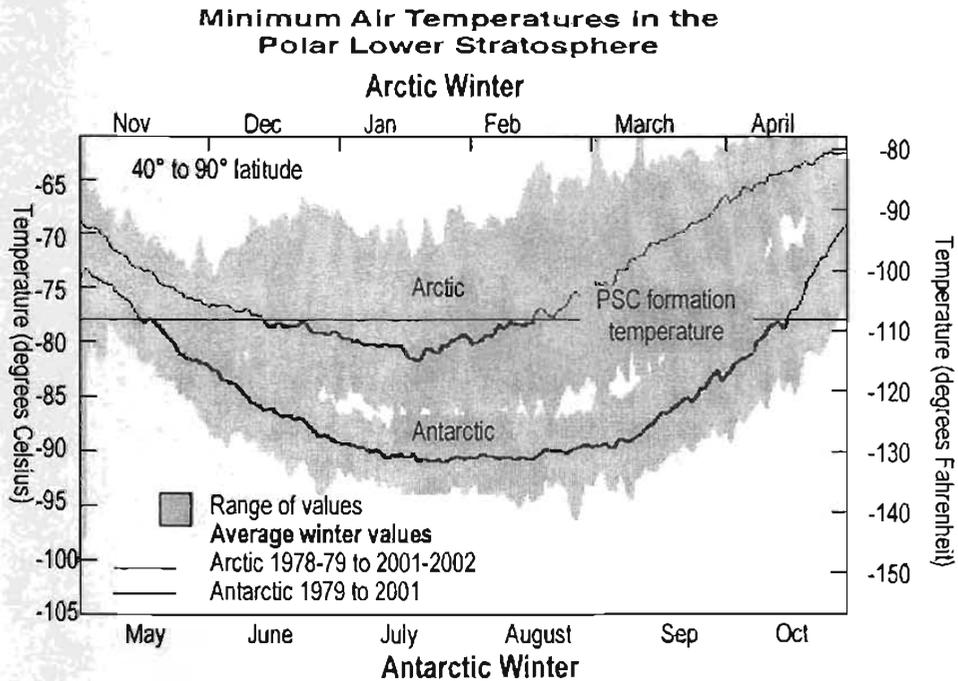


Fig. 1.5. Temperaturas mínimas del aire en la estratosfera baja para las regiones polares [WMO, 2003].

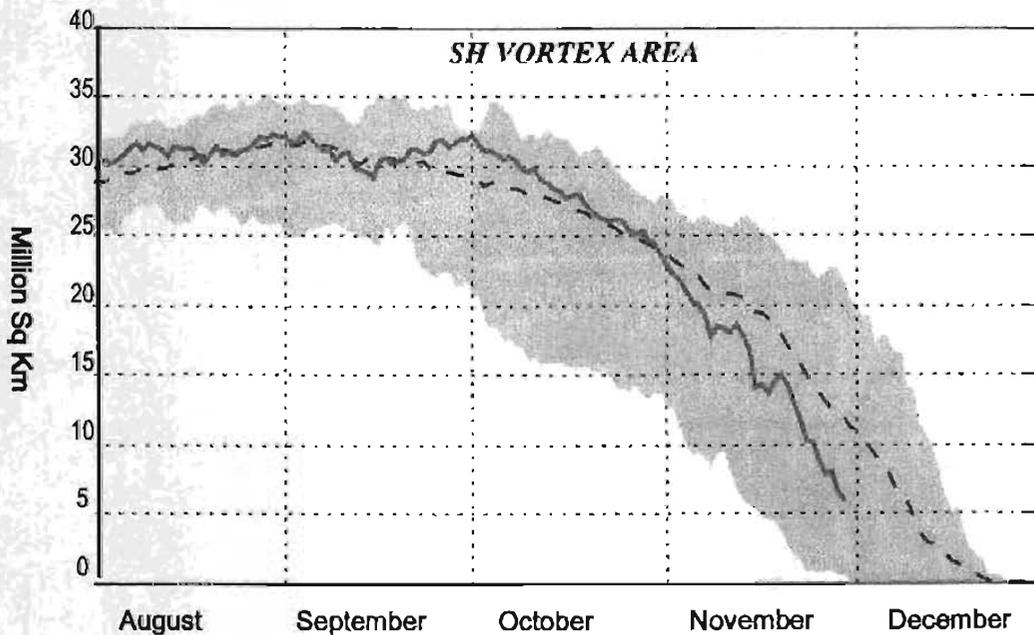


Fig. 1.6. Área que comprende el vórtice polar del Hemisferio Sur de acuerdo a la época del año. La curva continua corresponde a los valores para 2003, la curva punteada corresponde a los valores promedio (1993-2002) y la zona sombreada al rango de variación en el mismo periodo [NOAA-Winter Summary 2003].

Pese a las medidas de protección masiva del ambiente (por la restricción global de algunos contaminantes especialmente perjudiciales) las predicciones de cuándo ha de cerrarse discrepan hasta en el rango de décadas. Algunos investigadores sitúan la oclusión completa del hoyo aproximadamente en el 2045 y otros más allá del 2060 [p.e. Austin et al. 2001]. Las diferencias y errores en la modelación (respecto de las observaciones) pueden tener implicaciones importantes, principalmente cuándo el hoyo es de dimensiones pequeñas, aunque la física subyacente de los modelos sea la correcta [WMO, 2003]. Por ello es especialmente importante establecer el inicio la tendencia al cierre del hoyo pues será una excelente prueba para los modelos existentes ya que deberán reflejar esta tendencia al cierre en sus predicciones.

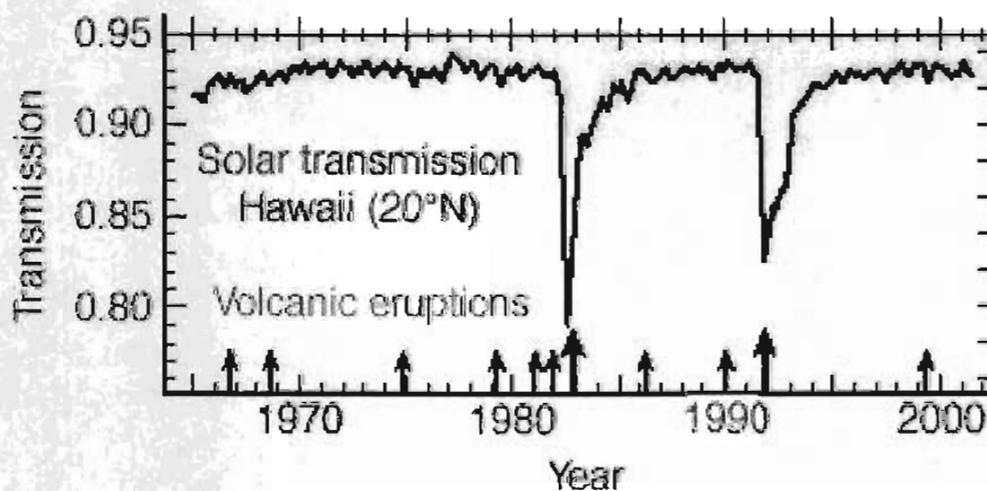


Fig. 1.7. Efecto sobre la transmisión de la luz solar como consecuencia del material volcánico inyectado a la atmósfera. Las flechas indican la fecha de los diferentes eventos volcánicos ocurridos en el periodo, así como la intensidad de cada uno de ellos [WMO, 2003].

1.2 Importancia de la detección del inicio del proceso de recuperación del hoyo de ozono.

Actualmente la comunidad científica evalúa cuidadosamente las mediciones sobre la cantidad total y la distribución global de ozono, así como la extensión (área) y profundidad (nivel de agotamiento del ozono) del hoyo Antártico, pues son factores importantes para medir la recuperación de la ozonósfera y sirven para medir la efectividad de las medidas globales de protección que se han adoptado como un esfuerzo internacional. Sin embargo las variaciones interanuales de origen natural limitan la rapidez con que se puede detectar esta recuperación [WMO, 2003].

Este trabajo está hecho con la finalidad de contribuir al entendimiento de la evolución de largo plazo del hoyo de ozono Antártico, proporcionando evidencias que nos llevan a concluir que se ha logrado la detección del inicio del proceso de oclusión del hoyo de ozono antártico, pese a la variabilidad interanual. Para lograrlo se tuvo que analizar por segmentos las series de tiempo de los promedios mensuales del área del hoyo de ozono.

Es común que se utilice el área máxima del hoyo como parámetro para estudiar su evolución, sin embargo, el parámetro anual no muestra un patrón definido y los datos diarios del área del hoyo dificultan la percepción de un patrón de largo plazo, así que en este trabajo utilizamos un análisis con base en el área promedio mensual para los meses de Septiembre, Octubre y Noviembre, durante el periodo 1982-2003 utilizando un análisis de subgrupos de la serie total con la finalidad de disminuir la influencia de las variaciones interanuales. Como resultado se logró detectar señales de la inversión en la tendencia de crecimiento del hoyo, durante el periodo 1995-2003, para los meses de Octubre y Noviembre [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza, 2005]. Mientras que para los meses de Septiembre se encontró que las tendencias parciales de los subconjuntos muestran un comportamiento cíclico en la escala de tiempo en que varían la actividad geomagnética

(índice A_p) y el de Flujo Solar de 10.7 cm. Esta coincidencia proporciona un orden de magnitud para el tiempo característico de la variación encontrada y motiva a efectuar futuras investigaciones que permitan comprender los posibles fenómenos relacionados [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza, 2005].

1.2.1 Medidas globales para la protección del ozono estratosférico.

La cantidad global de ozono, su distribución y la magnitud del hoyo de ozono antártico, son de gran importancia para la economía y para la biosfera en general [Apéndice A], por ello las naciones han hecho esfuerzos coordinados a nivel global para reducir las emisiones de sustancias que lo erosionan. En 1985, unos años después de que se detectó el hoyo en 1980 [p.e. WMO 2003], un grupo de 20 países firmaron el tratado de Viena que se llamó “Convention for the Protection of the Ozone Layer” (conocida en español como: Convención para la protección de la capa de ozono). Este tratado sirvió para enfocar la investigación, el intercambio de información y como fundamento para futuros acuerdos. En 1987 se firmó el “Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer” (conocido en español como el Protocolo de Montreal) y se ratificó en 1989; este Protocolo estableció controles legales para la producción y consumo de sustancias, conocidas en ese momento por causar destrucción del ozono (Clorofluorocarbonos y Halones [Sección 2.3.2.1]). Estos controles se establecieron tanto para países desarrollados como para países en desarrollo, definiendo como consumo nacional de estas sustancias a la cantidad resultante de sumar la producción e importaciones, restándole las exportaciones. Esta cantidad es un poco polémica por contar como consumo las sustancias almacenadas (no necesariamente consumidas pero sí en posesión de algún país).

Después de 1987 se desarrollaron substitutos y alternativas al uso de los principales gases que destruyen el ozono, por lo que se hizo necesario hacer Enmiendas y Ajustes al Protocolo de Montreal, que inicialmente se había formulado para los Clorofluorocarbonos (CFCs) y para la producción de Halones. Estas revisiones adicionaron a nuevas sustancias

bajo el control, incluyendo a la mayor parte de las que destruyen el ozono, mejoraron las medidas para el monitoreo y la programación de la producción futura de los gases implicados. Estos ajustes y enmiendas para el fortalecimiento del Protocolo de Montreal se han hecho en diferentes países, en Londres (1990), en Copenhague (1992), en Viena (1995), en Montreal (1997) y Beijing (1999).

Implementar medidas de protección al ambiente requiere de una evaluación de su impacto para tomar decisiones al respecto de cuales instrumentar. Es común que el impacto esperado de las medidas de protección se calcule bajo los siguientes escenarios (Fig. 1.8):

- Sin el Protocolo, bajo un esquema de crecimiento de un 3% anual en la producción anual.
- Bajo las restricciones del Protocolo de 1987.
- Bajo las restricciones de algunas de las enmiendas y ajustes firmados en la diferentes ciudades.
- Bajo el escenario de cero emisiones de los gases que destruyen el ozono, a partir de 2003.

Bajo el primer escenario (sin un Protocolo que regule) el índice EESC para el año 2050, alcanza unas 10 veces el nivel que existía en 1980, tales aumentos llevarían el agotamiento del ozono a niveles jamás observados, incrementando sustancialmente la cantidad de radiación ultravioleta que penetra hasta la superficie terrestre, causando un incremento notable en padecimientos como el cáncer de la piel (Fig. 1.8).

Bajo las restricciones del Protocolo de 1987, incluyendo las enmiendas y ajustes firmados en Londres 1990, los resultados son bastante diferentes, pero únicamente hasta que se consideran las restricciones firmadas en Copenhague (1992) se tiene una situación que puede revertir los niveles EESC a los observados antes de 1980.

En el escenario de cero emisiones, se supone que los países en desarrollo y algunos otros continuarían produciendo y consumiendo gases que destruyen el ozono hasta el 2003 y después se considera como cero a todas las emisiones de estos gases. Este último es un buen escenario de comparación para estimar el valor agregado de los diferentes acuerdos. Esta comparación que se hace entre los impactos esperados, ilustra la importancia que tiene dar un seguimiento al efecto esperado en las medidas de protección. Este trabajo es también una contribución significativa a la evaluación y seguimiento de la efectividad de las

medidas adoptadas para la protección al ambiente, pues el inicio de una tendencia a la oclusión del hoyo de ozono es una señal del efecto positivo que tienen los acuerdos y de que están surtiendo efecto para revertir las condiciones del agotamiento global de ozono.

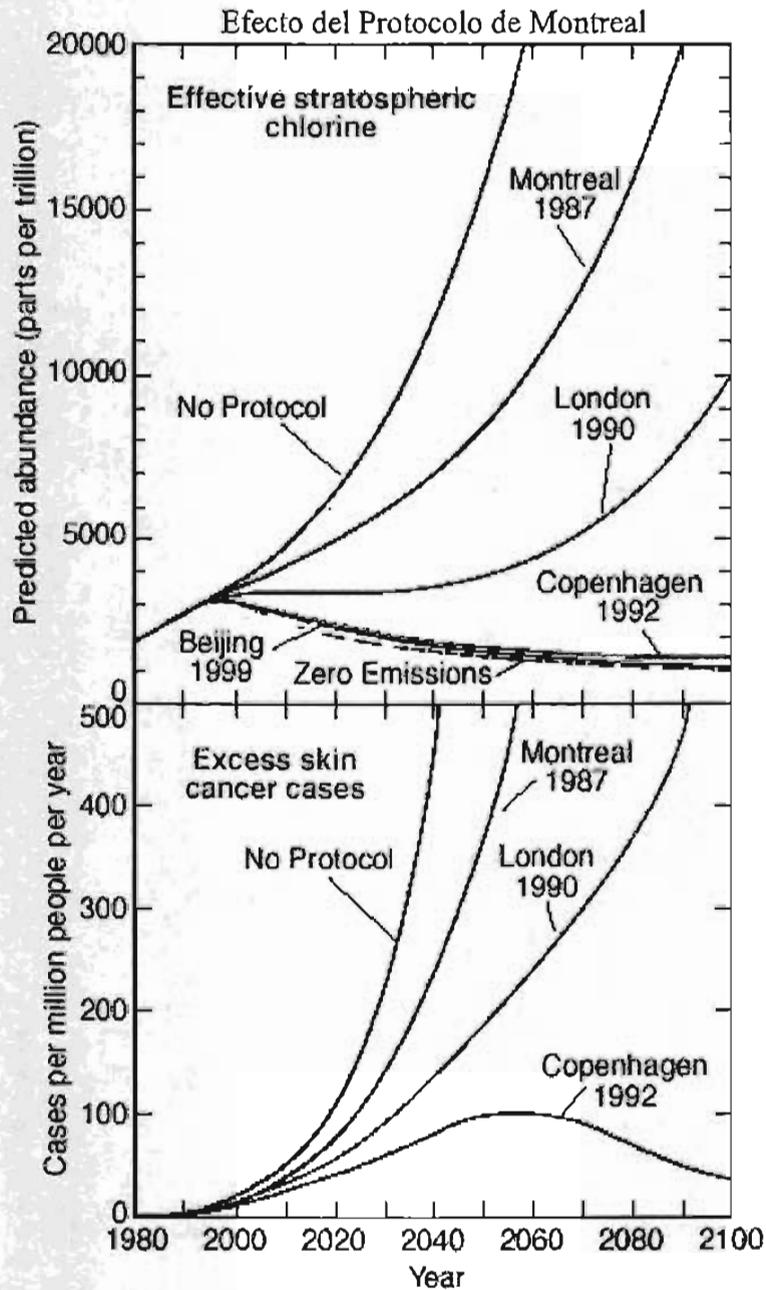


Fig. 1.8. Efectos esperados como consecuencia de aplicar las medidas globales de protección que se han adoptado [WMO, 2003].

CAPÍTULO 2.

Procesos principales de creación y destrucción del ozono estratosférico

Contenido:

- 2.1 Introducción 17
- 2.2 Principales mecanismos de generación y destrucción del ozono estratosférico 18
- 2.3 Contaminación de la alta atmósfera 21
 - 2.3.1 Contaminación en la estratosfera 22
 - 2.3.2 El efecto de los contaminantes en el ozono estratosférico 22
 - 2.3.2.1 Principales sustancias que destruyen el ozono en la atmósfera 25
 - 2.3.2.2 Contaminantes en la estratosfera a causa de los vehículos estratosféricos y espaciales 36
- 2.4 Principales procesos destructivos del ozono en la región antártica 38

2.1 Introducción

Los procesos dominantes de creación y destrucción del ozono estratosférico tienen particularidades de acuerdo a la zona geográfica, la altura, la estación del año, la contaminación y las condiciones meteorológicas. Sin embargo, es posible agrupar a los procesos generales que ocurren en esta capa atmosférica y después describir cómo se modifican de acuerdo con las perturbaciones que existen.

Tales perturbaciones pueden ser de origen antropogénico (como la contaminación), de origen natural (como las estaciones del año), o una mezcla de ambas (como lo que ocurre en la zona del “Hoyo de ozono” Antártico).

Estos procesos tienen una gran relevancia para la biosfera, ya que la capa de ozono es la que filtra la radiación ultravioleta proveniente del Sol, absorbiendo la mayor parte de la radiación. De no hacerlo, esta radiación tiene efectos peligrosos sobre los ecosistemas y directamente en la salud de los humanos [Apéndice 1].

Si bien se desconoce la totalidad de procesos que ocurren en la estratosfera y que inciden en el balance de la cantidad total del ozono, se tienen identificados los procesos fotoquímicos que pueden explicar la destrucción observada del ozono. Una descripción a detalle de la mayoría de estos procesos se puede encontrar por ejemplo en Seinfeld y Pandis [1998]. A continuación se hace una descripción de los principales de ellos.

2.2 Principales mecanismos de generación y destrucción del ozono estratosférico.

En esta región de la atmósfera el ozono se produce por una reacción de tres cuerpos



Donde M es una tercera molécula, usualmente otro O_2 ó N_2 [Seinfeld y Pandis, 1998] y que sigue a la fotólisis del oxígeno molecular (O_2) que produce oxígeno atómico,



o bien a la fotólisis del mismo ozono que es producto de la ec. 2.2.1, por la luz ultravioleta y visible ($240 < \lambda < 320 \text{ nm}$) mediante,



El oxígeno atómico se recombina y forma O_2 ó bien O_3 (por ec. 2.2.1). La pérdida neta de oxígeno impar ocurre a través de la recombinación de oxígeno atómico y ozono por,



La tasa de producción de ozono es controlada por la tasa de producción de oxígeno atómico mediante ec. 2.2.2 y la tasa de destrucción mediante ec. 2.2.4, por lo que las tasas de formación de ozono se calculan en función de las tasas de fotólisis de oxígeno molecular (O_2), que a su vez están en función de latitud, longitud, altura y estación del año.

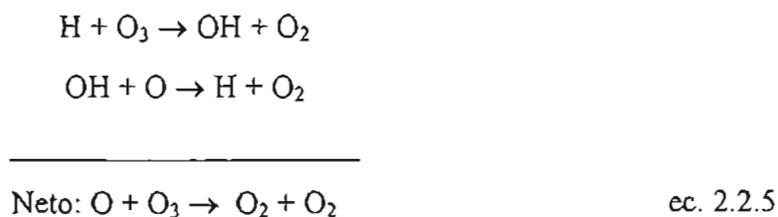
Por ejemplo, a nivel del ecuador, durante verano, las tasas de producción de ozono (O_3) varían desde 5×10^6 moléculas $cm^{-3}s^{-1}$ a unos 40 km de altura aproximadamente, hasta 10^4 moléculas $cm^{-3}s^{-1}$ a unos 15 km [Seinfeld y Pandis, 1998; Johnston, 1975].

Las reacciones ec. 2.2.2 y ec. 2.2.3 necesitan luz solar, por ello durante las noches éstas reacciones se detienen, por tanto el oxígeno atómico decae rápidamente, pero las ec. 2.2.1 y 2.2.4 persisten, y se balancean mutuamente, así que las variaciones diurnas de ozono son pequeñas [Seinfeld y Pandis, 1998].

