

ACCION DEL BROMURO DE METILO SOBRE EL OZONO ESTRATOSFERICO Y SUS CONSECUENCIAS SOBRE LA AGROINDUSTRIA CHILENA

MARGARITA PRENDEZ B.

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile¹

BASILIO CARRASCO

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile²

RESUMEN

Recientes estudios muestran que el bromuro de metilo es una sustancia potencialmente muy destructora de la capa de ozono, pues el radical bromo es 50 veces mas destructivo que el radical cloro. Como producto agroquímico utilizado en Chile en la fumigación de frutas y hortalizas de exportación y en menor grado de bodegas y en la desinfección de suelos, su inclusión en la lista de sustancias controladas por el Protocolo de Montreal, puede traer graves consecuencias económicas y sociales. Este trabajo, analiza las variables químicas y agronómicas que pueden afectar el uso futuro del compuesto en Chile.

ABSTRACT

BROMIDE METHYL ACTION ON THE ESTRATOSPHERIC OZONE AND ITS CONSEQUENCES TO THE CHILEAN AGROINDUSTRY

Recent studies prove that methyl bromide is a potentially destructive ozone layer substance. The bromine radicals are 50-fold more destructive than chlorine radicals. The inclusion of methyl bromide in the Montreal Protocol which substances under surveillance, can bring serious economic and social consequences for Chile because it is an important agrochemical product, widely used in fumigation programs for export fruits and vegetables and to a less extent in the fumigation of storerooms and as a soils fumigant. This study analyze the chemical and agronomic variables that can affect the further use of this compound in Chile.

INTRODUCCION

Hace al menos 5 años que quedó científicamente establecido que los principales compuestos químicos responsables del deterioro de la capa de ozono estratosférico eran los **Hidrocarburos halogenados**, esto es, compuestos que contienen átomos de Cl, F, o Br (WMO 1989 y 1991; Ozone Trends Panel, 1988). Los más estables son totalmente halogenados y se denominan usualmente Cloro Fluor Carbonados (CFC).

Los CFC sólo son producidos por el hombre y sólo se degradan a nivel de la estratosfera, donde la luz solar libera sus átomos de Cl y de Br, los cuales efectúan la destrucción catalítica antropogénica del ozono. El efecto es enorme, pues una molécula de CFC es capaz de destruir decenas de miles de moléculas de ozono. Además, sus largas vidas medias (v 1/2) los hacen permanecer en la atmósfera por decenas a cientos de años, una vez emitidos. Comparados átomo a átomo, los compuestos bromados son potencialmente mucho más dañinos que los clorados, pues entran en un ciclo que potencia la acción del Cl y del Br.

Algunos de los compuestos no totalmente halogenados, en parte también alcanzan la estratosfera y pueden así ser potenciales destructores de la capa de ozono. Por esta razón ha cundido la preocupación de los científicos por evaluar esta real potencialidad que poseería el bromuro de metilo.

Por otra parte, al ser un producto químico de grande y variada utilización en la agroindustria, su control tiene para Chile y otros países exportadores de productos agrícolas, un valor económico muy significativo.

El problema es entonces que, si el bromuro de metilo demuestra ser un destructor importante del ozono, su producción, venta y uso pueden ser restringidos mediante la inclusión en la lista de sustancias controladas por el Protocolo de Montreal.

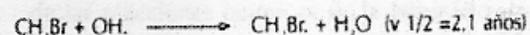
El propósito de este trabajo es analizar las variables químicas que inciden sobre dicha decisión y a partir de ello, las consecuencias even-

tuales que esto tendría para las exportaciones de productos agrícolas chilenos.

REACCIONES QUÍMICAS RELACIONADAS AL BROMURO DE METILO

El bromuro de metilo es un hidrocarburo con tres átomos de hidrogeno y un átomo de bromo por molécula (fórmula química=CH₃Br). Como tal no es un CFC y además se produce también en forma natural. No obstante, la presencia del átomo del Br en su estructura lo hace potencialmente muy peligroso para la capa de ozono, debido a sus reacciones químicas en la atmósfera.

