

## Comparando el Efecto de las Emisiones Naturales de Halógenos Sobre el Ozono Troposférico Durante Períodos Históricos

Javier A. Barrera<sup>1,2</sup>, Rafael P. Fernandez<sup>2,3</sup>, Alfonso Saiz-Lopez<sup>2</sup>, Douglas E. Kinnison<sup>4</sup>  
[javier.barrera@unc.edu.ar](mailto:javier.barrera@unc.edu.ar). Autor/a correspondiente.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC - CONICET/UNC),

<sup>2</sup> Departamento de Química Atmosférica y Clima, Instituto de Físico Química Blas Cabrera, CSIC, Madrid, España, <sup>3</sup>Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB-CONICET)

<sup>4</sup>Atmospheric Chemistry Observations and Modelling, National Center for Atmospheric Research (NCAR), Boulder, CO, USA

**Palabras clave: Halógenos, Ozono, Cambio-Antropogénico.**

### 1) INTRODUCCIÓN

El ozono troposférico es un gas traza que influye significativamente en la capacidad oxidativa de la tropósfera, el clima, la calidad del aire y por lo tanto en la salud humana [1,2]. A diferencia del ozono estratosférico, que actúa como un escudo protector frente a la radiación ultravioleta, el ozono en la troposfera es un contaminante secundario que se forma mayoritariamente por reacciones fotoquímicas entre óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y la luz solar. Aunque su formación está fuertemente influenciada por actividades antropogénicas, su destrucción química es en parte modulada por procesos naturales, entre ellos las reacciones químicas impulsadas por halógenos reactivos como el yodo (I), cloro (Cl) y bromo (Br), liberados a la atmósfera por fuentes oceánicas. Una fuente importante de halógenos son los halocarbonos de vida corta (VSL, por sus siglas en inglés), como el bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ) y el dibromometano ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ), que son emitidos principalmente por el metabolismo de organismos marinos como el fitoplancton. Estos halocarbonos reaccionan en la troposfera mediante oxidación o fotólisis, liberando halógenos inorgánicos reactivos. Otra fuente relevante es la emisión oceánica directa de yodo inorgánico ( $\text{HOI}$  e  $\text{I}_2$ ), resultado de la reacción entre el ozono troposférico depositado sobre el mar y el yoduro presente en la superficie del mar, generando especies como  $\text{HOI}$  e  $\text{I}_2$  que luego se liberan a la atmósfera. La liberación de bromuro ( $\text{Br}^-$ ) desde el seno de los aerosoles de sal marina (SSA) a la fase gaseosa constituye una fuente mayoritaria de bromo reactivo a la troposfera, mientras que las reacciones heterogéneas en aerosoles troposféricos que contienen cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) también constituye una fuente de cloro reactivo a la troposfera.

El objetivo de este estudio es cuantificar el impacto de los halógenos naturales sobre el ozono troposférico a escala global, comparando su efecto en condiciones preindustriales (PI) y actuales (PD). El estudio utiliza el modelo atmosférico global CAM-Chem, una versión del Community Earth System Model (CESM) que incluye una representación detallada de la química atmosférica. CAM-Chem simula procesos físicos y químicos en la atmósfera con una resolución horizontal de  $1.9^\circ \times 2.5^\circ$  y 32 niveles verticales desde la superficie hasta

aproximadamente 40 km de altitud. Para ello, se implementó en CAM-Chem una representación detallada de la química de halógenos que incluyó tanto las fuentes naturales como el mecanismo químico de reacción.