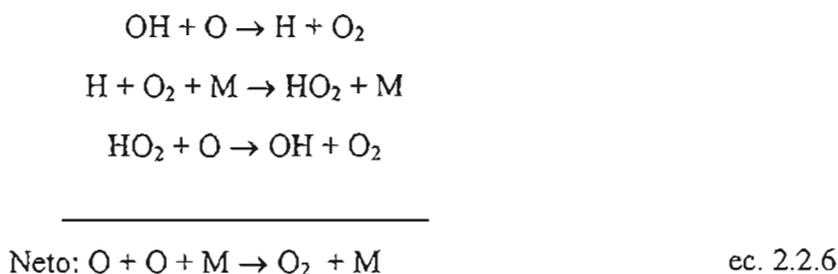
De acuerdo con las anteriores tasas de producción, el tiempo de escala en que se alcanza la cantidad observada de ozono mediante este mecanismo, varía también con la altura. A 40 km es de un día y a unos 15 km es de 3 años, aproximadamente [Seinfeld y Pandis, 1998]. Este mecanismo de producción de ozono en la estratosfera fue propuesto por primera vez por Chapman (1930).

Sin embargo las mediciones actuales de ozono en la estratosfera indican que la concentración observada es menor a la calculada mediante este mecanismo, por un factor de 2, lo cual implica la presencia de otros mecanismos de destrucción del ozono además del expresado en la ec. 2.2.4. [Seinfeld y Pandis, 1998].

Por ejemplo, la recombinación puede catalizarse por diferentes radicales presentes en la atmósfera, para alturas superiores a los 55 km el mecanismo de destrucción más eficiente de O y O_3 involucra la acción de compuestos de hidrógeno a través de los siguientes ciclos:



y por,



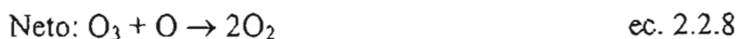
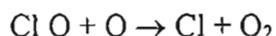
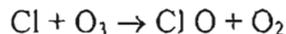
[Bates y Nicolet, 1950]

La destrucción del oxígeno impar, en esta capa, se canaliza por la presencia de los óxidos de nitrógeno mediante:



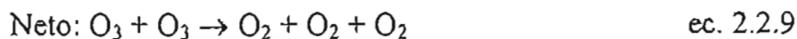
[Crutzen, 1970]

Además, en 1974 Molina y Rowland, pusieron en evidencia que los CFCs manufacturados y utilizados por el Hombre no se depositaban en la troposfera y que persistían en la atmósfera hasta que eventualmente alcanzaban la estratosfera donde la radiación ultravioleta del Sol los fotolizaba [Molina y Rowland, 1974]. La fotólisis libera átomos de cloro, por ejemplo mediante; $\text{CFC-11} + h\nu \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$ ó mediante; $\text{CFC-12} + h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$, para $185 < \lambda < 210 \text{ nm}$. La presencia del cloro induce otro mecanismo destructor del ozono en la estratosfera baja y en la troposfera, mediante:



[Stolarski y Cicerone, 1974]

Adicionalmente, también se tiene el mecanismo de destrucción de ozono que implica la presencia de radicales de hidrógeno, por:



[Hampson, 1974]

Sin embargo, el comportamiento de los radicales en la atmósfera requiere de un estudio detallado del balance del hidrógeno y cloro, puesto que sus densidades en la estratosfera se han alterado de manera importante a causa de la contaminación en esta capa atmosférica.

2.3 Contaminación de la alta atmósfera

Durante las décadas pasadas, la contaminación atmosférica podía considerarse como un fenómeno de características limitadas a los centros urbanos y regiones industriales, pero en los años recientes la contaminación atmosférica se ha convertido en un fenómeno global, de gran importancia económica, política y de salud pública.

Parte de la contaminación es de origen natural, por ejemplo, por las erupciones volcánicas, por la descomposición orgánica, por los aerosoles oceánicos, etc. Sin embargo la mayor parte de la descarga contaminante está relacionada con la actividad humana. Existen diversas definiciones para la contaminación del aire [p.e. Seinfeld y Pandis, 1998], pero en general, se le puede definir como: “La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico; Donde por contaminante se entiende: Toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural”, tal y como se contempla en las definiciones de la Ley Federal Mexicana: “Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente” [1988].

Las mayores fuentes de emisión se deben al transporte, la generación de electricidad, la combustión doméstica e industrial así como a los procesos industriales [Wayne, 1985]. Puesto que las fuentes de emisión están cerca de la superficie terrestre, sus efectos contaminantes son drásticos en el medio ambiente relacionado directamente con el hombre. Por ello también se le puede definir en términos de sus efectos como: “la introducción en el ambiente de sustancias o energía que propicien contratiempos a la salud humana, de peligro para los recursos vivos y los sistemas ecológicos, que causan daño a las estructuras o interfieren con el uso legítimo del medio ambiente” [Holdgate, 1979].

2.3.1 La contaminación en la estratosfera

Debido a sus condiciones químicas y físicas, la estratosfera es muy vulnerable a la contaminación, pues el aire en la estratosfera es de baja densidad y estable (sin un fuerte mezclado vertical). Por ello la remoción de contaminantes por transporte toma varios años, propiciando una acumulación a nivel global.

Existen tres fuentes principales de contaminación en la estratosfera, a saber:

- 1) El transporte de contaminantes de las capas inferiores, en especial de la troposfera.
- 2) La producción estratosférica de contaminación, por las reacciones químicas.
- 3) La inyección directa de contaminantes, por erupciones volcánicas, tormentas y las actividades de origen antropogénico, como las emisiones de vehículos (aviones Jet, cohetes, desechos espaciales o pruebas de armamento [Graedel, et al 1986]).

El transporte de contaminantes del nivel superficial a la estratosfera lleva un año o más, por lo tanto las sustancias que pueden contaminar mediante este mecanismo deben tener una vida promedio mayor a este lapso de tiempo, bajo las condiciones troposféricas. Tales sustancias se caracterizan por una baja solubilidad en agua, baja tasa de fotodisociación y una tasa muy baja de reacción con los radicales OH.

Estas condiciones limitan las sustancias que se pueden transportar efectivamente hasta la estratosfera a: los compuestos de óxido nítrico (provenientes de fuentes biológicas y de combustión), a varios compuestos naturales de cloro (como el CH_3Cl) y a una gran cantidad de Clorofluorocarbonos producidos industrialmente.

2.3.2 El efecto de los contaminantes en el ozono estratosférico.

Aún cuando la cantidad de ozono en la estratosfera es relativamente bajo, 350 DU en promedio, desde un punto de vista ecológico esta cantidad es significativa en extremo, ya que absorbe la mayor parte de la radiación ultravioleta (UV), entre los 200 y los 300 nm, proveniente de Sol.

La estabilidad de esta capa es fundamental, pues la exposición prolongada (en el rango de horas) a esta radiación tiene efectos no deseables para muchos de los organismos de la biosfera [Apéndice A]. Además, es de gran importancia para la dinámica de la atmósfera alta, ya que su absorción de energía constituye una fuente significativa para producir circulación a nivel de la mesosfera (entre 45 y 85 km de altura aproximadamente).

El contenido de ozono está determinado por el balance fotoquímico entre la producción y la destrucción de la molécula, en este balance la contaminación interviene de manera determinante, por lo que surgen nuevas posibilidades de procesos de destrucción.

La primera etapa del proceso es la fotodisociación de los átomos de oxígeno por medio de la radiación UV (ec. 2.2.2). Esto ocurre principalmente en una región a unos 30 km de altitud [p.e. Seinfeld y Pandis, 1998], después los átomos de oxígeno se combinan con las moléculas del mismo elemento para formar ozono (ec. 2.2.1), el efecto neto de este proceso es la conversión de 3 moléculas de oxígeno (3O_2) en dos moléculas de ozono (2O_3) [Chapman, 1930].

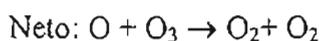
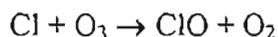
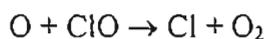
El proceso de destrucción del ozono tiene diversas componentes, una parte se destruye por el efecto fotolítico (ec. 2.2.3) que reduce la radiación UV que llega a la superficie de la Tierra, aunque debido a la rápida recombinación de los átomos de oxígeno con las moléculas del mismo, se forma nuevamente ozono, por lo que el proceso es responsable sólo de un 20% de la destrucción del ozono en la estratosfera.

Otro 10% se debe a los procesos catalíticos que incluyen átomos de hidrógeno, y la mayor parte del 70% restante se debe a los ciclos catalíticos que incluyen NO y NO_2 . Estas sustancias se producen en la estratosfera por oxidación del NO_2 el cual, a su vez, se produce por bacterias en el suelo y en el agua. El proceso dominante en este ciclo es el que se describe en la ec. 2.2.7 cuyo efecto neto es: $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$.

La fuente principal de NO_2 es la nitrificación, por ejemplo, mediante la oxidación de NH_4^+ en el material orgánico proveniente de los océanos, ríos, estanques y el suelo. La concentración de NO_2 en la atmósfera muestra un crecimiento anual de 2%, el cual obedece a la intensificación de la agricultura, en especial por el uso intensivo de fertilizantes.

La posibilidad de la destrucción del ozono estratosférico mediante el Cl se propuso por Rowland y Molina [1974] y en 1980 se observó por primera vez un decrecimiento inusual de ozono sobre las estaciones de observación del continente Antártico durante los meses de

Septiembre, Octubre y Noviembre [WMO, 2003]. Estos resultados fueron ampliamente conocidos después de que se publicaron en 1985 [Farman, Gardiner y Shanklin, 1985] así pues, se sabe que junto a los ciclos catalíticos de HO_x y NO_x actúan otros que implican al cloro y al bromo así como a sus óxidos (ClO y BrO), por ejemplo mediante el ciclo:



ec. 2.3.1

Reacciones como esta dan la apariencia de que pueden destruir el ozono de manera indefinida, sin embargo, los ciclos destructivos se pueden interrumpir cuando alguno de los elementos implicados participa en otra reacción, de manera que no se encuentra disponible para actuar como catalizador en los ciclos. Por ejemplo, bajo las concentraciones estratosféricas de ClO_x la ec. 2.3.1 se ejecuta unas 10⁵ veces antes de que el Cl o el ClO reaccionen con otras especies rompiendo el ciclo [Seinfeld y Pandis, 1998]. Esto implica que un átomo de Cl puede destruir hasta unas 100,000 moléculas de ozono antes de que sea removido. Se considera que este ciclo es el principal contribuyente al agotamiento del ozono por encima de los 20 km de altura, sin embargo aún con esa capacidad destructiva este ciclo no es suficiente para explicar el agotamiento observado del ozono y sus características.

Dentro de las posibles fuentes de cloro, están toda una variedad de compuestos, naturales y artificiales, como en el caso de los clorofluorocarbones, utilizados como agentes limpiadores, refrigerantes, solventes, propelentes y en otros usos industriales.

Los clorofluorocarbones como el CFC₁₃ (CFC-11) ó el CFC₁₂ (CFC-12) son casi inertes en la troposfera, su degradación principal es vía la fotólisis en la estratosfera y en promedio viven aproximadamente unos 45 y 100 años en la atmósfera, respectivamente. Como una consecuencia directa de sus vidas promedio, estos compuestos se han ido acumulando en la estratosfera, pese a su baja producción mediante fuentes antropogénicas.

Los hidrocarburos parcialmente halogenados como el CH₃Cl (Metil Cloro), el CH₃CCl₃ (Metil Cloroformo) y los halocarbones con doble ligadura, se remueven de la troposfera por

reacciones con el radical hidroxilo. Estos compuestos tienen un tiempo promedio de vida que es relativamente corto (1.3 y 5.0 años respectivamente), pero como se liberan en grandes cantidades (del CH_3Cl de manera natural, y del CH_3CCl_3 por producción industrial), se acumulan en la troposfera y posteriormente se transportan a la estratosfera, contribuyendo en forma comparable a los Clorofluorocarbones en la destrucción de ozono. A continuación se presenta una lista de las principales sustancias que destruyen el ozono, sus tiempos de vida promedio y las abundancias de estos compuestos en la atmósfera.

2.3.2.1 Principales sustancias que destruyen el ozono en la atmósfera.

Clorofluorocarbones (CFCs: CFC-11, CFC-12, CFC-13, CFC-113, CFC-114, CFC-114a, CFC-115).

Por sus propiedades de estabilidad química, no inflamabilidad y no toxicidad se utilizaron de manera extensiva en los procesos industriales desde su invención en la década de 1930. Principalmente se utilizaron como refrigerantes y como propelentes. El origen principal de ellos es antropogénico y sus tiempos de vida promedio van de 45 a 1700 años, para el CFC-11, y para el CFC-115 respectivamente (Tabla 2.1). Hasta ahora se desconoce un proceso eficiente que los remueva de la troposfera [WMO, 2003].

Las concentraciones medidas de estas sustancias para el Hemisferio Sur muestran un retraso de un año aproximadamente, con respecto de los niveles medidos para el Hemisferio Norte, lo cual refleja que las fuentes predominantes de CFCs se encuentran en el Hemisferio Norte y que el tiempo de mezclado entre las troposferas de cada Hemisferio es cercano a un año [Seinfeld y Pandis, 1998].

Los CFCs más abundantes son: el CFC-12 y el CFC-11 (Fig. 2.1). El CFC-12 alcanzó su máximo alrededor de 1996 (Fig.2.3.1), y desde entonces se aprecia una disminución en todos estos compuestos, como consecuencia de que forman parte de las sustancias controladas bajo los convenios internacionales (véase Capítulo 1), por ello disminuyó su producción y emisión a la atmósfera de manera importante.

Halones (Halón-1202, Halón-1211, Halón-1301, Halón-2402).

Los Halones se han utilizado principalmente como extinguidores de fuego, aunque el Halón-1301 también tiene un uso menor como refrigerante. Si bien se impusieron reglamentaciones respecto de la producción de estos gases, el Halón-1211 y el Halón-1301 registran un incremento en la atmósfera (Fig.2.2). Sus tiempos de vida promedio van de 2.9 años para el Halón-1202, hasta los 65 años para el Halón-1301. (Tabla 2.1)

Tetracloruro de carbono (CCl₄).

Se desconoce una fuente natural, así que se supone que su causa principal es de origen antropogénico. En EUA se utiliza como agente secante, como extinguidor de fuego, fumigador, y como solvente industrial. Su vida promedio se estima en 26 años. Su degradación es por fotólisis en la estratosfera, principalmente. Existe discrepancia entre los datos de consumo que registra el Programa de Protección ambiental de las Naciones Unidas y lo que se observa en la atmósfera de acuerdo con el WMO [2003]. De acuerdo con las observaciones se estima que aún existen emisiones importantes de este compuesto, pues para el año 2000 aun tenía una tendencia positiva de crecimiento (Fig. 2.3)

Metil Cloroformo (CH₃CCl₃).

Su principal fuente es la producción para uso industrial, donde se utiliza como secador y como solvente, el tiempo promedio de vida de este compuesto está limitado por su descomposición a causa de los radicales de hidroxilo (OH) en la troposfera y se estima que puede ser del orden de 5.0 años. Su producción inició al principio del siglo XX y alcanzó su máximo durante los años 1989-1990, después de eso su producción ha caído dramáticamente, al grado de que durante los años 1999-2000 su emisión antropogénica fue de sólo un 3% de la emisión durante los años pico (Fig.2.3). También se han reportado pequeñas cantidades emitidas de este compuesto por la quema de biomasa.

Hidroclorofluorocarbones (HCFCs: HCFC-21, HCFC-22, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-141b, HCFC-142b).

Estos compuestos se han utilizado como refrigerantes y su principal origen es antropogénico y de acuerdo con las mediciones actuales se infiere que se continúa

liberando grandes cantidades de estos compuestos, pues continúan su incremento en la atmósfera (Fig. 2.4). Sus tiempos de vida promedio en la atmósfera van de 1.7 años para el HCFC-21 hasta los 17.9 años para el HCFC142b (tabla 2.1). Se estima que existe una asimetría hemisférica de un 10% que se mantiene aproximadamente constante, Norte>Sur, [WMO, 2003].

Metil Bromo (CH_3Br).

Para este compuesto existen fuentes de origen natural y fuentes de origen antropogénico. Aproximadamente un 40% se produce en los océanos, un 25% de su emisión está asociada con los productos de fumigación utilizados en la agricultura y un 8% está asociado a la quema de biomasa, el resto tiene orígenes diversos tanto de tipo natural (como los pantanos), como de tipo antropogénico (como las gasolinas). Su tiempo de vida promedio es de 0.7 años y la abundancia de este compuesto en la atmósfera se aprecia en la (Fig. 2.5).

Metil Cloro(CH_3Cl).

Es el más abundante en la atmósfera, la mayor parte se atribuye a fuentes naturales: del 85% al 90% del total se produce en los océanos, especialmente en las regiones tropicales. Únicamente del 10 al 15% se produce por la acción de mecanismos antropogénicos, como la quema de biomasa, la quema de PVC y por los automóviles. Los volcanes y los microorganismos son fuentes menores. El tiempo estimado para su vida promedio es de 1.3 años. Su principal degradación es mediante el radical hidroxilo. La abundancia de este compuesto en la atmósfera se aprecia en la figura 2.6.

Tabla 2.1. Tiempos de vida promedio y concentraciones en la atmósfera de acuerdo a la información del reporte 47 UNEP/WMO [WMO, 2003].

Nombre Industrial (designación común)	Fórmula química	Tiempo de vida promedio (años)	Concentración en ppt (partes de compuesto por cada 10 ¹² de aire) en el año 2000	Laboratorio que hace las mediciones para las concentraciones
Clorofluorocarbones				
CFC-11	CCl ₃ F	45.0	260.5	AGAGE
CFC-12	CCl ₂ F ₂	100.0	542.9	AGAGE
CFC-13	CClF ₃	640.0	3.5 *	UEA, SH
CFC-113	CCl ₂ FCClF ₂	85.0	82	AGAGE
CFC-114	CClF ₂ CClF ₂	300.0	16.5 *	UEA, SH
CFC-114a	CCl ₂ FCF ₃	NA	1.8 *	UEA, SH
CFC-115	CClF ₂ CF ₃	1700.0	8.1	AGAGE
Halones				
Halón-1202	CBr ₂ F ₂	2.9	0.044 **	UEA, SH
Halón-1211	CBrClF ₂	16.0	4.1	AGAGE
Halón-1301	CBrF ₃	65.0	2.9	AGAGE
Halón-2402	CBrF ₂ CBrF ₂	20.0	0.48 *	CMDL
Tetracloruro de carbono				
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	26.0	96.1	AGAGE
Metil Cloroformo				
Metil Cloroformo	CH ₃ CCl ₃	5.0	45.4	AGAGE
Hidroclorofluorocarbones				
HCFC-21	CHCl ₂ F	1.7	0.29 *	UEA, SH
HCFC-22	CHClF ₂	12.0	143.2	AGAGE
HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	1.3	0.03 *	UEA, SH
HCFC-124	CHClFCF ₃	5.8	1.34	AGAGE
HCFC-141b	CH ₃ CCl ₂ F	9.3	13	AGAGE
HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	17.9	12.5	AGAGE

Continúa tabla 2.1

Continúa tabla 2.1

Metil Bromo	CH ₃ Br	0.7	8.1	AGAGE, SH
Metil Cloro	CH ₃ Cl	1.3	536	AGAGE, SH

La descripción de los experimentos e instrumentación utilizada se puede encontrar en [WMO, 2003 y las incluidas en el interior]. Notación utilizada en la tabla:

* De acuerdo con las mediciones hechas en 1996;

** De acuerdo con las mediciones hechas en 1998;

AGAGE.- Denota a los experimentos llamados: "The atmospheric Life Experiment/Global Atmospheric gases Experiment/ Advanced GAGE" B58;

UEA.- Experimentos de University of East Anglia, Tasmania;

SH.- hecho sólo con mediciones del hemisferio sur;

NA.- No disponible por falta de alguna estimación o medida o bien el tiempo promedio es menor a 0.5 años.