Las reacciones estudiadas en el laboratorio e *in situ*, para el bromuro de metilo, indican que su remoción de la atmósfera ocurre primeramente en la troposfera, a través de una reacción del tipo (Wofsy *et al*, 1975; Yunge *et al*, 1980):

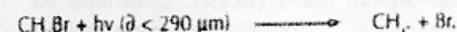


Keene *et al*, (1990) han sugerido además que el Cl atómico se puede liberar mediante una reacción heterogénea desde la sal marina (NaCl) en la capa límite océano-aire. En estas condiciones, la reacción con CH₃Br sería de la forma:



agregando un proceso más a la remoción en la troposfera cuya importancia debiera ser bien evaluada y aún no lo está.

Una vez que alcanza la estratosfera, el bromuro de metilo fotoliza, según la ecuación:



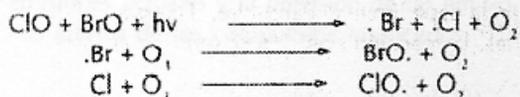
o reacciona rápidamente con los radicales .OH y el O(1D) singulete, siempre presentes en la atmósfera, para liberar átomos de bromo. Reacciones posteriores con otras especies químicas tales como O₃, OH, HO₂, ClO, NO, y NO₂ generan dos conjuntos de compuestos bromados: las formas reactivas en la destrucción de ozono, o sea Br atómico o radical Br (.Br) y óxido de bromo (BrO) y las formas reservorio (que no

reaccionan con ozono directamente), esto es, nitrato de bromo (BrONO_2), cloruro de bromo (BrCl), hidróxido de bromo (HOBr) y ácido bromhídico (HBr).

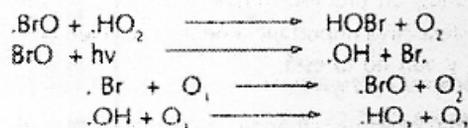
A diferencia del Cl, para el cual sólo una pequeña fracción del total de especies inorgánicas en la estratosfera (excepto en las regiones polares durante el invierno) están en la forma reactiva, en el caso del Br, alrededor de la mitad de las especies inorgánicas en la baja estratosfera están en las formas activas. En consecuencia, el Br resulta más eficiente que el Cl, para la destrucción catalítica del ozono (WMO, 1989 y 1991).

Las razones de mezcla de los diferentes compuestos que afectan al ozono estratosférico varían con la altitud y se ha demostrado que en el caso del Br su contribución es máxima en la baja estratosfera (Avallone *et al.*, 1993; García y Solomon, 1994). Los ciclos incluyendo especies bromadas responsables de la destrucción de ozono son, en orden hacia un menor peso relativo:

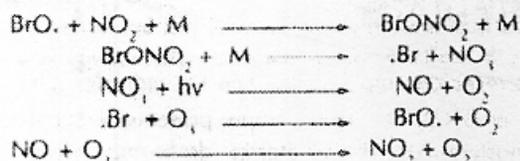
Ciclo 1



Ciclo 2



Ciclo 3



En las regiones polares domina el ciclo 1. Allí el NO_2 no está en grandes cantidades y el ClO está reforzado por las reacciones heterogéneas que ocurren sobre los aerosoles de sulfatos y

las nubes polares estratosféricas. En las latitudes medias y a altitudes de unos 20 km, los ciclos 1 y 2 contribuyen a la pérdida de O_3 aproximadamente en el mismo porcentaje. Cerca de la tropopausa donde el porcentaje de HO_2 es sustancial y la abundancia de ClO despreciable, el ciclo 2 es el más importante.

Además, el ciclo 1 ($\text{BrO} + \text{ClO}$) es responsable de alrededor del 25% de la disminución de ozono en el agujero antártico (Anderson *et al.*, 1990; Murphy, 1991).

POTENCIALIDAD DESTRUCTIVA DEL CH_3Br SOBRE EL OZONO

El poder de destrucción de ozono se determina mediante el uso de parámetros que miden de un modo u otro la extensión y magnitud de las reacciones químicas de destrucción de ozono, incluyendo entre otras variables, las velocidades de las reacciones químicas en la atmósfera, sus concentraciones en ella y sus vidas medias (reducción a la mitad de la concentración a partir de un cero arbitrario). Puesto que las vidas medias de los CFC son siempre muy grandes (decenas a cientos de años), los gases permanecerán en la atmósfera muchos años después de ser emitidos.