## 2) RESULTADOS Y CONCLUSIONES

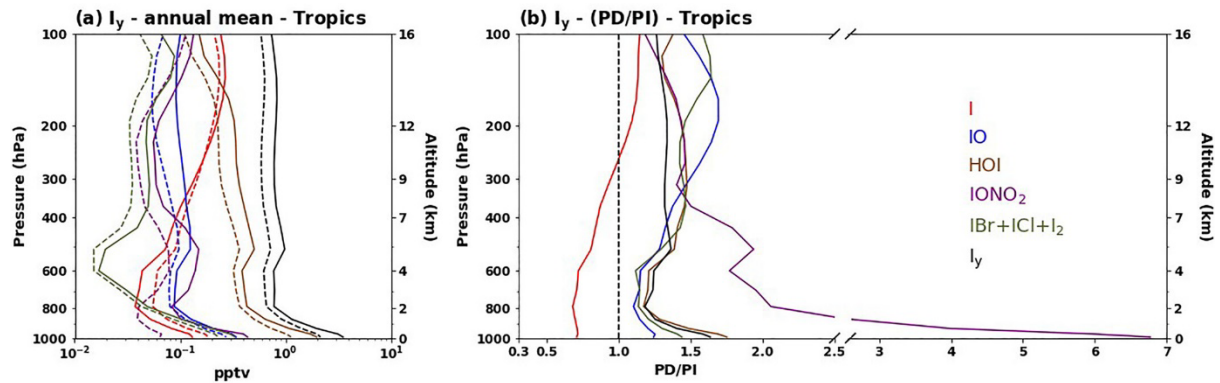


Figura 1: Ejemplo del cambio de particionado de yodo inorgánico en la transición de condiciones preindustriales (PI) a las actuales (PD).

De la Figura 1 se observa un aumento del yodo inorgánico ( $I_y$ ) como respuesta al incremento en las emisiones antropogénicas de precursores ( $NO_x$ ,  $COV_s$ ,  $CO$ ) de ozono. El incremento en los precursores de ozono, también afecta al particionado de yodo, con un claro desplazamiento de especies reactivas (ej:  $I$  e  $IO$ ) a reservorios (ej:  $HOI$  e  $IONO_2$ ). Esto también tienen lugar para el  $Br$  y  $Cl$ .

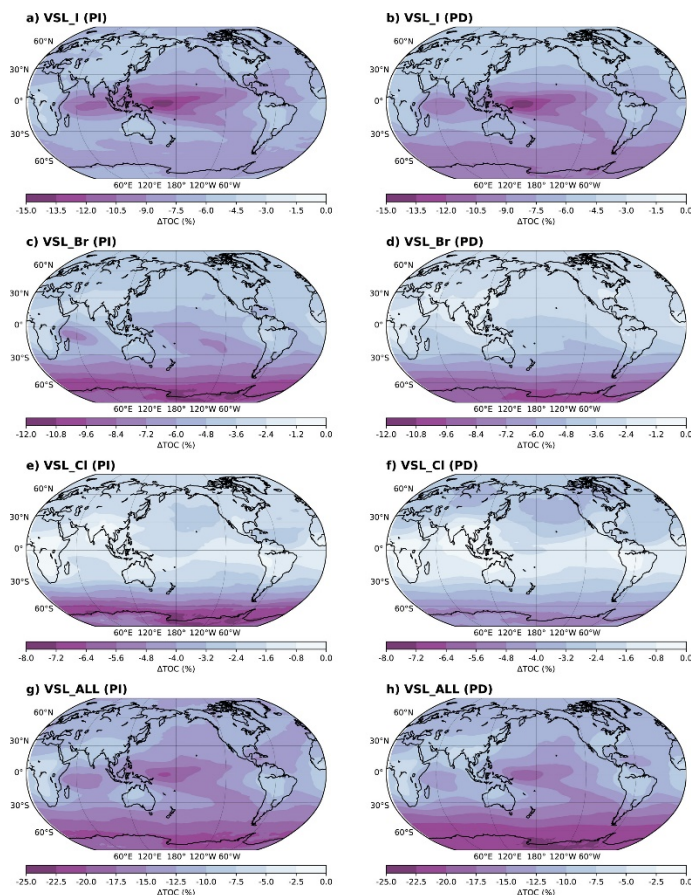


Figura 2: Mapas comparativos de cambios en la columna de ozono troposférico discriminado por halógenos individuales como así también de manera acoplada ( $ALL=I+Br+Cl$ ).