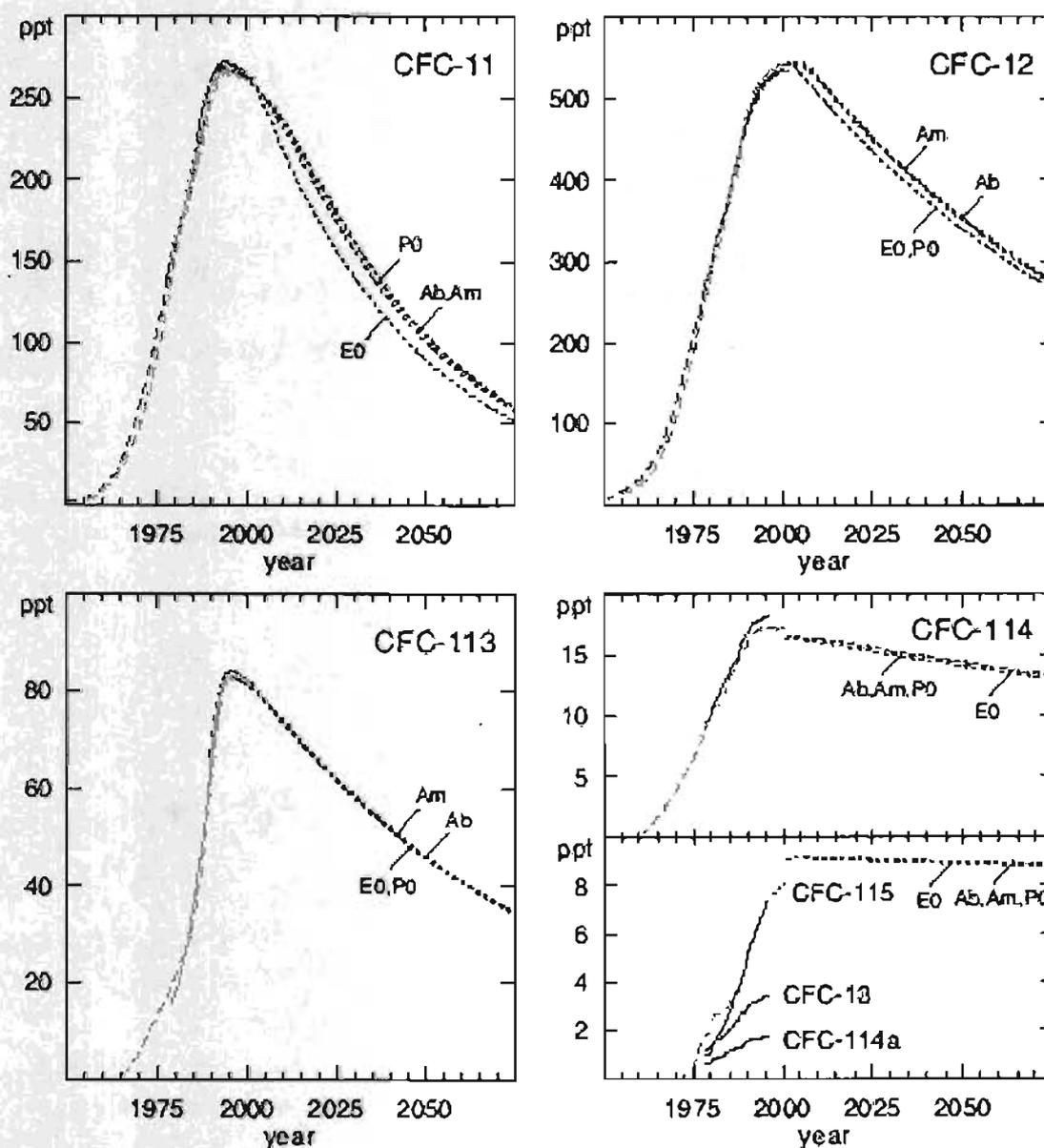


Fig. 2.1 Concentraciones pasadas y estimación de las futuras para los CFCs. Las líneas continuas representan las cantidades medidas a partir del aire ambiente, las líneas discontinuas del pasado representan estimaciones con base en el contenido de aire congelado y las líneas discontinuas en el futuro representan la estimación de las concentraciones futuras con base en diferentes escenarios: E0 indica cero emisiones, P0 indica producción cero, Am con la producción máxima permitida por los convenios y Ab para el escenario más probable. Reporte 47, UNEP/WMO [WMO, 2003].

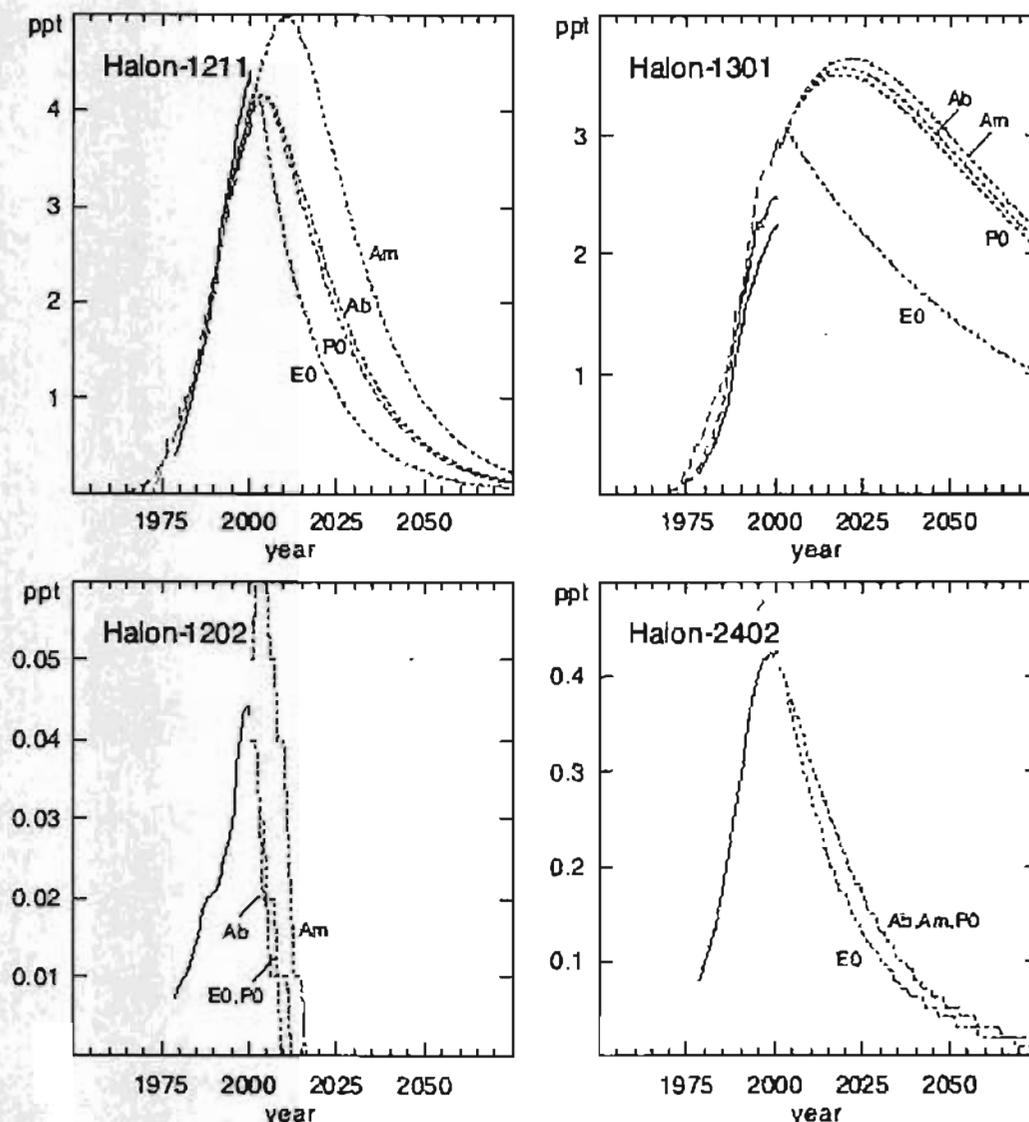


Fig. 2.2 Concentraciones pasadas y estimación de las futuras para los Halones. Las líneas continuas representan las cantidades medidas a partir del aire ambiente, las líneas discontinuas del pasado representan estimaciones con base en el contenido de aire congelado y las líneas discontinuas en el futuro representan la estimación de las concentraciones futuras con base en diferentes escenarios: E0 indica cero emisiones, P0 indica producción cero, Am con la producción máxima permitida por los convenios y Ab para el escenario más probable. El área sombreada indica el rango comprendido entre los distintos escenarios. Reporte 47, UNEP/WMO [WMO, 2003].

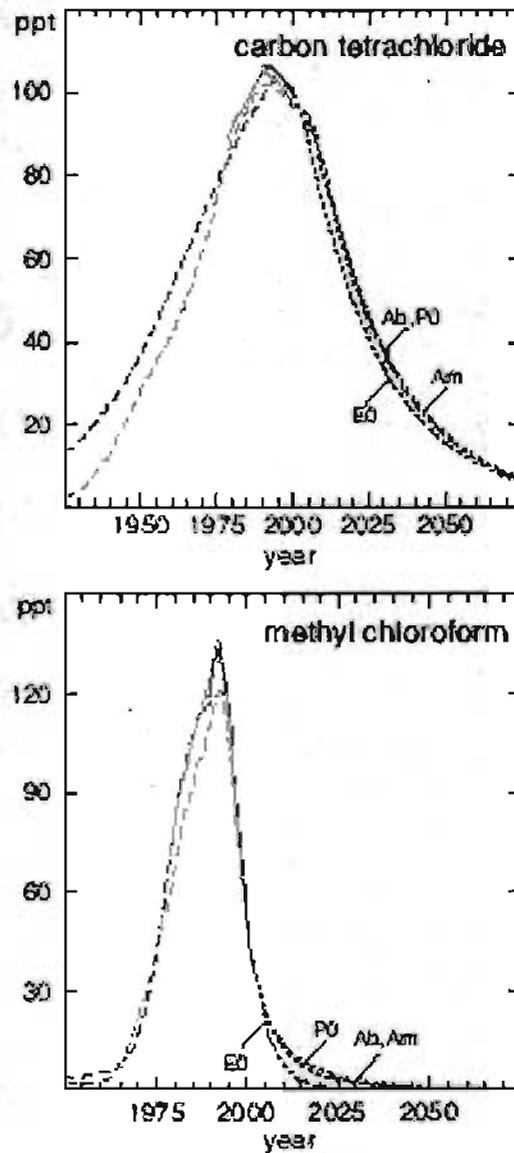


Fig. 2.3 Concentraciones pasadas y estimación de las futuras para el Tetracloruro de Carbono y para el Metil Cloroformo. Las líneas continuas representan las cantidades medidas a partir del aire ambiente, las líneas discontinuas del pasado representan estimaciones con base en el contenido de aire congelado y las líneas discontinuas en el futuro representan la estimación de las concentraciones futuras con base en los escenarios descritos en la leyenda de la Fig.2.2. El área sombreada significa lo mismo que en Fig. 2.2 Reporte 47, UNEP/WMO [WMO, 2003].

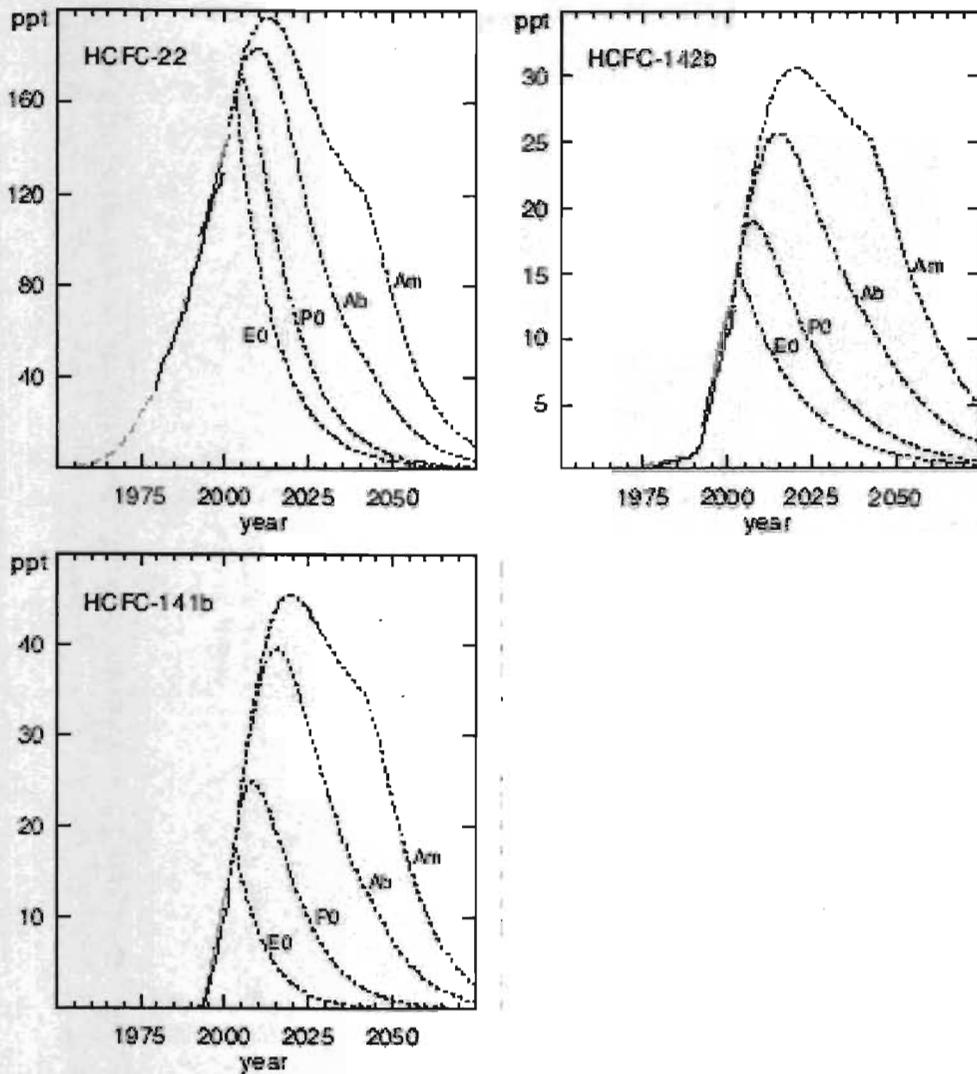


Fig. 2.4 Concentraciones pasadas y estimación de las futuras para los Hidroclorofluorocarbones. Las líneas continuas representan las cantidades medidas a partir del aire ambiente, las líneas discontinuas del pasado representan estimaciones con base en el contenido de aire congelado y las líneas discontinuas en el futuro representan la estimación de las concentraciones futuras con base en los escenarios descritos en la leyenda de la Fig.2.2. El área sombreada significa lo mismo que en Fig. 2.2. Reporte 47, UNEP/WMO [WMO, 2003].

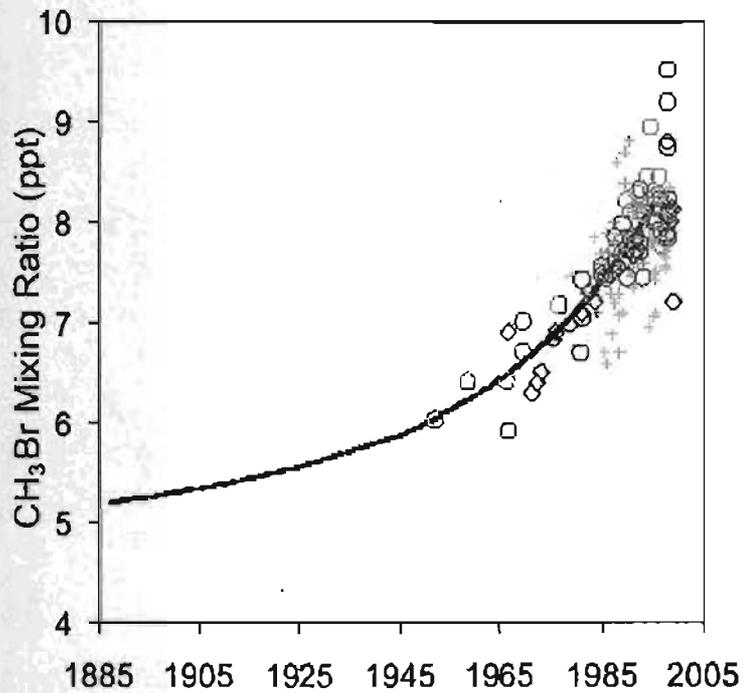


Fig. 2.5. Concentraciones históricas de Metil Bromo para el Hemisferio Sur, de acuerdo con las mediciones hechas sobre aire antártico congelado. La línea sólida corresponde a la inferencia que se hace de la historia a partir de las observaciones. Los cuadros, rectángulos y otros símbolos representan las mediciones hechas en diversas localidades. La descripción de métodos y lugares empleados para medir, se encuentran descritos en el Reporte 47 WMO, [WMO, 2003].

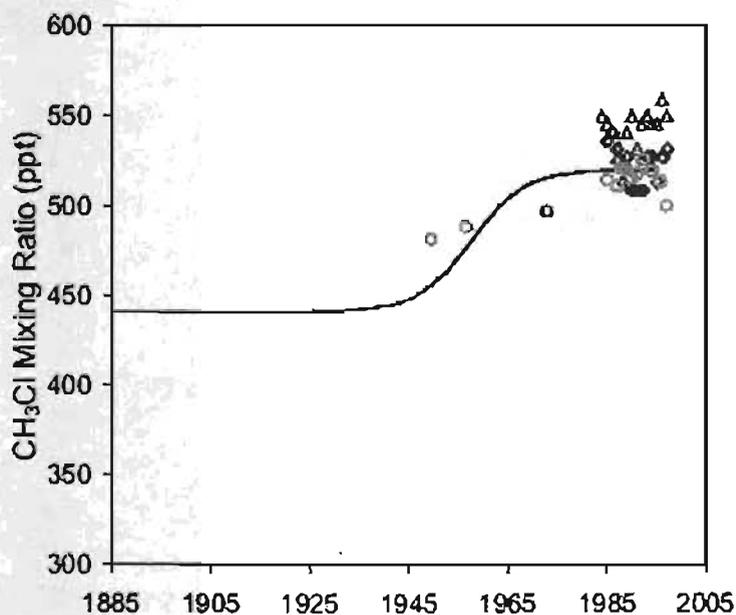


Fig. 2.6. Concentraciones históricas de Metil Cloro para el Hemisferio Sur, de acuerdo con las mediciones hechas sobre aire antártico congelado. La línea sólida corresponde a la inferencia que se hace de la historia a partir de las observaciones. Los cuadros, rectángulos y otros símbolos representan las mediciones hechas en diversas localidades. La descripción de métodos y lugares empleados para medir, se encuentran descritos en Reporte 47, WMO [2003].

Tabla 2.2

Índices de emisión para algunos productos de la combustión en los motores de aeronaves subsónicas y supersónicas de acuerdo con Wayne [1985].

Especies	altura (km)	Índice de emisión (g/kg combustible)	
		subsónico	supersónico
NO _x (como el NO ₂)	[9, 12]	10	10
	[12, 15]	7	18
	[15, 21]	--	8
CO		3	3
Hidrocarburos		0.5	0.5
H ₂ O		1250	1250
CO ₂		3220	3220
SO ₂		1	1
Hollín, aceite		0.12	0.12

2.3.2.2 Contaminantes en la estratosfera a causa de los vehículos estratosféricos y espaciales.

Los efectos del transporte estratosférico supersónico (SST) se han considerado como no críticos para la reducción del ozono en la estratosfera, ya que la cantidad de NO_x que se emite no es suficiente como para provocar una destrucción considerable de ozono. Sin embargo es posible que a causa del efecto catalítico del NO_x, la destrucción de ozono se amplifique [Crutzen, 1970]. En la tabla (2.2), se muestran los índices de emisión típicos, para transportes súper y subsónicos.

Hasta el momento los modelos de simulación muestran que la influencia de NO_x que inyectan los vehículos depende de la altura del vuelo. Por debajo de los 20 km. su influencia es controversial, pero como el fenómeno del hoyo de ozono ocurre en un rango de alturas entre 12-22 km [Seinfeld y Pandis, 1998], deben tomarse en cuenta, además de los vuelos hipersónicos que se desplazan entre los 20-30 km de altura.

Los vehículos espaciales como el Trasbordador Espacial (en inglés Space Shuttle) y los cohetes para colocar satélites en órbita, generan poco NO_x y HCl para que tengan una influencia en el decrecimiento del ozono estratosférico.

2.4 Principales procesos destructivos del ozono en la región antártica.

Los procesos destructivos del ozono en la estratosfera de la región antártica están desbalanceados respecto de los mecanismos de producción, puesto que la cantidad total disminuye constantemente, llegando a niveles peligrosos para la vida en la superficie, pues al disminuir dramáticamente el ozono estratosférico, se elimina el blindaje que proporciona para la radiación UV Solar.

Por lo tanto es de interés analizar específicamente los procesos químicos particulares que ocurren en esta parte de la atmósfera terrestre, dado que el hoyo de ozono no se manifiesta en todas las latitudes.

El reconocimiento del fenómeno llamado El hoyo de ozono, en 1985, fue recibido con escepticismo, ya que se pensaba que la vida promedio del total de la capa de ozono era del orden de años y que sólo mostraba cierta sensibilidad al aumento de cloro en la estratosfera. Sin embargo se observó que la disminución del ozono tenía una correlación temporal con el aumento en el contenido de cloro en la atmósfera [Farman, Gardiner y Shanklin, 1985].

El corto lapso de observaciones directas propició la especulación y que aparecieran muy diferentes teorías para explicar el origen del fenómeno. Se propuso la teoría del ciclo solar [Callis y Natarajan, 1986], la teoría dinámica [Tung et al. 1986; Mahlmann y Fels, 1986], y la de los CFCs [Solomon et al., 1986; McElroy et al., 1986]; de estas tres hipótesis sólo la última se ha confirmado por observaciones directas.