Uno de los parámetros utilizado es el ODP, "Ozone Depletion Potential" o potencial de disminución del ozono, que se define asignando el valor 1 al CFC-11 (CFCl_3).

El ODP da una medida relativa del impacto esperado sobre el ozono por unidad de masa de gas emitido, integrado en el tiempo. En el caso del CH_3Br se ha establecido además un "ODP de equilibrio" (steady state) independiente del tiempo y evaluado como:

$$\text{ODP}_{\text{CH}_3\text{Br}} = \text{BLP} \times \text{BEF}$$

donde BLP es el potencial de emisión de bromo liberado a la estratosfera por el CH_3Br con respecto al Cl en el CFC-11, por unidad de masa emitida y BEF ("Bromine Efficiency Factor") representa la cantidad de ozono estratosférico removido por unidad de masa de CH_3Br eliminado a la estratosfera.

La sustancia bromada menos dañina será aquella que se destruya más rápidamente en la troposfera (limitando así sus BLP), pero lentamente en la estratosfera (reduciendo la razón ODP/BLP). El BLP por lo tanto, debe considerar las vidas medias para todos los procesos que afecten la remoción del CH_3Br de la atmósfera ("sumideros"). En este caso los más importantes son: Las concentraciones de radicales OH (OH) en la troposfera, la estratosfera y los procesos en el océano. De esta forma la vida media promedio calculada para el CH_3Br es de 1,3 años (Mellouki *et al.*, 1992; Zhang *et al.*, 1992; Poulet, 1993), con un alto grado de incerteza derivado, fundamentalmente, de la incerteza en la velocidad de remoción por el océano.

Sobre dichas bases y considerando una vida media de 50 años para el CFC-11, se puede calcular un BLP de 0,013.

Los laboratorios AER (Atmospheric and Environmental Research, Inc., USA) han calculado un valor de 48 para el BEF utilizando modelos matemáticos que integran la información existente, incluyendo: la observación de la capa de ozono y sus variaciones, el volumen de las emisiones actuales y la previsión de las emisiones futuras de los compuestos implicados.

En esta forma se ha podido calcular un ODP par el CH_3Br de 0,60 con una incerteza que va de 0.2 a 1.0.

Los efectos del impacto en el largo tiempo, deben considerar no sólo el ODP en la situación de equilibrio, sino también para tiempos definidos del futuro. Para ello se ha calculado un ODP semi-empírico dependiente del tiempo que, para el CH_3Br muestra un ODP relativamente pequeño en el largo tiempo (cientos de años), pero bastante grande para escalas cortas de tiempo (decenas de años), como se muestra en la Figura 1 para los valores evaluados en 1991 y en la actualidad.

CONCENTRACIONES DE BROMO EN LA ATMOSFERA

Las mediciones de Br orgánico en la tropopausa indican que las razones de mezcla del Br total en la estratosfera debieran ser del orden de 18 pptv, con CH_3Br aportando un 54% (Schuffer *et al.*, 1993), lo cual determina una contribución importante.

Las concentraciones determinadas para el BrO (forma activa) varían entre 4 y 10 pptv, generalmente aumentando con la altitud en la baja