De la Figura 2, se destaca:

1. El efecto del yodo ( $I$ ) maximiza en la reserva cálida del Pacífico occidental, una región caracterizada por un transporte convectivo eficiente y vientos alisios débiles.
2. Debido al mayor reciclaje halógeno-SSA sobre el océano Antártico [3,4], el  $Br$  y  $Cl$  tienen una contribución significativa a la reducción del ozono alrededor de la Antártida.
3. Notoriamente, la contribución del  $Br$  y  $Cl$  se reduce sobre estas latitudes en la transición de PI a PD.

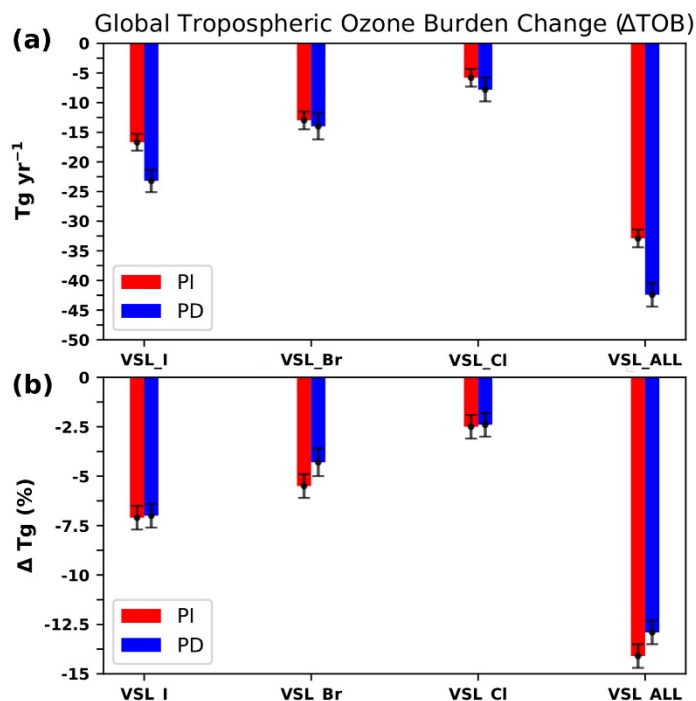


Figura 3: Cambio absoluto y relativo de la columna de ozono troposférico global (TOB) discriminado por halógenos individuales como así también de manera acoplada (ALL=I+Br+Cl).

La Figura 3 muestra que el rol del Br en la reducción del ozono troposférico es comparativamente más relevante bajo condiciones PI que en PD. En contraste, el impacto del I y Cl presenta diferencias mínimas entre ambos periodos, sin variaciones significativas desde el punto de vista cuantitativo. Un aspecto clave a destacar es que, a pesar del aumento en el presupuesto total de halógenos naturales entre el periodo PI y el PD, la eficacia de los halógenos reactivos en la destrucción de ozono disminuye. Esto se debe a un cambio en el particionado de los halógenos inorgánicos, que favorece la formación de especies de reserva menos reactivas, limitando así su capacidad de participar en reacciones catalíticas de destrucción de ozono.

Ver detalles en la presentación o publicación: <https://doi.org/10.1029/2022JD038283>

Ver detalles en la presentación o publicación: <https://doi.org/10.1029/2022JD038283>

### 3. REFERENCIAS

- Barrera, J., Kinnison D., Fernandez R., Lamarque J., Cuevas C., Tilmes S. and Saiz-Lopez A. *Comparing the Effect of Anthropogenically Amplified Halogen Natural Emissions on Tropospheric Ozone Chemistry Between Pre-Industrial and Present-Day*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1029/2022JD038283>
- Fahey, D. W., & Hegglin, M. I. (2011). *Twenty questions and answers about the ozone layer: 2010 update*. World Meteorological Organization.
- Barrera, J. A., Fernandez, R. P., Iglesias-Suarez, F., Cuevas, C. A., Lamarque, J.-F., & Saiz-Lopez, A. (2020). Seasonal impact of biogenic VSL bromine on the evolution of mid-latitude lowermost stratospheric ozone during the 21st century. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 1–31.
- Fernandez, R. P., Kinnison, D. E., Lamarque, J.-F., Tilmes, S., & Saiz-Lopez, A. (2017). Impact of biogenic very short-lived bromine on the Antarctic ozone hole during the 21st century. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**(3), 1673–1688.