La hipótesis de los CFCs se basa en el reconocimiento de las reacciones químicas “heterogéneas” que ocurren en las nubes estratosféricas polares (NEP) durante el invierno

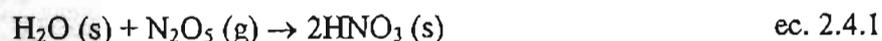
(con heterogéneas se quiere decir que participan sustancias en los distintos estados: sólido y gaseoso). El descubrimiento fue hecho hace mucho tiempo, sin embargo, la comprensión de la importancia de su participación en los procesos fotoquímicos de la erosión del ozono, es lo novedoso e importante, pues el agotamiento observado de ozono no se explica si sólo se considera la reacción ec. 2.3.1.

Se sabe que el proceso de condensación estratosférica incluye H_2SO_4 , HNO_3 , HCl y H_2O . Mientras que la nucleación de H_2SO_4 con un contenido variable de H_2O ocurre a temperaturas relativamente altas (hasta 300 K), la condensación de otras especies necesita temperaturas menores, que se observan sólo en las regiones polares durante el invierno.

El análisis de las NEP junto con estudios de laboratorio, han puesto al descubierto que las NEP están compuestas, en parte, por hidratos de ácidos nítricos, particularmente por el trihidrato de ácido nítrico $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (NAT).

La condensación heteromolecular entre el HNO_3 y el H_2O para las concentraciones que se encuentran en la estratosfera (5 ppb y 3 ppm respectivamente) ocurre a 195 K aproximadamente, mientras que la condensación del vapor puro de H_2O requiere de temperaturas por debajo de los 185 K, en consecuencia la formación de cristales de H_2O y NAT está limitada a la estratosfera antártica, que es aproximadamente 10 °K más fría (en promedio) que la del Polo Norte durante el invierno (Fig. 1.5).

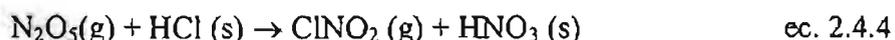
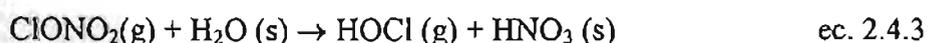
La formación de materia en pequeñas partículas (aerosoles) reduce las concentraciones de la fase gaseosa. A causa del exceso de vapor de H_2O sobre el HNO_3 la formación de partículas NAT tiene como consecuencia una rápida disminución del HNO_3 . Más aún, reacciones como las de H_2O y N_2O_5 .



remueven los óxidos de nitrógeno de la fase gas. Como consecuencia, la formación de NAT por la reacción de la ec. 2.4.1 implica una denoxificación de la estratosfera.

La formación de NEP es un requisito previo para la manifestación del hoyo de ozono en la Antártida, pues su presencia induce un re-confinamiento de las especies cloradas por vía de las reacciones químicas heterogéneas.

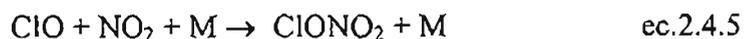
Además de la reacción de la ec. 2.4.1, las siguientes reacciones también ocurren en las superficies de las NEP [Molina et al., 1987; Tolbert et al., 1987; Leu et al., 1988].



Las reacciones como las que se ilustran en las ecuaciones 2.4.1-2.4.5, afectan a la química del nitrógeno y a la del cloro, en particular las reacciones de las ec. 2.4.1 y 2.4.2 convierten al cloro inactivo ($\text{ClONO}_2(\text{g})$) en formas muy activas ($\text{Cl}_2(\text{g})$) y ($\text{HOCl}(\text{g})$), las cuales tienden a fotolizarse y producir átomos de Cl rápidamente, cuando la luz ultravioleta solar retorna durante la primavera.

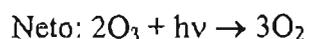
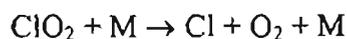
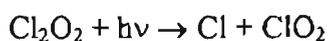
El efecto de estas reacciones sobre la química del nitrógeno se da vía la conversión de una forma reactiva de nitrógeno (NO_2) contenida en el ($\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$) y en el ($\text{ClONO}_2(\text{g})$), a una forma extremadamente inerte ($\text{HNO}_3(\text{s})$) durante el invierno en la estratosfera baja. La importancia de esta denoxificación es que remueve a uno de los destructores del ClO(g).

La reacción



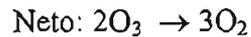
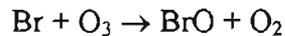
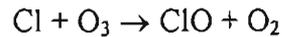
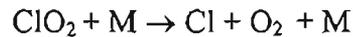
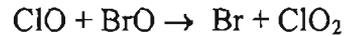
normalmente actúa como una vía de terminación para el canal de destrucción del oxígeno impar, vía el cloro (ec. 2.3.1), sirviendo como una limitante para la cantidad de ozono que destruye el ClO_x . En ausencia del NO_x la concentración de ClO puede crecer.

La conjunción de la ausencia de NO_x y concentraciones crecientes de ClO, aumentan la destrucción del ozono durante la primavera polar. Sin embargo no es posible explicar la disminución observada de ozono vía la reacción de la ec. 2.3.1 solamente [Dieminger, Hartman, Leitinger, 1996]; se cree que el responsable del proceso es el siguiente ciclo catalítico [Molina y Molina, 1987].



ec.2.4.6

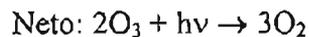
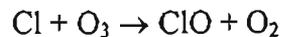
El aumento en las abundancias de ClO incrementan la pérdida de ozono debido al acoplamiento entre la química del bromo y del cloro [McElroy, et al 1986].



ec. 2.4.7

Las observaciones indican que se pierde del orden de 2% del ozono por día a una altura de 20 km en la zona del hoyo de ozono antártico, durante el mes de Septiembre. El 1% de tal pérdida se atribuye al ciclo puro de ClO, el resto de la pérdida puede ser a causa del acoplamiento con el Br.

Otro posible mecanismo que quizá contribuya a la pérdida de ozono de manera relevante es el de acoplamiento del cloro con el HO_x [Solomon et al., 1986].



ec. 2.4.8

Para evaluar la importancia de éste ciclo, es necesario conocer las concentraciones de HO₂, del cual no se tienen observaciones detalladas en Antártida. Suponiendo una tasa de mezcla de 1ppt, se podría atribuir al ciclo hasta un 4% de la erosión total del ozono.

Dentro del Vórtice Polar en la región antártica, el transporte vertical y horizontal de las masas de aire a través de los límites del Vórtice es más lento que el tiempo característico para las reacciones que destruyen y agotan el ozono, pues bajo los niveles observados de ClO (entre 1-1.3 ppb) se espera que el ozono se agote completamente en unos 60 días,

aproximadamente [Seinfeld y Pandis, 1998]. Sin embargo la masa de aire polar se calienta al recibir la iluminación solar durante la primavera y los procesos de formación de ozono se reactivan, las NEP se evaporan y el Vórtice Polar se rompe eventualmente, con lo que el transporte de ozono que se produce en latitudes tropicales ayuda a que se recuperen los niveles de ozono durante los meses de primavera Sur. Entre 3-4 meses después de iniciado el proceso de agotamiento del ozono donde participan las NEP, la estratosfera retorna a los niveles iniciales de ozono [Seinfeld y Pandis, 1998], sin embargo casi siempre existe un déficit, producto del adelgazamiento global de la capa global del ozono.

CAPÍTULO 3.

Evidencias de oclusión del hoyo de ozono en la región antártica

Contenido:

- 3.1 Introducción 44
- 3.2 Evolución del área del hoyo de ozono antártico 46
- 3.3 Sensibilidad de las evidencias de oclusión
a la anomalía en el valor del AHOA 2002 61
- 3.4 Conclusiones 63

3.1 Introducción.

El ozono estratosférico ha sufrido un agotamiento severo en la región Antártica durante los últimos 22 años [p.e. Stolarski et al., 1991; Bojkov et al., 1990; WMO, 2003], formando una estructura recurrente conocida como el hoyo de ozono antártico (véase Capítulo 1). Convencionalmente se considera que existe “un hoyo de ozono” cuando la abundancia de ozono sobre una localidad geográfica específica es ≤ 220 DU [p. e. WMO, 2003].

La causa principal de esta reducción se atribuye a la contaminación de origen antropogénico [WMO, 2003]. Sin embargo cuando inició el estudio del fenómeno se sugirió que el origen del hoyo podía explicarse únicamente en base a los ciclos de actividad solar, o bien únicamente con base en la dinámica atmosférica. Ambas hipótesis mostraron inconsistencias con las observaciones de las características del hoyo de ozono antártico [p.e. Seinfeld y Pandis, 1998]. Sin embargo, de acuerdo con Labitzke et al. [2002] y WMO [2003] los experimentos con modelos matemáticos recientes reportan una sensibilidad mayor del ozono de la baja estratosfera al ciclo de actividad solar, respecto de la que se reportaba con los primeros modelos desarrollados, sin embargo aun se tiene mucha incertidumbre a ese respecto como para dar una cuantificación definitiva.

El hoyo de ozono tiene dos características básicas: profundidad (cantidad destruida de ozono) y extensión (área donde la abundancia de ozono ≤ 220 DU), y ambas se infieren a partir de los datos de abundancias de ozono. Además, se sabe que aunque la causa principal es la contaminación de origen antropogénico [Capítulo 2], el ozono también se ve afectado por los fenómenos naturales, como las erupciones volcánicas, los cambios de temperatura interanuales, la dinámica atmosférica, los grandes eventos solares de partículas energéticas y los rayos cósmicos [p.e. Jackman et al., 1996 y las referencias que se incluyen en el

trabajo]. Todos estos factores afectan la abundancia de ozono en alguna medida, sin embargo aun no es completamente claro cómo estos factores afectan la extensión del hoyo de ozono específicamente. Hasta el momento los modelos de abundancia de ozono antártico ajustan de manera razonable con las observaciones, aunque hay algunas diferencias que permanecen y de acuerdo con el WMO [2003 sección 3.5.3.1] “las comparaciones entre modelos y las observaciones para las cantidades de ozono cerca de los 60° S pueden tener poca concordancia cuando el hoyo de ozono es muy pequeño, aun cuando la física que subyace en los modelos puede ser correcta. Un modelo con un hoyo más pequeño puede evolucionar diferentemente a causa de los efectos químicos y de transporte, relacionados con los efectos radiativos en la atmósfera”.

En este trabajo se analiza la evolución del área que cubre el hoyo de ozono, con el fin de contribuir al entendimiento de la evolución y el origen de las discrepancias entre la extensión observada y la modelada. Para hacer éste análisis se tomaron en cuenta los promedios mensuales del área del hoyo de ozono, tal y como se reportan por la NOAA-National Weather Services-Climate Prediction Center, para los años de 1982 al 2003 [Southern Hemisphere Winter Summary 2003, Fig. 4b, 4c, 4d].

3.2 Evolución del área del hoyo de ozono antártico.

Cuando se analizan los datos del Área del Hoyo de Ozono Antártico (AHOA) a muy alta resolución temporal (datos diarios), es difícil identificar un patrón de comportamiento a largo plazo (Fig. 3.1.). Por otra parte, si analizamos los datos del tamaño típico del “hoyo de ozono” con resolución anual, tenemos el problema opuesto, pues la pobre resolución temporal nos impide ver evidencias claras de un patrón definido de evolución (Fig. 3.2). Así que en este trabajo se decidió trabajar con los promedios mensuales de AHOA para los meses de Septiembre, Octubre y Noviembre por separado (Fig. 3.3 y tabla 3.1), estos datos se reportan con base en las mediciones de los instrumentos SBUV en el satélite Nimbus-7 y SBUV-2 en los Satélites de Orbita Polar de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera de los Estados Unidos de Norteamérica (NOAA por sus siglas en inglés de National Oceanic and Atmospheric Administration). En el NOAA-Winter Summary 2003, se encuentra la descripción de los instrumentos y satélites. Las incertidumbres y limitaciones asociadas a los instrumentos SBUV y SBUV-2 se encuentran descritos en WMO [2003, Capítulo 4, apéndice 4A].

Los datos para 1980 y 1981 no se tomaron en consideración pues no existen datos reportados para este lapso en todos los meses considerados, de manera que, no se consideran esos años con la finalidad de analizar series de tiempo continuas.

Como primer paso del análisis se calculan las tendencias generales de las series mensuales del AHOA [véase Apéndice B], ajustando las rectas con mínima dispersión a los datos, mediante el método de mínimos cuadrados (Fig. 3.3). La pendiente de cada una de las rectas estima la tendencia de crecimiento del AHOA para cada uno de los meses analizados, en el periodo de estudio 1983-2003.

En la Fig. 3.3 se observa que durante el mes de Septiembre el AHOA crece más rápido, en comparación con los meses de Octubre y Noviembre, de hecho el mes de Noviembre tiene la menor tasa de crecimiento por año. Sin embargo de esta figura no se pueden detectar señales de que el hoyo tienda a cerrarse, como parte del inicio de un proceso de restablecimiento, hacia la recuperación completa de la capa de ozono (por recuperación



Fig. 3.1 Valores diarios del área del hoyo de ozono antártico. La línea (-r-) corresponde al valor del hoyo para el año 2004. La línea (-a-) corresponde a los valores del año 2003, las líneas lisas corresponden a la máxima y mínima variación de los valores en el periodo 1994-2003 y la línea (-v-) corresponde al promedio de dicho periodo. Esta figura fue actualizada con los valores hasta del 29 de Noviembre 2004. Winter Summary Report, en el sitio web de la NOAA.

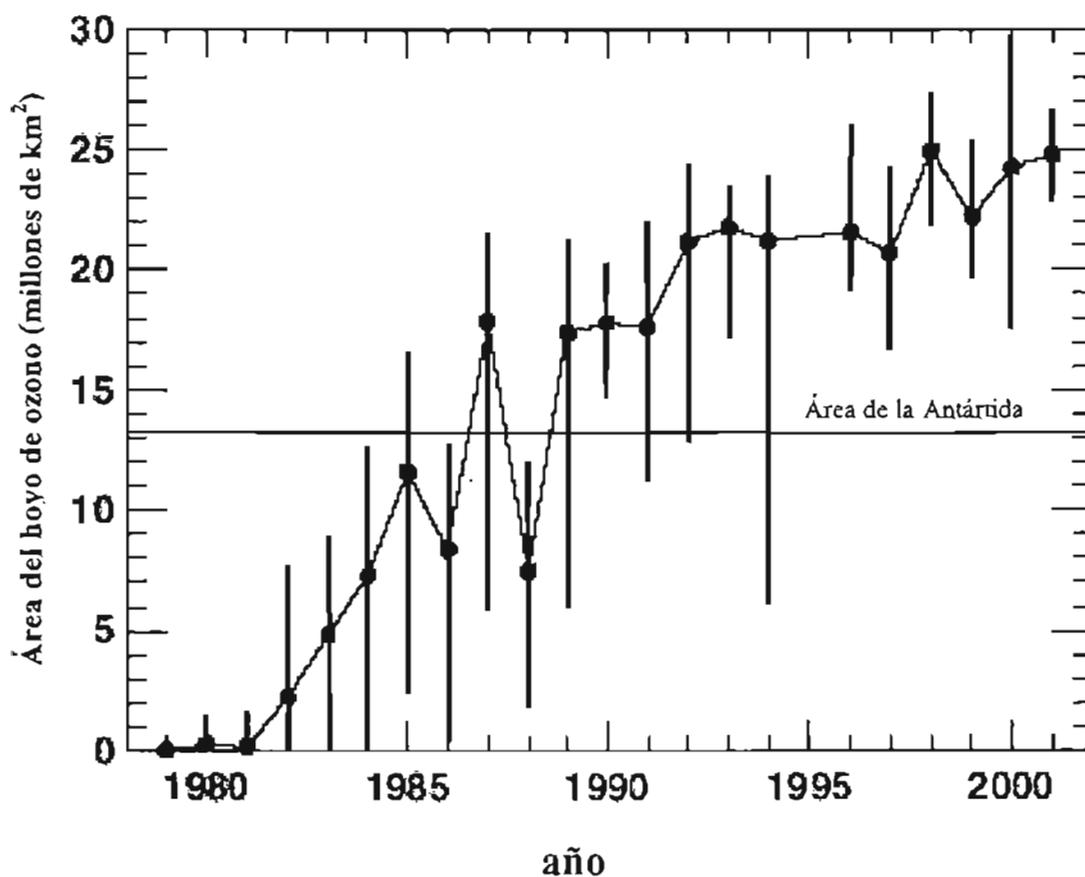


Fig. 3.2 Área del hoyo de ozono antártico. Los puntos ilustran los promedios diarios de las áreas registradas de Septiembre 7 a Octubre 13 para cada año.

Las líneas verticales muestran el rango de valores registrados durante las mismas fechas. Reporte 47, WMO [2003].

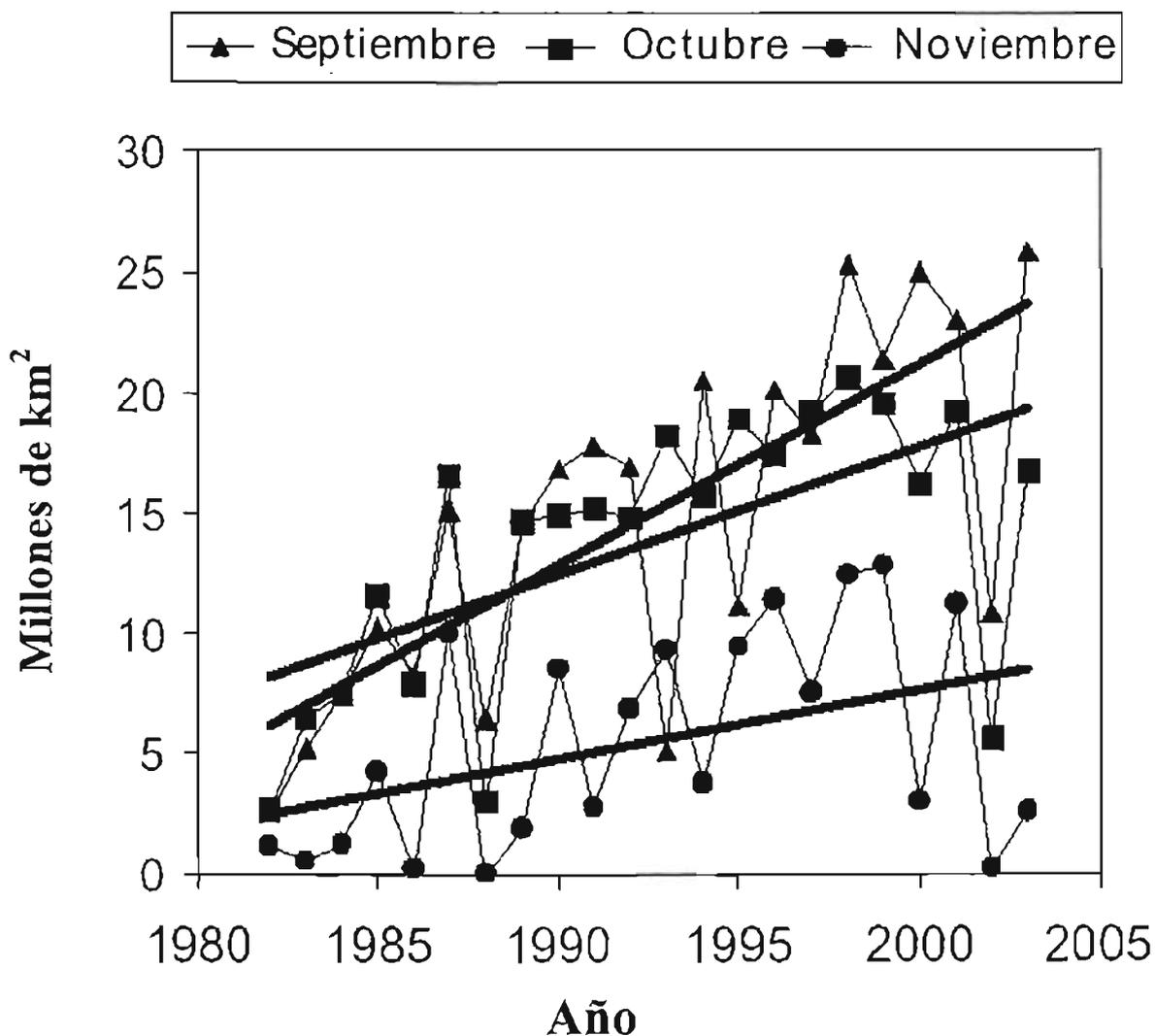


Fig. 3.3 Promedios mensuales del área del hoyo de ozono: Septiembre (líneas con triángulos), Octubre (líneas con cuadrados) y Noviembre (líneas con círculos oscuros), así como las tendencias generales (líneas rectas) para los meses de Septiembre, Octubre y Noviembre, durante el periodo 1982-2003, tal y como se reportan en el sitio web del NOAA-National Weather Services [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza 2005].