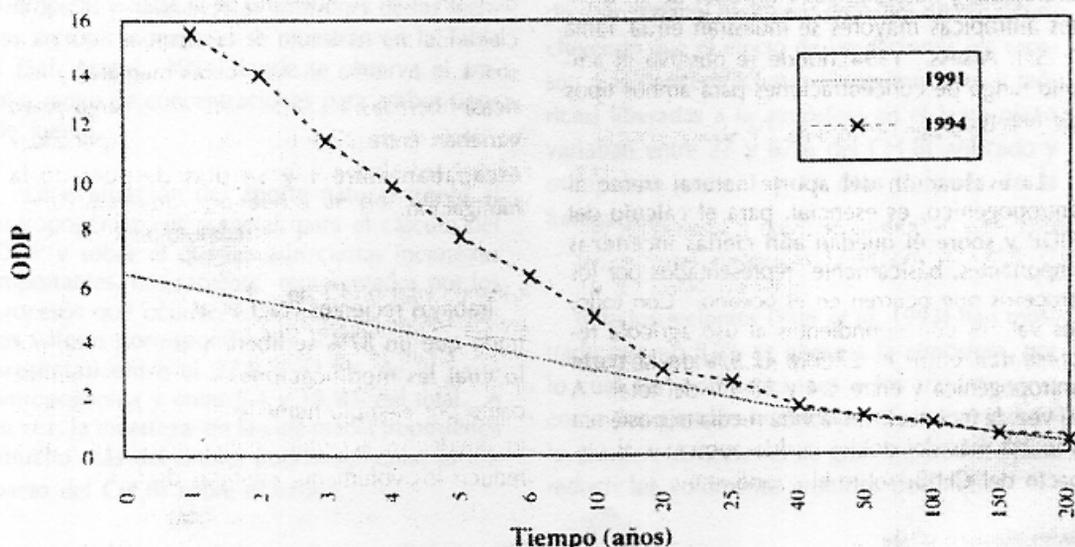


FIGURA 1. Valores para los ODP dependientes del tiempo, de acuerdo a las estimaciones de 1991 y las actuales.

estratosfera (Brune *et al.*, 1990; Carrol *et al.*, 1990; Toohey *et al.*, 1990; Wahner *et al.*, 1990; Wahner y Schiller, 1992; Arpag *et al.*, 1994), en buen acuerdo con los cálculos del modelo fotoquímico (García y Solomon, 1994) y con un aporte no superior al 2% del Br total en la forma inactiva de HBr.

Para dichas determinaciones existen incertezas debido a la forma necesaria para hacer las determinaciones a estas altitudes.

USOS EN AGRICULTURA Y EMISIONES DE BROMURO DE METILO

La tabla 2 da los volúmenes de CH_3Br usados con propósitos agrícolas, a nivel mundial. Las cifras no incluyen las producciones de Israel, Europa Oriental y países del Lejano Oriente. El informe sostiene además que las cantidades calculadas que, de algún modo, escapan al ambiente en su uso en agricultura, varían entre 45 y 53%.

TABLA 1. Emisiones de bromuro de metilo a la atmósfera

Fuente	Cantidad (kton/año)	Emisión de la atmósfera (%)
ANTROPOGENICA¹		
Fumigación de suelos	20 - 60	50 (20 - 90)
Quema de biomasa	10 - 50	100
Tubo escape vehículos	0,5 - 22	100
NATURAL²		
Oceano	60 - 100	

¹ Con una vida media estimada de 2,0 años (1,5 - 2,5 años)

² Con una vida media estimada de 3,7 años (1,5 - 10 años)

ORÍGENES Y FUENTES

En la troposfera el CH_3Br tiene fuentes antrópicas y naturales. Las emisiones de las fuentes antrópicas mayores se muestran en la Tabla 1 (Sci. Assess., 1994), donde se observa el amplio rango de concentraciones para ambos tipos de fuente.

La evaluación del aporte natural frente al antropogénico, es esencial, para el cálculo del ODP y sobre él quedan aún ciertas incertezas importantes, básicamente representados por los procesos que ocurren en el océano. Con todo, los valores correspondientes al uso agrícola representan entre el 27,6 y 42,9% de la parte antropogénica y entre 5,4 y 18,9% del total. A su vez, la incerteza en la vida media troposférica (mucho más del doble) podría aumentar el impacto del CH_3Br sobre el ozono.

En 1982, Rolston y Glauz compararon los valores medidos en el suelo y los calculados teóricamente para una aplicación, de CH_3Br tapan-do y sin tapar al momento de la aplicación, concluyendo que el efecto de las acciones era escaso. Las concentraciones (experimentales y teóricas) liberadas a la atmósfera en el largo plazo variaban entre 27 y 67% del CH_3Br aplicado y escapaban entre 1 y 14 días después de la fumigación.