Año	Septiembre	Octubre	Noviembre	Año	Septiembre	Octubre	Noviembre
	Área en millones de km ²	Área en millones de km ²	Área en millones de km ²		Área en millones de km ²	Área en millones de km ²	Área en millones de km ²
1982	2.6	2.7	1.1	1993	5.1	18.2	9.3
1983	5.2	6.4	0.5	1994	20.5	15.7	3.7
1984	7.4	7.4	1.2	1995	11.1	18.9	9.4
1985	10.2	11.6	4.2	1996	20.1	17.4	11.4
1986	8.3	7.9	0.2	1997	18.3	19.2	7.5
1987	15.1	16.5	10.0	1998	25.3	20.6	12.4
1988	6.4	3.0	0.0	1999	21.4	19.5	12.8
1989	14.5	14.7	1.9	2000	25.0	16.2	3.0
1990	16.8	14.9	8.5	2001	23.0	19.2	11.2
1991	17.8	15.2	2.8	2002	10.8	5.6	0.2
1992	16.9	14.8	6.8	2003	25.8	16.7	2.6

Tabla 3.1. Área promedio del hoyo de ozono antártico (determinado por el área incluida en el contorno donde la abundancia de ozono total es de 220 DU) durante los meses de Septiembre, Octubre, Noviembre, como se detectaron por los instrumentos SBUV en el satélite Nimbus-7 y el SBUV-2 en los satélites de Órbita Polar de la NOAA. Estos datos corresponden al periodo 1982-2003 tal y como se reportan en el NOAA Winter Summary, donde se encuentra también la descripción de las fuentes [Alvarez-Madrigal M. y Pérez-Peraza J. 2005]. Una discusión de las limitaciones e incertidumbres de los instrumentos SBUV y SBUV-2 se encuentra en el reporte 47, del WMO [2003, Capítulo 4, apéndice 4A].

completa se entiende el retorno a los niveles observados hasta antes de 1980), puesto que las pendientes de las rectas son sistemáticamente positivas.

Sin embargo, es bien conocido que el EESC (Fig. 1.4) fue máximo en 1997 y se ha reducido de manera consistente desde entonces. En consecuencia se espera una reducción en las características del AHOA (profundidad y/o extensión) ya que éste índice fue diseñado para estimar el potencial de erosión de los gases contaminantes en la estratosfera, de hecho, de acuerdo al WMO [2003, Sección 1.8.3] “El EESC provee una estimación aproximada de la escala de tiempo para la recuperación del ozono”. Por tanto se espera que desde 1998 a la fecha el AHOA tenga una tendencia decreciente (oclusión). **No obstante la fuerte variación interanual en la serie completa del AHOA nos impide ver este efecto de manera directa (Figuras. 3.1, 3.2, 3.3), además de que en apariencia la tendencia general es creciente.** Por ello se decidió analizar la tendencia de los últimos 6 años (1998-2003), pues en ese lapso el EESC decreció de manera consistente: consecuentemente, lo que esperamos fue encontrar alguna diferencia en el comportamiento del AHOA, como un cambio en la tendencia de crecimiento, comparada con las tendencias observadas en otros lapsos equivalentes de tiempo. Además de que analizando el comportamiento de un grupo de datos se logra atenuar el efecto de la variación interanual. Para ello se diseñó un análisis que consiste en segmentar la serie total de cada mes en subconjuntos de 6 años y comparar las pendientes de los subconjuntos pasados con la pendiente del último subconjunto. Este análisis de subconjuntos es más adecuado para detectar los cambios en las tendencias que están ocultos cuando se analiza la serie completa de datos (1998-2003), ya que el grueso de la serie de datos tiene un gran peso sobre la tendencia general. Así que el análisis de subconjuntos es más adecuado para encontrar un patrón de comportamiento de largo plazo, pues proporciona una estructura de variación que reduce el ruido producido por las variaciones interanuales del AHOA.

Subconjunto considerado (6 años)	Meses de Septiembre	Meses de Octubre	Meses de Noviembre
	Pendientes. millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año
1982-1987	2.131	2.220	1.331
1983-1988	0.777	0.189	0.569
1984-1989	0.883	0.551	0.020
1985-1990	1.226	0.669	0.474
1986-1991	1.734	1.240	0.297
1987-1992	1.300	0.809	-0.029
1988-1993	0.049	2.189	1.586
1989-1994	-0.171	0.414	0.440
1990-1995	-0.920	0.711	0.277
1991-1996	0.271	0.594	1.291
1992-1997	1.217	0.651	0.443
1993-1998	2.954	0.600	0.826
1994-1999	1.294	0.740	1.446
1995-2000	2.297	-0.166	-0.654
1996-2001	0.877	-0.031	-0.403
1997-2002	-1.166	-2.157	-1.426
1998-2003	-0.894	-1.663	-2.246

Tabla 3.2. Tendencias del AHOA durante los siguientes subconjuntos de 6 años considerados en el análisis. Las pendientes se calcularon con base en los datos de las áreas promedio mensuales, tal y como se reportan en la página de Internet del NOAA-National Weather Service, Winter Summary 2003 [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza 2005].

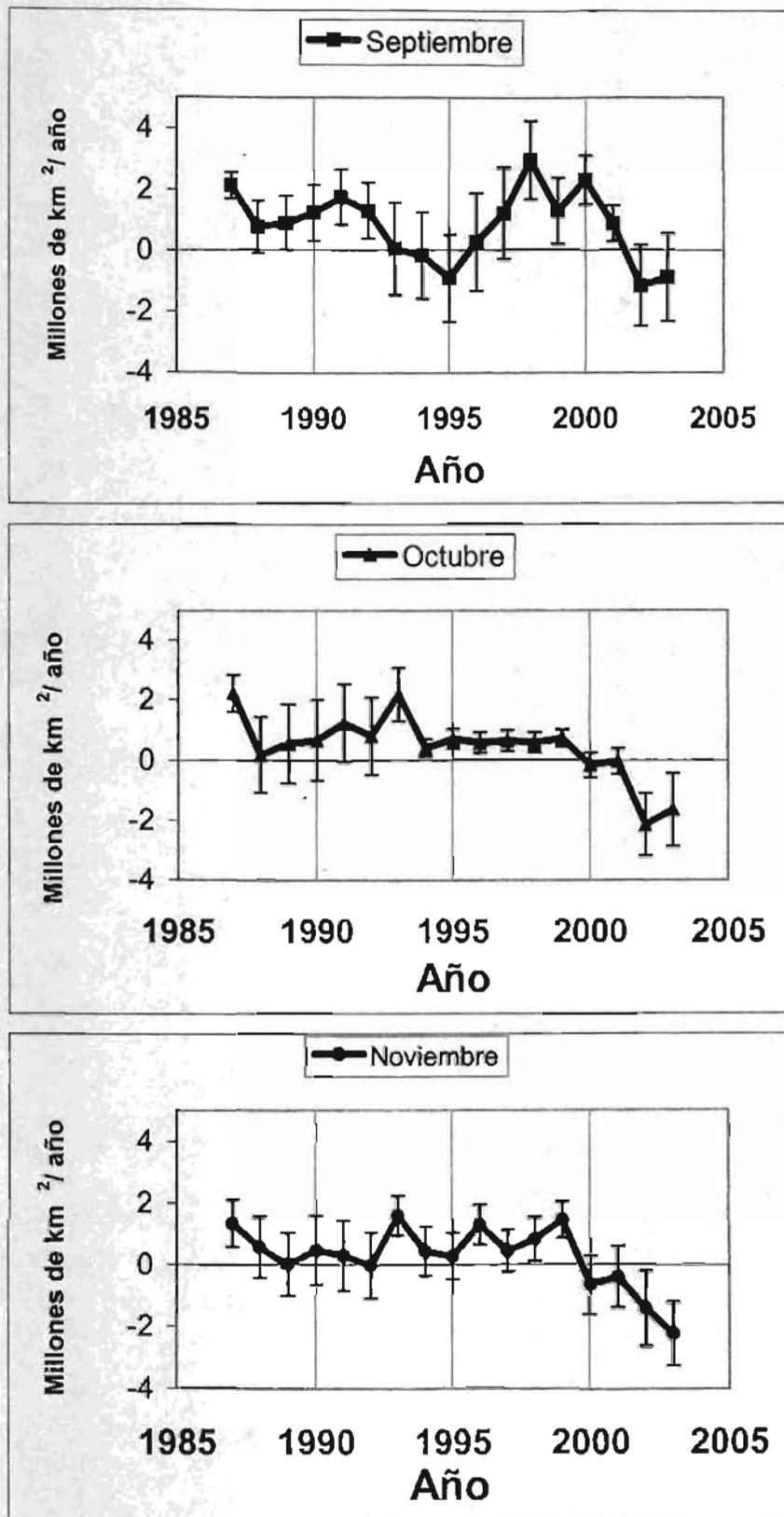


Fig. 3.4. Cambios en las pendientes de las líneas ajustadas a cada uno de los subconjuntos de 6 años, calculados en la Tabla 3.2. En el panel superior, la gráfica para los meses de Septiembre, en medio los meses de Octubre, y abajo los meses de Noviembre. Las barras verticales son los errores estándar de cada una de las pendientes [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza 2005].

Los cambios en las tendencias de los subconjuntos de 6 años se ilustran en la Fig. 3.4. Las barras de error corresponden a los errores estándares de las pendientes, de acuerdo al método de los mínimos cuadrados [véase Apéndice B], y representan una cuantificación de la incertidumbre que hay respecto del valor de la pendiente calculada, a causa del número de datos empleado y a la variación de los datos. El valor para 2003 representa el valor de la pendiente del subperiodo 1998-2003, el valor para 2002 corresponde a la pendiente de 1997-2002 y así sucesivamente, hasta utilizar el total de datos disponibles.

De acuerdo a la Tabla 3.2 (y la Fig. 3.4) la tendencia del AHOA es negativa en todos los meses que se analizan durante los subperiodos 1997-2002 y 1998-2003, esto en primera instancia podría ser interpretado como una señal de tendencia a la oclusión en todos los meses, desde algún año entre 1997-2002 hasta la fecha. Sin embargo, si analizamos sólo Octubre y Noviembre, se aprecia que la pendiente es consistentemente negativa desde el subperíodo de 1995-2000 hasta el 1998-2003. En otras palabras, los últimos cuatro subperíodos de 6 años han tenido tendencia negativa durante los meses de Octubre y Noviembre, lo cual implica una tendencia regular a la reducción del AHOA que inicia desde algún año del subperíodo 1995-2000 para estos meses, lo cual implica una diferencia con el mes de Septiembre donde la reducción inicia desde algún año entre 1997-2002.

No obstante, los resultados anteriores podrían estar influenciados por el AHOA anormal que se registró durante el año 2002 [p.e. Sinnhuber et al. 2003]. El valor del AHOA registrado en 2002 se considera como anormal, ya que se considera que no es representativo de la erosión total de ozono que tuvo lugar en la zona antártica, pues, aunque hubo una erosión extendida y estable, no se alcanzaron niveles de la cantidad total de ozono por debajo de los 200 DU, quedando en muchas localidades cerca del límite.

Por ello, se procedió a efectuar una estimación de la importancia de estos valores anormales que se observaron para el AHOA, en el análisis que efectuamos con base en los subperíodos y las implicaciones que pudiera tener para nuestra conclusión respecto de las señales de oclusión.

Para tal efecto, se calcularon las tendencias del AHOA bajo dos suposiciones adicionales: a) omitiendo el valor del AHOA 2002, y, b) utilizando los valores interpolados linealmente (entre 2001 y 2003) en lugar de los datos reportados. Los resultados de este

análisis se muestran en la Tabla 3.3 donde tenemos tres escenarios en total: (i) con los valores medidos para el AHOA, (ii) con los valores interpolados para el AHOA del 2002 y, (iii) considerando el AHOA como inválido. En estos tres escenarios sólo cambian los valores de las tendencias para los subconjuntos 1997-2002 y 1998-2003, el resto de las tendencias se mantienen igual, por ello en la Tabla 3.3 sólo se muestran los dos últimos valores de las pendientes ya que el resto se mantiene igual.

Los resultados de la tabla se pueden resumir como sigue: Cuando se omiten los valores para el AHOA 2002 o bien cuando se reemplaza por un valor interpolado, las tendencias de los meses Octubre y Noviembre permanecen como negativas, mientras que las tendencias para el mes de Septiembre se vuelven positivas (aunque decrecientes). Sin embargo, de acuerdo con el modelo de los mínimos cuadrados, el error en la estimación de las pendientes cambia, en cada escenario, por lo que la confianza estadística de que exista una tendencia negativa, es diferente para cada escenario [véase Apéndice B]. En la Tabla 3.3 podemos apreciar los valores calculados para la confianza, tomando en cuenta los años de los subconjuntos en que se encontró una tendencia negativa.

Para los meses de Octubre, con los valores del AHOA observados se tiene una confianza del 93.2% de que la tendencia sea negativa. Utilizando un valor interpolado se tiene un 85.2% y no considerando el valor, la confianza disminuye a sólo el 82.1 %. Así, en el caso menos favorable, se tiene una confianza del 82.1 % de que en efecto los valores de las tendencias sean una *señal de oclusión* para Octubre.

Haciendo un análisis similar para Noviembre, podemos observar que la confianza de que haya una *tendencia a la oclusión*, es de por lo menos el 91.44%.

El único caso diferente es el mes de Septiembre, donde la *señal de oclusión* sólo tiene una confianza de a lo más 56%, y es altamente sensible al valor utilizado para el AHOA 2002. Considerando que la medición del AHOA de Septiembre es anómala y que no pueda ser considerada como válida (el área medida), la tendencia negativa desaparece, aunque en todos los escenarios permanece el comportamiento casi cíclico en el patrón de las tendencias para este mes. Este comportamiento es una buena prueba para los modelos de abundancia de ozono polar estratosférico existentes, pues deben reproducir este comportamiento del AHOA, en caso contrario, se implicaría que existen factores que

modulan el AHOA durante Septiembre que no han sido considerados y que posiblemente tengan una periodicidad aproximada de 11 años.

	Año	AHOA en millones de km ²	Subconjunto de 6 años	Pendientes en millones de km ² /año	Confianza de la tendencia negativa
Septiembre	Escenario (i): Utilizando el valor medido para el AHOA 2002.				
	2002	10.8	1997-2002	-1.166	56% *
	2003	25.8	1998-2003	-0.894	
	Escenario (ii): Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002.				
	2002	24.4	1997-2002	0.777	----
	2003	25.8	1998-2003	0.271	
Escenario (iii): Omitiendo el valor para el AHOA 2002.					
2003	25.8	1997-2003	0.847	----	
Octubre	Escenario (i): Utilizando el valor medido para el AHOA 2002.				
	2002	5.6	1997-2002	-2.157	93.2% **
	2003	16.7	1998-2003	-1.663	
	Escenario (ii): Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002.				
	2002	17.95	1997-2002	-0.393	85.2% **
	2003	16.7	1998-2003	-0.604	
Escenario (iii): Omitiendo el valor para el AHOA 2002.					
2003	16.7	1997-2003	-0.509	82.1% **	
Noviembre	Escenario (i): Utilizando el valor medido para el AHOA 2002.				
	2002	0.2	1997-2002	-1.426	97.7% **
	2003	2.6	1998-2003	-2.246	
	Escenario (ii): Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002.				
	2002	6.9	1997-2002	-0.469	94% **
	2003	2.6	1998-2003	-1.671	
Escenario (iii): Omitiendo el valor para el AHOA 2002.					
2003	2.6	1997-2003	-1.054	91.44% **	

* Considerando la pendiente negativa encontrada de 1997 a 2003 (véase Tabla 3.2)
 ** Considerando la pendiente negativa encontrada de 1995 a 2003 (véase Tabla 3.2)

Tabla 3.3. Sensibilidad de las tendencias del AHOA a diferentes suposiciones sobre el valor anormal del AHOA 2002 y la confianza estadística correspondiente a cada una de las tendencias negativas [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza 2005].

En resumen, las tendencias hacia la oclusión del AHOA para los meses de Octubre y Noviembre, a partir de 1995, tienen al menos un 82% de confianza, aun considerando la anomalía en el AHOA 2002. Las tendencias para el mes de Septiembre muestran un comportamiento diferente a los dos meses anteriores, presentan una alta sensibilidad al valor anómalo y un comportamiento casi cíclico que permanece bajo cualquier escenario.

Por lo anterior, con el fin de proporcionar una escala de tiempo a la variación cíclica en las tendencias del AHOA durante Septiembre y para iniciar la búsqueda del posible origen de esta variación, se comparó el comportamiento de las tendencias con el correspondiente índice de Flujo Solar a los 10.7 cm de longitud y con el índice de actividad geomagnética Ap en la Fig. 3.5. En esta figura pueden apreciarse los cambios en las pendientes para los subconjuntos de 6 años, que siguen aproximadamente las variaciones de estos índices mensuales, excepto la pendiente para el subconjunto correspondiente a 1993-1998.

También se calcularon las pendientes variando el tamaño del subconjunto a 5 y 7 años; el valor alto en 1993-1998 permanece fuera del patrón de la variación de los índices, implicando que este valor alto no depende de la longitud del periodo utilizado (Fig. 3.6).

Estos índices de actividad fueron seleccionados como primera opción, por tres características que los hacen propicios: a) que su variación estaba en la misma escala de tiempo, b) que están disponibles en índices equivalentes (mensuales) para el mismo periodo de tiempo y c) que implican una inyección de energía directo a la atmósfera superior de la región antártica (por medio de fotones, partículas rápidas, campos eléctricos, etc.). Esta inyección de energía potencialmente puede incrementar la temperatura, afectando las condiciones físicas requeridas para la erosión química substancial del ozono. No obstante, debe notarse que existen muchos otros factores que no están considerados aquí y que pueden influenciar efectivamente el AHOA, tales como las variaciones en el flujo de las ondas planetarias, que tienen un impacto en el proceso del transporte y pérdida del ozono polar [p.e. Weber et al. 2003].

Una hipótesis para explicar por qué se aprecia el comportamiento casi cíclico, sólo en las tendencias del AHOA para los meses de Septiembre, es la siguiente: Al ser el mes más frío de los tres (Fig. 1.5), las masas de aire están relativamente estables dentro del Vórtice Polar antártico, así que, el ozono existente sobre cada localidad geográfica refleja mejor el resultado de los procesos locales de producción-destrucción de cada año. Por tanto, las

variaciones en los factores locales (como la radiación solar, los Rayos C3smicos, los contaminantes, etc.) que inciden en el agotamiento del ozono local se reflejan mejor en las mediciones del AHOA. Durante los meses de Octubre y Noviembre la regi3n ant3rtica es m3s caliente (Fig. 1.5), pues la iluminaci3n solar est3 presente m3s tiempo, esto intensifica las corrientes convectivas de aire en el 3rea, propiciando el transporte de ozono proveniente de diversas localidades y altitudes, as3 que el ozono medido sobre una localidad en estos meses refleja la cantidad transportada de ozono as3 como la producci3n neta local. Por lo tanto, el efecto de la variaci3n interanual de los factores locales en la cantidad total de ozono queda encubierto en las mediciones. Esta hip3tesis bien podr3a enfocar una investigaci3n futura para explicar las diferencias observadas.

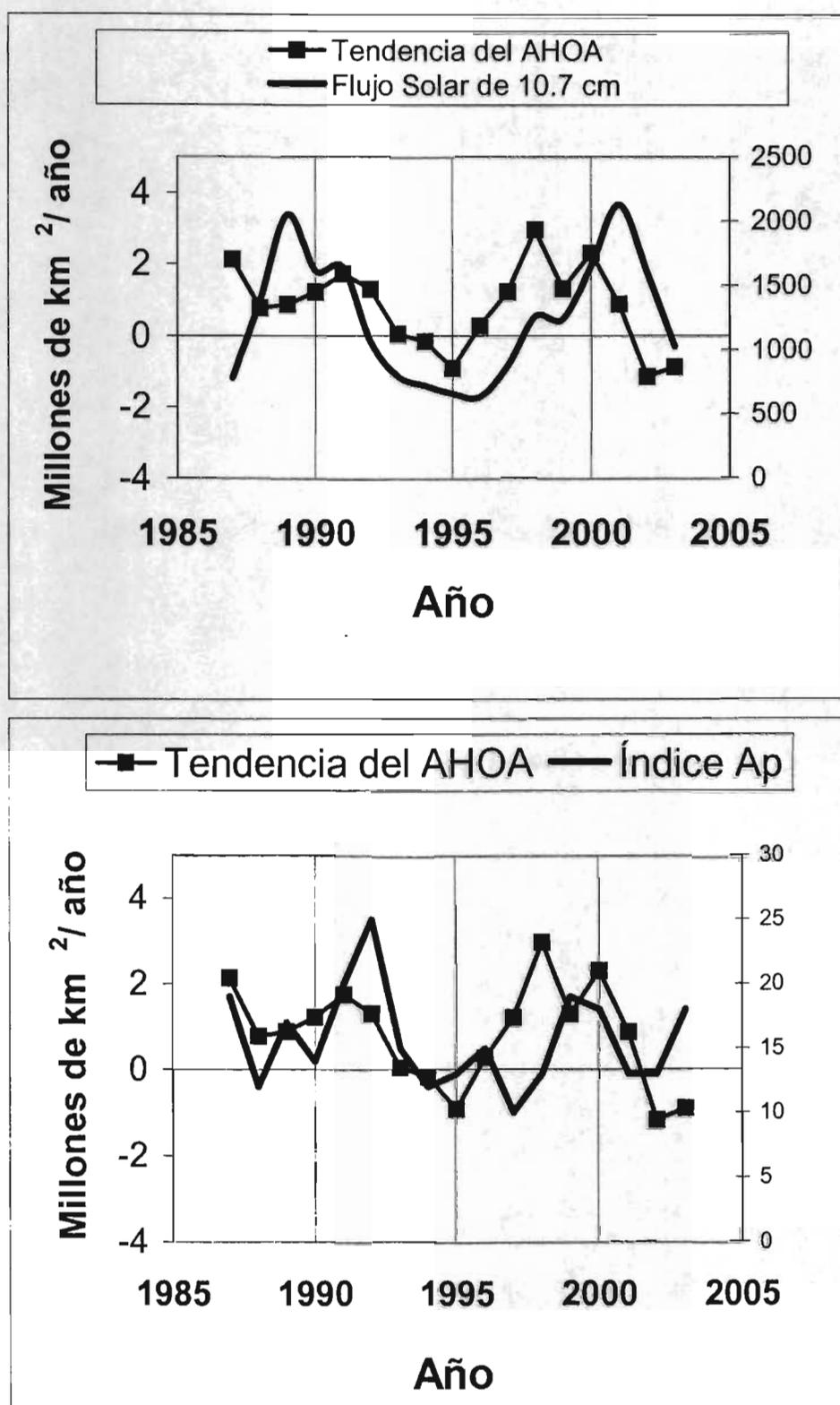


Fig. 3.5 Cambios en las tendencias de los subconjuntos de 6 años de promedios mensuales de AHOA, comparados con los promedios mensuales del índice de Flujo Solar de 10.7 cm y con el índice Ap de actividad geomagnética durante el mes de Septiembre. [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza 2005].

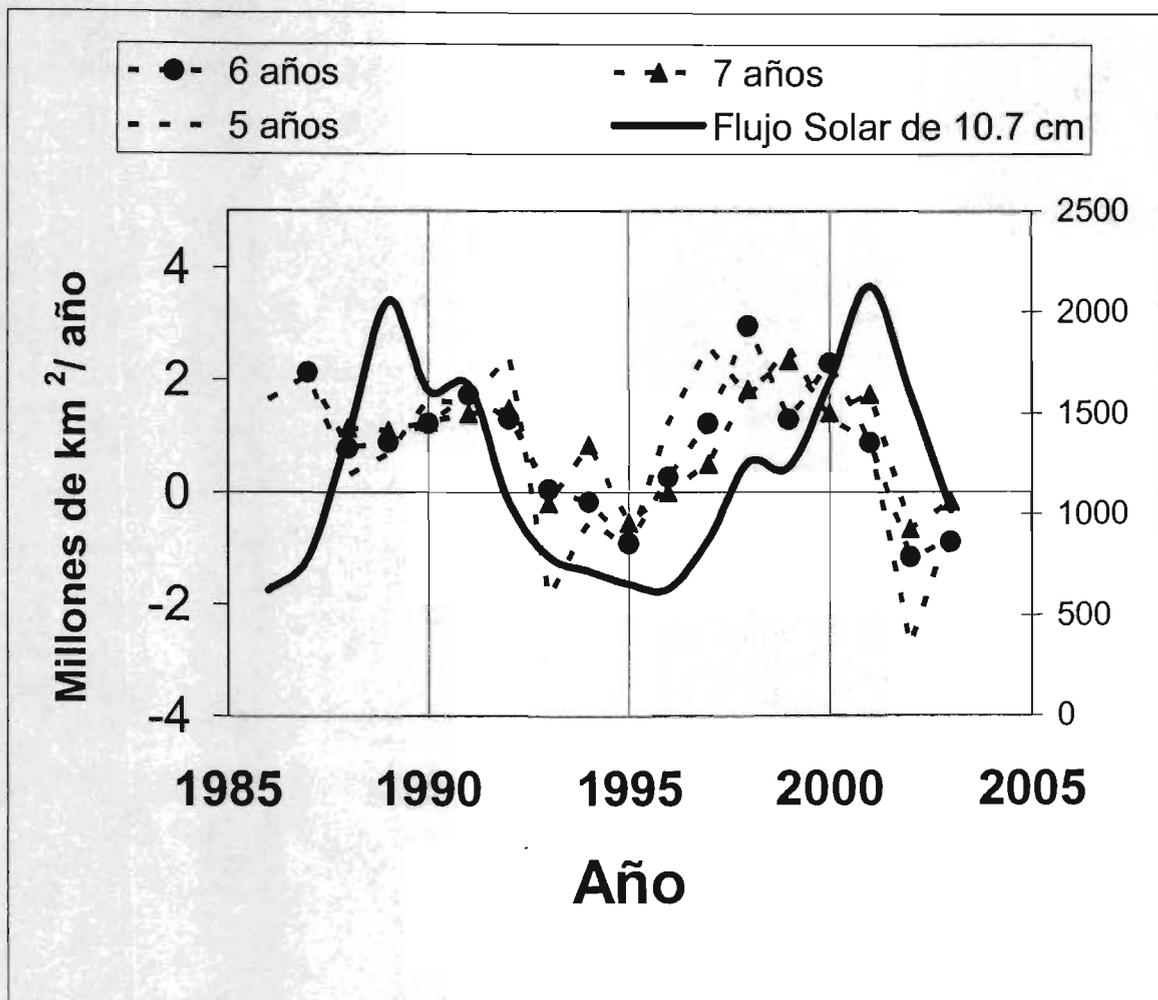


Fig. 3.6. Cambios en las pendientes para los promedios mensuales del AHOA durante Septiembre, para subconjuntos de diferentes tamaños (5,6 y 7 años, con líneas punteadas, con círculos y triángulos oscuros respectivamente), comparados con el índice de Flujo Solar a 10.7 cm. [Alvarez-Madrigal y Pérez-Peraza 2005].

3.3 Sensibilidad de las evidencias de oclusión a la anomalía en el AHOA 2002.

El análisis de sensibilidad de los resultados al dato anormal para el AHOA 2002 muestra que las *evidencias de oclusión* no se afectan a consecuencia de este valor. Es decir, aún ignorando el valor de 2002, o bien utilizando un valor interpolado, la tendencia a los valores negativos en las pendientes para Octubre y Noviembre se conservan, por tanto, el hoyo *tiende a la oclusión*, aunque la tendencia para el AHOA de Septiembre se transforme a positiva, (de acuerdo a los resultados presentados en la sección 3.2), pues el hoyo tiende a durar menos tiempo y a ocupar menos área.

Sin embargo, a pesar del cambio de signo en la tendencia de Septiembre, la conducta cíclica de la tendencia se mantiene y sugiere la existencia de una contribución casi cíclica de algunos factores adicionales. El hecho de que este efecto se encuentre sólo para el AHOA de Septiembre reduce la posibilidad de que el efecto sea por consecuencia de errores de tipo sistemático en las mediciones. De otra manera se encontraría el mismo comportamiento en los AHOA de los otros meses analizados.

Como éste comportamiento cíclico en las tendencias de los subconjuntos de seis años para Septiembre no se ve afectada por el valor anormal de AHOA 2002, (aunque sus pendientes pasen de negativas a positivas), implica que no hay evidencia estadística para afirmar que el AHOA de Septiembre alcanzó ya su máximo valor, pues en el último subconjunto 1998-2003 se podría incluso tener una tendencia positiva (aunque muy baja), implicando que el hoyo aún podría crecer durante Septiembre.

Respecto del contraste que se hizo con los índices de actividad geomagnética y solar, se debe mencionar que no siguen exactamente las variaciones de las pendientes para los subconjuntos de Septiembre y que existe una desviación importante para el caso del

subperiodo 1993-1998, sin embargo, este contraste nos provee de una escala de tiempo para la variación del comportamiento de tipo cíclico, que permanece igual sin importar si el AHOA 2002, fue o no anómalo. Este comportamiento es una buena prueba para los modelos de abundancia de ozono estratosférico existentes, pues deben reproducir este comportamiento del AHOA, en caso contrario, se implicaría que existen factores que modulan el AHOA durante Septiembre, que no han sido incorporados adecuadamente en los modelos y que posiblemente tengan una periodicidad aproximada de 11 años.

3.4 Conclusiones.

La evolución en el AHOA durante los meses de Octubre y Noviembre muestra signos de una inversión en la tendencia de crecimiento, que se interpreta como la fase inicial del proceso de recuperación del ozono antártico hacia los niveles de 1980 y anteriores. Para estos meses la tendencia a la oclusión inicia a partir de algún año entre 1995 y el 2000. Esta conclusión se mantiene aún considerando que el valor medido del AHOA en 2002 pudiera ser no confiable. Tomando en cuenta el valor observado para el AHOA 2002 se encuentra que la tendencia a la oclusión tiene al menos un 93% de confianza. Ignorando el valor del AHOA 2002 (por ser anormal) o reemplazando éste por un valor interpolado, la confianza es de al menos 82%.

La evidencia de la evolución del AHOA durante Septiembre es diferente, pues la tendencia a la oclusión en este mes tiene a lo más un 56% de confianza, y además, esta evidencia es sensible al valor que se considere para el AHOA 2002. Reemplazando el valor medido en 2002 por un valor interpolado o ignorando el valor registrado por ser anormal, la tendencia deja de ser negativa para este mes. Por lo tanto consideramos que para Septiembre no se tiene una evidencia contundente de oclusión.

Sin embargo, para el AHOA de Septiembre, se encontró un comportamiento peculiar en las tendencias de los subconjuntos de tamaño 6 años, pues muestran un comportamiento tipo cíclico en los pasados 22 años, y esta conducta no se ve afectada por el valor anómalo que el AHOA 2002 pudiera tener. Estas variaciones siguen un periodo similar al que tienen los correspondientes índices mensuales para la actividad geomagnética (índice A_p) y para el índice de actividad Solar (Flujo de 10.7 cm). Este comportamiento peculiar detectado para Septiembre constituye una buena prueba para los modelos de abundancia de ozono estratosférico existentes, pues deben reproducirlo, en caso contrario, se implicaría que existen factores que modulan el AHOA, que no han considerados y que posiblemente tengan una periodicidad aproximada de 11 años, como las variables características de los fenómenos que implican las relaciones Sol-Tierra.

APÉNDICE A

Principales riesgos sobre la biosfera a causa de la reducción en la densidad del ozono estratosférico.

Contenido:

A1	Introducción	65
A2	Riesgos para la salud humana por exposición a la RUV	68
A2.1	Niveles de exposición	70
A2.2	Factores variables en la exposición	70
A2.3	Medidas de protección	71
A2.3.1	Uso de ropa adecuada	71
A2.3.2	Uso de sombreros	71
A2.3.3	Uso de bloqueadores solares	72
A2.3.4	Uso de protección ocular	72
A2.3.5	Protección ocupacional	72
A2.4	Conclusiones	73
A3	Efectos del agotamiento de la capa de ozono estratosférico sobre el fitoplancton Antártico	74
A4	Consecuencias económicas de la destrucción del ozono estratosférico	76
A4.1	Impacto macroeconómico	78
A4.5	Estructura e interés de las industrias afectadas	79
A4.6	Disponibilidad y costo de los productos sustitutos	80
A4.7	Negociaciones e intereses económicos internacionales	81
A4.8	Conclusiones	82

A1 Introducción

La radiación ultravioleta (RUV), la visible y la infrarroja, se conocen como radiación óptica, a causa de sus efectos sobre el ojo humano. La RUV se clasifica con frecuencia en tres rangos, que son:

- 1) UVA de 100 a 280 nm
- 2) UVB de 280 a 315 nm
- 3) UVC de 315 a 400 nm

La interacción de esta radiación con la materia puede darse mediante los procesos de absorción, transmisión, reflexión, refracción y difracción. En el mayor número de casos uno de estos procesos es el dominante, aunque los otros se manifiesten a menor escala. La RUV puede causar alteraciones en la materia sólo cuando ésta tiene la capacidad para absorberla.

En los sistemas biológicos la RUV produce excitación electrónica, que tiene como consecuencia diversos efectos que se manifiestan en la disociación de moléculas, fluorescencia, formación de radicales libres (como en el caso del daño químico) y degradación en calor (como en el caso del daño térmico).

La RUV ambiental se emite por muchas fuentes y se produce principalmente por alguno de los siguientes procesos:

- 1) Incandescencia
- 2) Arcos eléctricos
- 3) Emisión Láser

La fuente principal de la RUV es el Sol (en la superficie terrestre), que es una fuente incandescente. Las longitudes de onda y la intensidad relativa de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre, se afecta por un gran número de factores y procesos ambientales que incluyen la absorción, la dispersión y la reflexión.

El ozono que se encuentra en la estratosfera forma un “escudo” que detiene gran parte de la RUV proveniente del Sol, debido a que la banda de absorción del ozono está centrada en los 250 nm y se extiende hasta los 350 nm, esto lo hace un elemento que elimina efectivamente casi toda la UVC, la UVB y aproximadamente la mitad de la UVA [Boal y Rouch, 1989]. Pero en la cantidad de RUV que llega a la superficie también influyen (aunque en menor medida) las condiciones meteorológicas, como la nubosidad, la contaminación del aire y la cantidad de polvo [WMO, 2003].

La cantidad de ozono “protector” está disminuyendo rápidamente a causa de la acumulación de grandes cantidades de contaminantes como los CFCs (Capítulo 2), que son subproductos de la actividad industrial de las décadas de 1950 y 1960 principalmente, cuando se utilizaron estos compuestos de manera masiva como propelentes de productos en aerosol y como refrigerantes. Los CFCs no reaccionan con facilidad bajo condiciones normales al nivel de la superficie terrestre, pero cuando alcanzan alturas superiores a los 15 km la RUV los disocia fácilmente, liberando los átomos de cloro, los cuales “atacan” inmediatamente al ozono circundante de manera directa o mediante un mecanismo de acoplamiento entre la química del Br y la del Cl [Rowland, 1997], de manera que un átomo de Cl puede destruir hasta 100,000 moléculas de ozono mediante los ciclos catalíticos (véase Capítulo 2), antes de migrar hacia las zonas bajas de la atmósfera donde se remueve (el átomo de Cl) a través de la precipitación .

Adicionalmente a estos procesos, existen fenómenos naturales que acentúan la degradación del ozono estratosférico [Capítulo 2], como las NEP y las erupciones volcánicas.

Todos estos fenómenos han provocado un desequilibrio en el balance normal entre la creación y la destrucción del ozono estratosférico, que usualmente inicia su producción a partir de la disociación de oxígeno molecular (cuando el oxígeno molecular absorbe la RUV) y se destruye cuando el ozono se disocia por la acción de la RUV, creándose un ciclo balanceado [Capítulo 2].

La actividad antropogénica de gran escala ha propiciado un desequilibrio de este balance que es muy notable en estas últimas décadas (a partir de 1980). Como consecuencia el contenido total de ozono se deteriora, especialmente en la región antártica durante la primavera del hemisferio Sur, que es cuando ocurre una disminución dramática del

contenido de ozono en esa región, que se conoce como el “hoyo de ozono” antártico [Capítulo 1 y 3].

Por lo anterior se esperan grandes cantidades de RUV (especialmente de UVC y UVB) alcanzando el nivel de la superficie terrestre (especialmente en la región antártica), con el consiguiente riesgo para todas las especies biológicas y para el medio ambiente global.

A2 Riesgos para la salud humana por exposición a la RUV

La interacción de la RUV ambiental con los animales y humanos se limita a la piel y los ojos. El tipo de daño y la extensión depende de la cantidad de energía que se absorba, de la longitud de onda y de la duración de la exposición [Parrish, et al., 1978].

Para longitudes de onda menores a los 300 nm, los principales factores que influyen en la penetración y absorción de la piel son:

- 1) el grosor de la piel
- 2) el contenido de aminoácidos
- 3) el contenido de ácidos nucleicos
- 4) el contenido de Melanina

La importancia de estos factores varía de acuerdo con el tipo y sitio de la piel, así como de cada individuo. Para longitudes de onda entre los 350 y los 120 nm la Melanina es el principal factor de absorción en la epidermis. A nivel celular la exposición a la RUV tiene como resultado la modificación del material genético (DNA), aunque la mayor parte del daño se repara eficientemente por cada célula [Tenkate, 1998]; si el daño es muy extenso, algunas de las alteraciones del DNA permanecerán como mutaciones permanentes. Se piensa que estas mutaciones son un paso en la formación de cáncer.

La absorción del DNA es máxima a los 260 nm (UVC), es leve en el rango de la UVB y es prácticamente indetectable a longitudes de onda superiores a los 320 nm (UVA).

En el ojo, las consecuencias por sobreexposición a la RUV son las siguientes [Marsall, 1991]:

- 1) Queropatías de banda nodular
- 2) Pigecula

- 3) Pterigium (pterygium)
- 4) Fotoqueratitis
- 5) Carcinoma epidérmico (en córnea)
- 6) Fotoconjuntivitis
- 7) Cataratas
- 8) Fotoretinitis
- 9) Edema cistoide macular
- 10) Degeneración macular asociada con la edad

Aunque la piel reacciona de una manera protectora y reparadora, la exposición de la piel a la RUV tiene también consecuencias positivas, por ejemplo la síntesis de la vitamina D y el mantenimiento de la habilidad para soportar exposiciones repetidas a la RUV. Las consecuencias de una larga exposición de la piel a la RUV son:

- 1) Eritema (Erythema)
- 2) Quemaduras solares
- 3) Bronceado (coloración de la piel)
- 4) Foto sensibilización.

Las quemaduras solares, en su forma menos agresiva, consisten en un enrojecimiento de la piel (eritema) y aparece después de 8 horas de exposición a la RUV y desaparece en pocos días. En su forma severa las quemaduras resultan en inflamación, ampollas y caída de la piel (peeling). Los factores que determinan las dosis que inducen al eritema son: longitud de onda, tiempo de exposición, tipo de piel y pigmentación del sujeto.

La UVA, UVB y UVC pueden inducir eritema, sin embargo las longitudes más eficientes para ello están entre 250-290 nm [Tenkate, 1998].

Además de estos efectos severos inmediatos, la RUV es responsable de algunas condiciones que se evidencian en años. Por ejemplo el envejecimiento y el cáncer en la piel, ambos resultan de la exposición acumulada a la RUV. Los cánceres de la piel son los que se detectan con mayor frecuencia como cánceres malignos en los humanos.

Los tumores tienen tres grandes tipos asociados a la exposición solar: los carcinomas celulares escamosos (SCC), el carcinoma basal celular (BCC) y el melanoma maligno. Los dos primeros tipos (SCC y BCC) se conocen como cáncer de la piel tipo no-melanoma (NMSC) y no se consideran de tipo maligno.

A2.1 Niveles de exposición

Para la mayoría de personas el Sol es la fuente principal de RUV, por tanto el principal factor de exposición es el tiempo que pasa una persona dentro o fuera de una construcción. Los resultados de diversos estudios [Tenkate, 1998] indican que los trabajadores que laboran bajo techo reciben anualmente de 3 a 5 veces menos RUV que los trabajadores que laboran en exteriores (excluyendo la exposición que tengan por recreación).

Pero los trabajadores que laboran bajo techo suelen recibir en dos semanas (de asueto anual) más RUV que durante todo el año, por lo que la exposición conduce a un eritema perceptible en su piel no aclimatada, cuando reciben la Dosis Mínima para causar Eritema (MED) que es de 200 J/m^2 .

A2.2 Factores variables en la exposición

Existen un gran número de factores que influyen en la cantidad de la RUV a la que se pueden exponer las personas (sin riesgo).

El factor principal es el nivel ambiental de RUV solar, el cual varía de acuerdo con una multiplicidad de variables como la altitud, la latitud y la estación del año. Sobre una localidad, estos niveles cambian constantemente durante el día. Por ejemplo, a mediodía el nivel de la RUV a 300 nm es 10 veces mayor que el nivel a las 9:00 o a las 15:00 hrs, esto implica que las personas con piel muy clara y sensible pueden sufrir quemaduras en 25 min. de exposición a mediodía o en 2 horas de exposición después de las 15 horas.

La geometría de la exposición también es un factor importante en la dosis que cada uno recibe, los estudios muestran que las superficies verticales del cuerpo reciben cerca de la mitad de RUV que las superficies horizontales (como la parte superior de la cabeza y los hombros), e indican que la nariz y las mejillas son las superficies que reciben las dosis más altas, así que un sombrero de ala es un buen protector de la piel, ya que reduce la exposición por un factor de 2 en la piel y al menos de 4-5 en los ojos [Diffey et al., 1979].

Para la exposición de la piel influyen también los factores biológicos y genéticos que incrementan la sensibilidad a la RUV, dentro de estos factores están el albinismo, el

xerodermia pigmentosum que es un raro tipo de desorden genético que se caracteriza por una baja respuesta reparadora a los daños que la RUV causa al DNA de la piel y el tipo de piel (el tipo I siempre se quema, a veces se pela (despelleja) y nunca se pigmenta, el tipo IV nunca se quema y se pigmenta fácilmente).

Otros factores adicionales a considerar son: la reflexión en superficies como la nieve, la arena y el agua, el uso de las medidas de protección (como lentes), las sombras disponibles (por árboles, estructuras, etc.) y la conducta personal (como la exposición voluntaria a la RUV por recreación).

A2.3 Medidas de protección

Los riesgos asociados a la exposición de RUV producida por fuentes naturales (o artificiales) se pueden reducir mediante el uso apropiado de medidas de protección, como el uso de ropa adecuada, sombreros, cascos, gafas (goggles), lentes y el uso de bloqueadores solares en forma de loción para la piel.

El grado de protección se reduce a causa de conductas personales tales como la ingestión de drogas fotosensibilizadoras o por reacciones químicas alérgicas debidas al uso de sustancias cosméticas en contacto por la piel. Por lo que la educación es un factor determinante como medida de control.

A2.3.1 Uso de la ropa adecuada

El uso de ropa protectora es de las medidas más simples para reducir la exposición a la RUV. El grado de protección que ofrece la ropa depende de la fibra de que está hecha. Las fibras que son visualmente opacas absorben mejor la RUV, sin embargo la estructura de la fibra es más importante para establecer su valor de protección. El color y el grosor no son determinantes para establecer el grado de protección.

A2.3.2 Uso de sombreros

Los sombreros tienen una marcada influencia como protección. Los sombreros de ala corta no proporcionan una protección en todos los sitios de la cara, las gorras tipo base-ball

ofrecen buena protección en la nariz pero no son eficientes en otros sitios de la cara. Para una protección razonable el sombrero debe tener alas de por lo menos 7.5 cm.

A2.3.3 Uso de bloqueadores solares

Los bloqueadores solares son preparaciones químicas con la propiedad de atenuar la transmisión de la RUV solar hacia la piel por medio de la absorción, reflexión o dispersión. Los bloqueadores solares pueden contener óxido de zinc o dióxido de titanio y proveen de protección contra el espectro completo de la RUV.

Se consideran efectivos los protectores solares con un factor de protección solar (SPF del inglés Solar Protection Factor) de al menos 50 para protección personal.

A2.3.4 Uso de protección ocular

Los lentes para Sol y las gafas (goggles) se usan como protección contra la RUV ambiental, sin embargo la atenuación que producen se relaciona más con el diseño, forma y posición de uso, que con las propiedades de los materiales mismos [p.e Diffey y Cheeseman, 1992; Rosenthal et al., 1986]. La mejor protección de este tipo la proporcionan las gafas (goggles) a causa de la protección lateral que proporcionan.

A2.3.5 Protección ocupacional

Los trabajadores tienen un conjunto de medidas administrativas, de ingeniería y de equipo especial orientadas a la protección de la RUV. Por ejemplo, la rotación de turnos de trabajo que minimice la exposición al Sol, la substitución del uso de fuentes adicionales de RUV (como lámparas UV), el uso de superficies reflejantes, el uso de materiales absorbentes de RUV, el uso del equipo protector como cascos y ropa de fibras adecuadas para favorecer la absorción de la RUV.

A2.4 Conclusiones

La exposición a la RUV solar tiene diferentes efectos en los individuos, sin embargo se pueden tomar una buena cantidad de medidas de protección adecuadas, de manera que se pueda reducir el impacto de la exposición a este tipo de radiación. Por lo que la educación tiene un papel muy importante para preparar a las personas para vivir en un ambiente con mayor cantidad de RUV (como el que se espera en el caso de que se continúe el deterioro de la capa de ozono estratosférico).

Es importante saber que la tolerancia a la exposición depende de la edad y que se distinguen claramente dos grupos: uno el de menores de 18 años (menores) y el otro formado por el resto (adultos). La dosis en ambos grupos sirven para definir la razón de afinidad solar (SAR del inglés Solar Afinity Ratio) como la exposición promedio anual antes de los 18 años y la exposición promedio anual después (como adultos). Este índice ha mostrado utilidad como factor de riesgo en el desarrollo del cáncer de piel de tipo no melanoma (NMSC), mientras mayor es el factor, mayor es la probabilidad.

El uso de bloqueadores solares atenúa el riesgo, pues se ha encontrado que personas con SAR=3 que usaron bloqueador solar con SPF de 7.5 cuando niños, pueden esperar un 84% en la reducción de la probabilidad de desarrollar este tipo de Cáncer de piel (NMSC) antes de los 55 años y si utilizaron un SPF de 2 la reducción en el riesgo es de 43-60% [Tenkate, 1998]. Lo que muestra que es posible tomar medidas para atenuar el impacto de la RUV.

También se ha empezado a investigar el posible impacto debido al incremento de la RUV a causa del deterioro de la capa de ozono estratosférico. Las primeras estimaciones indican que para los adultos el riesgo de desarrollar cáncer tipo NMSC aumenta en poco menos del 5% [Tenkate, 1998], si no hay cambios en su exposición habitual, sus hábitos de vestir y el clima de la región que habita.

Para los niños el riesgo es mayor, se estima un aumento entre el 10-15%. De respetarse la reducción en el uso y producción de las sustancias que erosionan el ozono conforme a las recomendaciones del protocolo de Montreal, sus diferentes enmiendas y ratificaciones [Capítulo 1], el riesgo de desarrollo de cáncer de piel tipo NMSC será menor al estimado anteriormente.

A3 Efectos del agotamiento de la capa de ozono estratosférico sobre el fitoplancton antártico

El fitoplancton se considera como la base de la cadena alimenticia para la mayoría de animales terrestres, por lo que es de gran importancia revisar el posible efecto que tendría un aumento en la RUV a nivel de la superficie, pues también se transmite al interior de los lagos, mares y océanos.

Una de las zonas más afectadas sería la Antártida, pues la disminución de la cantidad total de ozono es mucho mayor en esa región, en comparación con el resto del planeta [Capítulo 2], por lo que se espera una manifestación más evidente de los efectos por una sobreexposición de los organismos vivientes a la RUV.

Cuando la RUV se transmite hasta unas muestras de fitoplancton, se ha observado una inhibición de la fotosíntesis como respuesta [Lubin, et al. 1992; Bucher y Prézelin, 1996]. Estos resultados sirven para evaluar el impacto de la destrucción de la capa de ozono sobre la productividad del fitoplancton.

Actualmente se tiene poca información respecto de los efectos de la RUV sobre la capacidad de fotosíntesis en aguas abiertas. Los datos obtenidos en diferentes regiones y posteriormente estudiadas en “botellas” son los únicos estimadores con que se cuenta y revelan parte de las interacciones de la RUV con el fitoplancton en el agua. Por ejemplo, se ha encontrado que la fotosíntesis del fitoplancton antártico, se inhibe en un ambiente cargado de RUV y que la inhibición es mayor para las muestras que provienen de regiones que se encuentran debajo de donde se manifiesta el “hoyo de ozono” [Neal et al., 1998].

Sin embargo para hacer evaluaciones precisas es necesario contar con modelos del comportamiento de la fotosíntesis en aguas abiertas, pues los modelos existentes no se

pueden extrapolar adecuadamente dado que se han desarrollado a partir de observaciones sobre muestras confinadas en “botellas”.

La mezcla vertical del fitoplancton tiene un efecto directo en la eficiencia fotosintética observada en una columna de agua, así que es necesario tomarla en cuenta para determinar cómo afecta la dinámica de las capas de fitoplancton a diferentes profundidades y a diferentes temperaturas.

Neal [1998] presenta un modelo de capacidad fotosintética influenciada por la RUV en presencia de una dinámica de las mezclas verticales, complementado y restringido por observaciones experimentales en la región antártica durante la primavera de 1993.

Sus cálculos de la cantidad de fotosíntesis que se lleva a cabo en una columna de agua, muestran que está fuertemente inhibida por la RUV en las partes cercanas a la superficie. También muestra que la inhibición puede aumentar o disminuir a causa de la mezcla vertical del fitoplancton, dependiendo de la profundidad de las capas analizadas. La inhibición más severa ocurre cuando la mezcla es rápida.

El análisis que presenta muestra que una reducción del 50% en la concentración normal promedio del ozono estratosférico causaría, en el peor de los escenarios, una disminución del 85% en la fotosíntesis que se lleva a cabo en una columna de agua, pero señala que es posible que se tengan variaciones hasta de $\pm 30\%$ por diferencias en la mezcla vertical, hasta un $\pm 46\%$ por diferencias en la sensibilidad del fitoplancton a la RUV y hasta un $\pm 15\%$ por efectos de la nubosidad ambiente.

Los resultados anteriores muestran que es poco fácil hacer una evaluación concluyente respecto del impacto del agotamiento de ozono y el consecuente aumento de la RUV ambiental sobre la capacidad fotosintética del fitoplancton.

Al parecer el impacto en la capacidad fotosintética está sujeto a condiciones cuyos efectos podrían competir en magnitud al efecto que tiene una mayor exposición a la RUV, por lo que se presume que existe una capacidad de adaptación para recuperarse de condiciones adversas, no sólo del fitoplancton, sino de la cadena alimenticia. Por tanto se espera que los cambios inducidos por un aumento en la RUV sean “manejables” o incluso “encubiertos” por los otros efectos ambientales. Sin embargo existe también la posibilidad de que todos los efectos sumados puedan llevar al sistema fuera de sus límites de recuperación natural, lo cual tendría un impacto muy negativo para el ecosistema global.

A4 Consecuencias económicas de la destrucción del ozono estratosférico

Quizá una de las consecuencias más importantes sobre la biosfera sea el impacto que tiene la destrucción del ozono estratosférico sobre la actividad económica, que es una de las actividades a la que el ser humano moderno le otorga una alta prioridad.

La destrucción del ozono y el cambio climático (calentamiento global) son ejemplos de problemas ambientales globales que demandan una respuesta internacional. Ambos tienen en común que son provocados por la emisión de gases específicos en la atmósfera. La destrucción del ozono tiene su origen asociado con la emisión de CFCs [Capítulo 2] y el calentamiento global lo tiene asociado a la liberación de gases relacionados con el efecto de invernadero (GHGs del inglés Greenhouse Gases), particularmente con la emisión de metano y el CO₂. Por ello se necesita una respuesta internacional coordinada, ya que pocas naciones están dispuestas a cargar con los costos económicos de controlar sus emisiones de gases, si otras naciones no asumen esfuerzos semejantes o equivalentes.

Ignorando una posible conexión entre ambos fenómenos [Schindell, Rind, y Lonergan, 1998], estos fenómenos tienen efectos económicos diferentes. En el caso de la destrucción del ozono la comunidad internacional se movilizó rápidamente desde la convención de Viena en 1985, hasta el Protocolo de Montreal sobre sustancias que erosionan la capa de ozono en 1987, del cual salió la meta de reducir al 50% la producción y el consumo de CFCs para 1999.

En contraste, el progreso del régimen de control de las emisiones de GHG's se ha desarrollado lentamente, como se puso de manifiesto al resistirse EUA a la adhesión a las políticas del Protocolo de Kyoto y al acuerdo de Bonn-Kyoto.

Las explicaciones convencionales respecto de la diferencia que se percibe en cada uno de estos dos casos señalan como factores a [Kenneth et al., 1994]:

- a) Una fuerte evidencia de la conexión entre la destrucción del ozono y los CFCs.
- b) La ausencia de una oposición concertada de la industria de los CFCs a las medidas de control en la producción y el consumo.
- c) La disponibilidad de productos alternativos en uno y otro caso.
- d) La distribución del costo beneficio en cada uno de los casos.

Sin embargo estos factores de diferencia no son del todo convincentes. Es cierto que el fenómeno del calentamiento global es mucho más complejo que el del agotamiento del ozono, lo cual implica una gran incertidumbre en la severidad de los efectos que se presumen.

En el caso del agotamiento del ozono, las medidas empíricas han demostrado que el problema es dramáticamente peor que lo predicho por los modelos, mientras que las mediciones del cambio en la temperatura han mostrado incrementos de la mitad de la cantidad estimada por los modelos computacionales. Además, hasta 1995 se empezó a tener un consenso razonable sobre las causas, mecanismos y los efectos potenciales del calentamiento global [Levy, 1997].

Si bien es cierto que el consenso sobre las acciones a tomar en el caso del ozono se facilitó por la poca oposición de la industria y la disponibilidad de sustitutos (contrario a lo que ocurre con el caso del calentamiento global), no siempre fue tan favorable la situación ya que al inicio de los 1980s la industria de los CFCs se opuso fuertemente y los sustitutos no estaban disponibles.

La diferencia en ambos casos radica más en la extensión de las industrias, el apoyo (o la oposición) que se brindó para el desarrollo de sustitutos, etc. Ello requiere un análisis de la estructura de las industrias relacionadas, las estrategias corporativas y la economía de los

productos y procesos de los sustitutos, además de las negociaciones entre países y los intereses económicos.

Algunos autores han sugerido, también, que el acuerdo sobre la reducción de los CFCs se facilitó porque los costos están distribuidos ampliamente, mientras que los beneficios estaban concentrados en pocas industrias líderes, notablemente en Dupont [Stigler, 1971].

Es mucho más difícil encontrar condiciones semejantes en el caso del calentamiento global, puesto que los costos están concentrados en las poderosas corporaciones que negocian con los combustibles fósiles, mientras que los beneficios están ampliamente distribuidos en todos los propietarios de los yacimientos de combustibles fósiles.

Estos dos casos ilustran la relevancia que pueden tener los negocios en los problemas ambientales globales y a la inversa.

A4.1 Impacto macroeconómico

Una diferencia fundamental entre ambos casos está en el impacto económico, los esfuerzos para controlar las sustancias asociadas con el agotamiento del ozono tienen un efecto a nivel sectorial, pero tienen un impacto macroeconómico muy pequeño. En contraste, el control de las emisiones de los GHGs tiene un efecto macroeconómico substancial, ya que están asociados con el consumo y producción de combustibles fósiles.

Antes del protocolo de Montreal las industrias relacionadas con los CFCs temían a la magnitud del impacto económico al reducir la producción y consumo de estos químicos. En 1975 el vocero de Dupont estimaba que las industrias relacionadas con los CFCs, incluyendo la industria de la refrigeración, electrónica y de aerosoles, contribuían con 8 mil millones de dólares a la economía de EUA y empleaban a más de 200,000 personas. De acuerdo a la Alianza para la Política Responsable de CFCs, las ventas de bienes y servicios por las industrias manufactureras representativas de Europa y América a los usuarios de CFCs, ascendían a unos 28 mil millones de dólares anuales para 1986, y contaban con más de 128 mil millones de dólares en equipo instalado relacionado con el manejo de los CFCs [Levy, 1997].

Sin embargo, a pesar de estos grandes números, el negocio de los CFCs es pequeño, se estima que en la década de 1980 las compañías vendían aproximadamente 700 millones de

dólares anuales, lo cual es una minúscula fracción respecto de las ventas de mil millones de dólares de petróleo crudo que se consume diariamente. Además, los CFCs no contribuyen significativamente en el costo final de los productos que los utilizan. Se estima que para Dupont (el principal productor de CFCs) significaban sólo un 3% de las ventas totales de los productos finales, por lo que una reducción en su manufactura no tiene un efecto devastador para la compañía.

Por lo tanto la política en la reducción de CFCs impacta poco a nivel macroeconómico y también a nivel sectorial, si se compara con el impacto que puede tener una política de reducción en los GHGs que se relaciona directamente con una reducción en el uso de los combustibles fósiles.

A4.2 Estructura e interés de las industrias afectadas

Los CFCs tienen sólo cuatro grandes usos industriales: como refrigerantes, como solventes, como propelentes de productos en aerosol y para controlar el fuego.

Como refrigerantes en refrigeradores y en los sistemas de clima artificial (aire acondicionado), como solventes en la industria electrónica para limpiar componentes, como propelentes en los productos en aerosol y en las espumas, y se utilizan como agentes espumosos para control de incendios, para la construcción de aislantes y empaques resistentes al fuego.

La industria de los CFCs está altamente concentrada, 18 de los principales productores en la década de 1980 se encontraban en EUA, Reino Unido, Francia y Japón. Dupont contribuía con cerca de un cuarto de la producción total y administraba la mitad de lo consumido en EUA [Benedick, 1991].

Esta concentración permitió identificar a Dupont como la industria líder para encabezar la mesa de negociaciones, así que después de que Dupont aceptó apoyar la política de reducción de CFC's en 1986, el camino para el Protocolo de Montreal estuvo listo para tener éxito.

En contraste, los controles en la emisión de CO₂ pueden afectar no sólo a los productores y refinerías de petróleo y carbón, sino también afectarían dramáticamente los costos de producción de la electricidad, del transporte y de las industrias de uso extensivo de energía, como las de vidrio, las químicas, las de aluminio, de cemento y papel. El impacto se

extendería hasta los distribuidores y comercializadores que hacen uso intensivo de la energía, ya sea para calefacción o refrigeración, por lo que es más complejo su manejo, en comparación con lo que implicó la regulación de los CFCs.

A.4.3 Disponibilidad y costo de productos sustitutos

La disponibilidad de sustitutos ayuda a entender por qué los productores y consumidores masivos de CFCs pudieron aceptar más fácilmente la política de control. A diferencia de los afectados por una política reguladora de la emisión de los GHGs a la atmósfera.

Los mayores productores de CFCs iniciaron un programa para desarrollar sustitutos a finales de los años 1970s y en 1986 alcanzó su máximo interés, después de que se demostró la existencia del hoyo de ozono antártico. Tan solo Dupont destinó 5 millones de dólares para ésta investigación en 1986, y para 1988 su inversión acumulada era de 30 millones de dólares [Levy, 1997].

Una vez que Dupont anunció su apoyo a las limitaciones en la producción y consumo de CFCs, estos se volvieron un recurso marginalmente conveniente. Sin embargo, los sustitutos que se desarrollaban en ese momento eran producto de alta tecnología en su diseño y manufactura, y se otorgaban premios por su desarrollo, esto motivó a los principales productores de CFCs en la carrera por la transición hacia los sustitutos. En contraste, las investigaciones para reducir las emisiones de GHGs tuvieron recursos muy limitados para el desarrollo de sustitutos a gran escala, por ejemplo: las compañías Shell, Amoco, BP y Enron desarrollaron subsidiarias activas de producción de energía con tecnología fotovoltaica, sin embargo el monto de las inversiones es limitado si se compara con la inversión en explotación de petróleo y gas [Levy; 1997].

Los sustitutos para los CFCs se consideraron caros e inadecuados en un principio, particularmente para su uso en la refrigeración y la limpieza de circuitos electrónicos. Sin embargo, para enfrentar las políticas de control, la industria se movió rápidamente para desarrollar técnicas de limpieza a base de agua y descubrieron que son más económicas que usar solventes basados en CFCs. Por ejemplo, se estima que a partir de que la compañía Northern Telecom se propuso de cambiar en tres años el uso de sustancias que erosionan el ozono, se ahorró unos 50 millones de dólares en unos 8 años a causa de la sustitución.

A4.4 Negociaciones e intereses económicos internacionales.

En el caso de las negociaciones sobre los gases que erosionan el ozono, la postura de los EUA, la de Dupont y la de la Alianza para el uso responsable de los CFCs, fue determinante en el curso de las acciones a nivel global [Benedick, 1991].

Después de que Dupont y la Alianza anunciaran su postura de apoyo en Agosto de 1986, los EUA propusieron una reducción total en el uso de los CFCs, lo cual hizo que los productores norteamericanos temieran que esa medida unilateral favoreciera a los extranjeros, principalmente a los europeos, y buscaron promover controles globales sobre las exportaciones de substitutos.

Los países Europeos fueron mucho más resistentes a la idea de un corte radical e hicieron una propuesta para continuar con la producción de refrigerantes. Esto se explica por algunos factores económicos. Los productores europeos estaban atrasados en la investigación de substitutos y temieron que Dupont dominara el mercado de éstos químicos en caso de una transición rápida. Así que, mientras los productores de EUA estaban sufriendo las restricciones de un mercado regulado, los europeos aumentaban sus exportaciones en un tercio en la industria de los aerosoles, donde no había restricciones.

Únicamente el Reino Unido abandonó la oposición una vez que ICI (la segunda compañía productora de CFC) modificó su postura y Europa se comprometió con una reducción del 50% en el Protocolo de Montreal en 1987, después del cual los productores norteamericanos de substitutos se han protegido en sus posiciones de mercado, pese a las objeciones europeas.

Japón accedió a firmar el Protocolo cuando se convino en agrupar a las sustancias sujetas a control en una “canasta” y aceptar que cada país pudiera administrar sus propias políticas de reducción, mientras se llegara a las metas globales de la “canasta” de productos. La oposición inicial de Japón se debía a que el compuesto CFC113 era un solvente muy utilizado en la industria electrónica japonesa y no podía hacer acuerdos en las reducciones al tener metas particulares para cada uno de los compuestos.

Los grandes países en desarrollo como la India, China, Brasil y México ratificaron el acuerdo, aunque inicialmente mantuvieron reservas; sin embargo, su producción significaba únicamente el 5% de la producción mundial. Si bien es cierto que sus exportaciones aumentaban entre un 7-10% anual y los productores indios planeaban exportar a los mercados de Asia y Medio Oriente. Todos ellos accedieron a ratificar el Protocolo (el primero México) a cambio de ayuda económica (y científica) para la transferencia de tecnología en la producción y uso de sustitutos.

A4.5 Conclusiones

La concentración natural de la industria de los CFCs habilitó a Dupont para actuar como industria líder en la promoción de un acuerdo favorable para sus intereses estratégicos. La estructura y naturaleza de la industria de los CFCs permitió que la investigación de los productos alternativos se incentivara de manera efectiva y finalmente la fuerte oposición inicial se transformó en apoyo para las regulaciones y controles, obteniendo incluso beneficios económicos gracias al desarrollo de los sustitutos.

El limitado número de actores que intervienen como ganadores o perdedores, en el caso de los CFCs, facilitó mucho el alcanzar un acuerdo internacional. Contrario a lo que sucede con el caso de los GHGs.

El caso de la destrucción del ozono muestra como existe una interrelación substancial entre los fenómenos ecológicos globales, su estudio, seguimiento, las medidas de control y la actividad económica internacional. En este caso la actividad económica mundial presionó para aceptar un acuerdo favorable para la salud del ecosistema global, después de que la naturaleza hiciera lo propio al descubrirse el “hoyo de ozono” en la zona antártica, cerrándose un ciclo interesante de retroalimentación y autorregulación, el cual aún no se establece con éxito en el caso de los GHGs.

APÉNDICE B

Estimación de las tendencias del AHOA.

Contenido:

B1 Estimación de la tendencia del AHOA 84

B2 Estimación de los errores estándar para las tendencias del AHOA 86

B3 Nivel de confianza de las tendencias negativas del AHOA 90

B1. Estimación de las tendencias del AHOA.

La estimación de las tendencias generales del AHOA para las series completas (1982-2003) de los meses de Septiembre, Octubre y Noviembre, así como las de cada uno de los subconjuntos de 6 años que se emplearon en el análisis, se hicieron con base en un modelo lineal como sigue:

$$Y = Xb + e \quad \text{ec. B.1}$$

- Donde Y es un vector de dimensión T que contiene los valores de las observaciones. En este caso Y_i la i ésima observación del AHOA promedio mensual para el año i (Tab. 3.1) con $i=1\dots T$, donde T a su vez es el número total de observaciones que se consideran.
- b es el vector de dimensión 2, (b_0, b_1) , y contiene a los coeficientes de ajuste (que se llaman regresores); b_1 representa la pendiente (tendencia) del conjunto de datos.
- X es una matriz de dimensión $(T \times 2)$, en este caso, cuya primer columna $X_{1j}=1$ para toda j y la segunda columna está formada por los años en que se observa el i ésimo AHOA (Tab. 3.1)
- e es un vector de dimensión T que contiene el error en la estimación de cada AHOA.

Así que para encontrar B que minimiza el error cuadrático

$$e'e = (Y-Xb)'(Y-Xb) \quad \text{ec. B.2}$$

Sólo se tiene que plantear

$$\frac{d(e'e)}{db} = 0 \quad \text{ec. B.3}$$

El resultado conocido es

$$b = (X'X)^{-1}X'Y \quad \text{ec. B.4}$$

[p.e. Makridakis, Wheelwright y McGee, 1983]

Esta es la expresión que se utilizó para calcular las tendencias (pendientes) que se mencionan en el capítulo 3 y que corresponden a la segunda componente del vector B para cada caso.

B2. Estimación de los errores estándar de las tendencias del AHOA.

De acuerdo al modelo de mínimos cuadrados existe un error estadístico en el valor estimado de los coeficientes del vector b , producto del ajuste imperfecto de la ecuación al comportamiento real de los datos, que se denota como e (ec.B2)

Este error mide la confiabilidad estadística de la estimación del coeficiente, mientras más grande sea el error, mayor será la incertidumbre en el valor estimado.

En este caso los errores en los coeficientes estimados se calculan utilizando la matriz de covarianza σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{e'e}{(T-2)}(X'X)^{-1} \quad \text{ec. B.5}$$

[p.e. Makridakis, Wheelwright y McGee, 1983]

Donde e , X , T se definen como en la ecuación B1.

Los errores en la estimación de los coeficientes corresponden a la raíz cuadrada de los elementos de la diagonal de esta matriz.

Así que el error en la pendiente (tendencia) para el AHOA corresponde a:

$$e_t = \sqrt{\sigma_{22}^2} \quad \text{ec. B.6}$$

Los valores obtenidos para los errores en las tendencias de los subconjuntos de seis años para Septiembre, Octubre y Noviembre, utilizando el AHOA observado, se muestran a continuación y corresponden a la magnitud de las barras ilustradas como incertidumbres en la Fig. 3.4 que se calculan con los valores medidos del AHOA.

Tabla B.1. Valores de las pendientes y sus errores estándar, considerando el AHOA observado.

Subconjunto considerado (6 años)	Meses de Septiembre		Meses de Octubre		Meses de Noviembre	
	Pendientes. millones de km ² /año	Error estándar en la pendiente Millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	Error estándar en la pendiente Millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	Error estándar en la pendiente Millones de km ² /año
1982-1987	2.131	0.432	2.220	0.616	1.331	0.758
1983-1988	0.777	0.862	0.189	1.246	0.569	1.003
1984-1989	0.883	0.884	0.551	1.317	0.020	1.011
1985-1990	1.226	0.932	0.669	1.331	0.474	1.115
1986-1991	1.734	0.903	1.240	1.293	0.297	1.139
1987-1992	1.300	0.913	0.809	1.282	-0.029	1.068
1988-1993	0.049	1.52	2.189	0.898	1.586	0.647
1989-1994	-0.171	1.43	0.414	0.289	0.440	0.803
1990-1995	-0.920	1.43	0.711	0.322	0.277	0.757
1991-1996	0.271	1.60	0.594	0.343	1.291	0.648
1992-1997	1.217	1.50	0.651	0.345	0.443	0.675
1993-1998	2.954	1.29	0.600	0.332	0.826	0.716
1994-1999	1.294	1.08	0.740	0.280	1.446	0.585
1995-2000	2.297	0.798	-0.166	0.413	-0.654	0.938
1996-2001	0.877	0.596	-0.031	0.425	-0.403	0.992
1997-2002	-1.166	1.34	-2.157	1.052	-1.426	1.213
1998-2003	-0.894	1.45	-1.663	1.215	-2.246	1.026

Estos valores del error en la estimación de las pendientes también se calcularon para los otros dos escenarios adicionales que se manejan para hacer un estudio de sensibilidad de la pendiente.

Los escenarios son:

- i) Utilizando los valores observados para el AHOA 2002.
- ii) Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002
- iii) No tomando en cuenta el AHOA 2002.

Bajo los escenarios ii) y iii), los valores de las pendientes se modifican (respecto de las obtenidas en la Tabla B.1) sólo para unos cuantos subconjuntos, pues no en todos participa el AHOA 2002. A continuación se muestran los valores obtenidos para las pendientes que se modifican:

Tabla B2. Pendientes de los subconjuntos modificados bajo el escenario (ii) utilizando un valor interpolado linealmente para el AHOA 2002 en todos los meses, tal como se describe en el capítulo 3:

Subconjunto (6 años) que incluye al AHOA 2002	Meses de Septiembre		Meses de Octubre		Meses de Noviembre	
	Pendientes. millones de km ² /año	Error estándar en la pendiente Millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	Error estándar en la pendiente Millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	Error estándar en la pendiente Millones de km ² /año
1997-2002	0.777	0.601	-0.393	0.355	-0.469	0.998
1998-2003	0.271	0.425	-0.604	0.343	-1.671	0.918

Los subconjuntos restantes permanecen con los mismos valores del escenario (i) Tab. B.1.

Tabla B.3. Pendientes de los subconjuntos modificados bajo el escenario (ii) omitiendo el valor del AHOA 2002 en todos los meses, como se describe en el capítulo 3:

Subconjunto	Meses de Septiembre		Meses de Octubre		Meses de Noviembre	
		Error estándar en		Error estándar en		Error estándar en
de 6 años que se afecta por omitir el AHOA 2002	Pendientes. millones de km ² /año	la pendiente Millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	la pendiente Millones de km ² /año	Pendientes. millones de km ² /año	la pendiente Millones de km ² /año
1997-2003	0.847	1.45	-0.509	0.308	-1.054	0.930

Los subconjuntos restantes permanecen con el mismo valor que en el escenario (i) Tab B.1.

B3. Nivel de confianza de las tendencias negativas del AHOA.

El hecho de que las estimaciones de las pendientes (tendencias) tengan un error estándar (e_t) implica que no son 100% confiables. Así que, en este caso se puede estimar la probabilidad de que tengan un valor negativo (el nivel de confianza o confiabilidad), ya que en el presente trabajo es de interés buscar una inversión en la tendencia creciente del AHOA. Para ello se aprovecha el hecho de que la estimación del coeficiente de la pendiente (b_1) tiene una distribución normal.

Para obtener el nivel de confianza de que exista una tendencia negativa en el AHOA reciente, se procedió de la siguiente manera: primero se establecieron los periodos donde los subconjuntos de seis años analizados tuvieron una tendencia negativa y después se calcularon las tendencias negativas en los periodos encontrados, para cada uno de los meses y para cada uno de los escenarios, de esta manera se aumentó el número de datos que participan, por lo que se espera que el valor de la tendencia de éste conjunto aumentado sea más confiable, en comparación con la encontrada usando sólo seis datos.

Tabla B.4. Mes de Septiembre	Periodo reciente con tendencia negativa	Tendencia en millones de km²/año (b_1)	Error estándar de la tendencia en millones de km²/año (e_t)
Escenario i): Utilizando los valores observados del AHOA 2002	1997-2003	0.796	0.425
Escenario ii) Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002	No hay	El valor es positivo.	-----
Escenario iii) Omitiendo el valor del AHOA 2002	No hay.	El valor es positivo.	-----

Tabla B.5. Mes de Octubre	Periodo reciente con tendencia negativa	Tendencia en millones de km²/año (<i>b₁</i>)	Error estándar de la tendencia. millones de km²/año (<i>e_t</i>)
Escenario (i): Utilizando los valores observados del AHOA 2002	1995-2003	-0.810	0.543
Escenario (ii): Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002	1995-2003	-0.193	0.184
Escenario (iii) Omitiendo el valor del AHOA 2002	1995-2003	-0.2007	0.218

Tabla B.6. Mes de Noviembre	Periodo reciente con tendencia negativa	Tendencia en millones de km²/año (<i>b₁</i>)	Error estándar de la tendencia en millones de km²/año (<i>e_t</i>)
Escenario (i): Utilizando los valores observados del AHOA 2002	1995-2003	-1.047	0.524
Escenario (ii): Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002	1995-2003	-0.712	0.459
Escenario (iii) Omitiendo el valor del AHOA 2002	1995-2003	-0.743	0.543

Después se procedió a calcular la confianza $1-\alpha$ (la probabilidad) de que cada valor de la pendiente se mantenga en un nivel negativo mediante:

$$1 - \alpha = \int_{-\infty}^0 \frac{1}{e_t \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\beta_1 - b_1}{e_t} \right)^2 \right] d\beta_1 \quad \text{ec. B.7}$$

Donde $1-\alpha$ es el nivel de confianza de que la pendiente sea en realidad negativa, cuando se calculó un valor de b_1 con un error e_t de acuerdo a los datos.

β_1 es sólo la variable de integración.

Evaluando la expresión ec. B.7 para los diferentes escenarios, se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla B.7):

Tabla B7. Niveles de confianza para una tendencia negativa.	Septiembre ($1-\alpha$)	Octubre ($1-\alpha$)	Noviembre ($1-\alpha$)
Escenario (i): Utilizando los valores observados del AHOA 2002	0.560	0.932	0.977
Escenario (ii): Utilizando un valor interpolado para el AHOA 2002	-----	0.852	0.940
Escenario (iii): Omitiendo el valor del AHOA 2002	-----	0.821	0.914
Observaciones	La probabilidad de que en Septiembre predomine una tendencia negativa es de a lo más 56%	La probabilidad de que la tendencia sea negativa durante Octubre es de por lo menos 82.1 %	La probabilidad de que la tendencia sea negativa durante Noviembre es de por lo menos 91.4 %

Lista de abreviaturas

AGAGE. The atmospheric Life experiment/Global Atmospheric gases experiment/Advanced GAGE

AHOA. Área del hoyo de ozono antártico.

AMOCO. American Oil Company (adquirida por British Petroleum en 1998).

BCC. Carcinoma basal celular (Basal Cellular Carcinoma).

BP. British Petroleum.

CFCs. Clorofluorocarbones

CMDL. NOAA-Climate Monitoring and Diagnosis Laboratory.

DNA. Ácido desoxirribonucleico (Deoxyribonucleic Acid).

DU. Unidades Dobson (1 DU = 0.001 atm cm; aproximadamente 2.69×10^{16} moléculas de ozono cm^{-2}).

EESC. Cantidad efectiva equivalente de cloro en la estratosfera (Effective Equivalent Stratospheric Chlorine).

EUA. Estados Unidos de América.

GHG. Gases de invernadero (Greenhouse Gases)

HCFCs. Hidroclorofluorocarbones

- MED.** Dosis mínima para causar Eritema (Minimal Erythema Doses).
- NA.** No disponible (No available)
- NEP.** Nubes estratosféricas polares.
- Nm.** Nanómetro (10⁻⁹ metros)
- NMSC.** Cáncer de piel de tipo no melanoma (No-Melanoma Skin Cancer).
- NOAA.** National Oceanic and Atmospheric Administration.
- ppb.** Del inglés, parts per billion (10⁻⁹)
- ppm.** Del inglés, parts per million (10⁻⁶)
- ppt.** Del inglés, parts per trillion (10⁻¹²)
- PVC.** Cloruro de polivinilo (Polyvinyl Chloride)
- RUV.** Radiación ultravioleta.
- SAR.** Tasa de afinidad solar (Solar Affinity Ratio)
- SBUV.** Solar Backscattered Ultraviolet.
- SH.** Hemisferio Sur (Southern Hemisphere)
- SPF.** Factor de protección solar (Solar Protection Factor)
- SSC.** Carcinoma celular escamoso (Squamous Cell Carcinoma).
- SST.** Transporte estratosférico supersónico (Supersonic Stratospheric Transport)
- UEA.** University of East Anglia.
- UNEP.** United Nations Environmental Programme
- UV.** Ultravioleta.
- UVA.** Radiación ultravioleta de 100 a 280 nm
- UVB.** Radiación ultravioleta de 280 a 315 nm
- UVC.** Radiación ultravioleta de 315 a 400 nm
- WMO.** World Meteorological Organization
- (g).** Estado gaseoso
- (s).** Estado sólido

REFERENCIAS

Alvarez-Madrigal, M., and J. Pérez-Peraza (2005), *Analysis of the evolution of the Antarctic ozone hole size*, *J. Geophys. Res.*, 110, D02107, doi:10.1029/2004JD004944.

Austin, J., N. Butchart, and J. Knight (2001), Three-dimensional chemical model simulations of the ozone layer: 2015-2055, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 127, 959-974.

Bates, D. R., Nicolet M. (1950), The photochemistry of the water vapor, *J. Geophys. Res.* 55,301-327.

Benedick, R. E. (1991) *Ozone Diplomacy: New Directions in Safeguarding the Planet*, Cambridge, MA, Harvard University Press.

Boal, T. J. And G. J. Rouch (1989), *Introduction in health effects of Ozone Layer Depletion*, Canberra Australia: National Health and Medical Research Council., 170pp.

Bojkov, R. L., L. Bishop, W. J. Hill, G. C. Reinsel, and A. Tiao (1990), A statistical trend analysis of revised Dobson total ozone data over the Northern Hemisphere. *J. Geophys. Res.* 95, 9785-9807, 1990.

Bucher, N., and B. B., Prézelin (1996), A in situ weighting function for UV inhibition of phytoplankton carbon fixation in the Southern Ocean, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 144, 223-236.

Callis L. B. and M. Natarajan (1986), An Antarctic ozone minimum: relationship to odd nitrogen, odd chlorine, the final warming, and the 11-year solar cycle, *J. Geophys. Res.* 94, 16633-16638.

Chapman S. (1930), A theory of upper-atmosphere ozone. *Mem. R. Meteorol. Soc.*, 3, 103-125.

Crutzen P.J. (1970), The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 96, 320-325.

Dieminger W., Hartmann G. K., R. Leitinger (Eds.) (1986), *The upper Atmosphere, Data Analysis and Interpretation*, Springer-Verlag, Berlin.

Diffey, B. L. And J. Cheeseman (1992), Sun Protection with Hats, *British Journal of Dermatology*, 127, 10-12.

Diffey, B. L., et al. (1979), Solar Dosimetry of the Face: The Relationship of Natural Ultraviolet Radiation Exposure to Basal Cell Carcinoma Localization, *Phys. Med. Biol.*, 24(5), 831-939.

Farman, J.C., B.G. Gardiner, and J.D. Shanklin (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207-210.

Geomagnetic Indices:

<http://web.dmi.dk/fsweb/projects/wdcc1/indices.html>

Graedel T. E. et al. (1986), *Atmospheric chemical compounds*, Academic Press, N.Y.

Hampson J. (1964), Photochemical behavior of the ozone layer, Tech. Note 1627, *Can. Arm Res. Dev. Establishment*, Quebec.

Holdgate M. W. (1979), *A perspective of environmental pollution*, Cambridge University Press, Cambridge.

Jackman, C. H., I. Fleming, S. Chandra, D. B., Considine, and J. E., Rosenfield (1996), Past, Present, and future modeled ozone trends with comparisons to observed trends, *J. Geophys. Res.*, 101, 28,753-28,767.

Kenneth, A. et al. (1994), Self-interest and Environmental Management. *J. Theo. Politics*, 6,4,593-624.

Labitzke, K. et al. (2002), The global signal of the 11-year solar cycle in the stratosphere: Observations and models, *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 64, 203-210.

Leu M. T. (1988), Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* 15, 17-20.

Levy, D. L. (1997), Business and International Environmental Treaties: Ozone Depletion and Climate Change, *California Management Rev.*, 39,3,54-71.

Ley Federal Mexicana: "Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente", publicada en el Diario Oficial de la federación en 28 de enero 1988. Última reforma aplicada 13/06/2003. Texto vigente (abril 2004) disponible en www.semarnat.gob.mx

Lubin, D. et al. (1992), A contribution toward understanding the biospherical significance of Antarctic ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 97, 7817-7828.

Mahlmann J. D., and S. B. Fels (1986), Antarctic ozone decreases: a dynamical cause?, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1316-1319.

Makridakis, S. G., S. C., Wheelwright and V. E., McGee (1983), *Forecasting: Methods and Applications*, Jhon Wiley & Sons, Inc., 2nd ed.

Marsall, J. (1991), The effects of Ultraviolet Radiation and Blue Light on the Eye. *In Vision and Visual Disfunction*, 16,54-56.

McElroy M. B. et al. (1986), Antarctic O₃: Chemical mechanism for the spring decrease, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1296-1299.

Molina, M. J., and F. S., Rowland (1974), Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-814.

Molina M. J. et al. (1987), Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of the active chlorine, *Science* 238, 1253-1257.

Molina, M. J., and L. T., Molina (1987), Production of Cl₂O₂ from the self reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433-436.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) National Weather Services Climate Prediction (Southern Hemisphere Winter Summary 2003), disponible en http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/stratosphere/winter_bulletins/sh_03/index.html.

Neal, P. J., et al. (1998), Interactive effect of ozone depletion and vertical mixing on photosynthesis of Antarctic Phytoplankton, *Nature*, 392,585-589

Parrish, J. A. et al. (1978), *UVA: Biological effects of Ultraviolet Radiation with Emphasis on Human Responses to Longwave Ultraviolet*, N. Y.: Plenum Press.

Rowland, F. S., (1997), Stratospheric Ozone Depletion: Identifying the Problem and the Solution, *ASHRAE Journal*, 29-31.

Schindell, D. T., D., Rind, and P., Lonergan (1998), Increases polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations, *Nature*, 392, 589-592.

Seinfeld, H. J., and S. N. Pandis (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, Jhon Wiley & Sons, Inc., N.Y.

Sinnhuber B.-M., M. Weber, A. Amankwah, and J. P. Burrows (2003), Total ozone during the unusual Antarctic winter of 2002. *Geophys. Res. Lett.* 30(11), 1580, doi:10.1029/2002GL016798.

Solomon S. et al. (1986), On the depletion of Antarctic ozone, *Nature* 321, 755-758.

Stigler, G. (1971), The economic Theory of Regulation, *Bell Journal of Economics*, 2, 3-21.

Stolarski R.S., Cicerone, R.J. (1974), Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone, *Can. J. Chem.* 52, 1610-1615.

Tenkate, T. D. (1998), Ultraviolet Radiation: Human exposure and health risks, *Journal of Environmental Health*, Sep, 9-15.

Tolbert M. A. et al. (1987), Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures, *Science* 238, 1258-1260

Tung, K. K., M. K. W., Ko, J. M., Rodriguez and N. D. Sze (1986), Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry?, *Nature*, 322, 811-814.

Wayne R. P. (1985), *Chemistry of the atmospheres*. Clarendon press, Oxford.

Weber, M., S. Dhomse, F. Wittrock, A. Richter, B.-M. Sinnhuber, and J.P. Burrows (2003), Dynamical control of NH and SH winter/spring total ozone from GOME observations in 1995-2002. *Geophys. Res. Lett.* 30(11), 1583, doi:10.1029/2002GL016799.

World Meteorological Organization (WMO) (2003), *Scientific assessment of ozone depletion: 2002*, Global Ozone Res. Monit. Project Rep. 47, 498 pp., Geneva Switzerland.