Trabajos recientes (Yagi *et al.*, 1993) han mostrado que un 87% se libera a la atmósfera, por lo cual las modificaciones a los tratamientos, como por ejemplo humedecer el suelo o cubrirlo, pueden ser acciones de gran importancia para reducir los volúmenes emitidos de CH_3Br .

TABLA 2. Ventas de CH₃Br, expresadas en miles de toneladas, de compañías de Japón, Europa Occidental y Estados Unidos.

Año	Pre-plantación	Post-cosecha	Estructural ¹	Int. Qcos ¹	Total
1984	30,4	9,0	2,2	4,0	45,6
1985	34,0	7,5	2,3	4,5	48,3
1986	36,1	8,3	2,0	4,0	50,4
1987	31,3	8,7	2,9	2,7	55,6
1988	45,1	8,0	3,6	3,8	60,5
1989	47,5	8,9	3,6	2,5	62,5
1990	51,3	8,4	3,2	3,7	66,6

¹Se refiere a su empleo en la fumigación de edificios, containers, etc.

² Utilizando en la producción de algún otro compuesto y no liberado a la atmósfera.

Fuente: Albritton y Watson, 1993

USO EN CHILE DEL BROMURO DE METILO

Un fumigante debe cumplir un conjunto de condiciones para su adecuado uso en la agricultura y la agroindustria. En el caso del CH₃Br, sus ventajas más evidentes son: el tratamiento efectivo de plagas cuarentenarias (mortalidad de 99,9968%), su bajo costo, su corto tiempo de aplicación (2 h) y para los efectos de exportación de productos desde Chile, el estar aprobado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA).

Otras condiciones muy importantes son que no debe afectar la calidad, composición o características del almacenaje; tampoco debe ser fitotóxico y el CH₃Br es reconocido como el fumigante de menor fitotoxicidad.

La tabla 3 muestra el volumen de frutos fumigados con CH₃Br en la última temporada, separado por especie. Considerando la dosis autorizada, se ve que las cantidades totales utilizadas corresponden a un porcentaje muy bajo del total mundial.

Estudios efectuados en Chile han comprobado que el CH₃Br es fisiológicamente activo, provocando modificaciones en el metabolismo del órgano vegetal (Morales, 1988). Este efecto disminuye la calidad del producto, genera pérdidas de sabor, provoca trastornos en la maduración y desórdenes fisiológicos. Los efectos han sido observados por ejemplo, en manzanas, peras y frutas de carozo, como damasco, nectarinos y ciruelas.

Cuando el tratamiento se efectúa antes del

embarque el daño es mayor. Aunque es variable, se ha llegado hasta un 50% en el caso de la fruta redonda (Morales, 1988).

Algunos de los factores principales que contribuyen a los efectos negativos mencionados son (Campos, 1987):

- la especie y variedad (daño en orden decreciente): damasco, ciruela, nectarino, cereza, y durazno;
- el estado de madurez: a mayor madurez mayor es el daño;
- el encerado: la fruta encerada presenta mayor daño;
- la humedad; cosechar con condiciones climáticas más extremas hacen a la fruta más susceptible;
- el daño mecánico;
- la presencia de SO₂ en especies más sensibles a este gas
- la temperatura y dosis, se consideran como dosis y temperaturas apropiadas 32-48 g/m³ de CH₃Br y 21-10 °C, respectivamente.

ALTERNATIVAS AL BROMURO DE METILO

Los problemas mencionados permiten considerar la búsqueda y el uso eventual de compuestos alternativos. Algunos de ellos son:

- El fosforo de hidrógeno: es de manejo relativamente fácil, pero al tener baja toxicidad requiere de largo tiempo (48-72 h) para que se obtengan buenos resultados.

TABLA 3. Especies fumigadas con CH₃Br, temporada 1993/94

Especie	Número Cajas	Procedencia	Destino
Tomate y otras sp.	s/i	Arica	Santiago
Tomate	293.373	Chile	Argentina
Uva	9.830.391	Chile	EUA
Cirueta	304.693	Chile	EUA
Durazno	212.256	Chile	EUA
Nectarino	598.572	Chile	EUA
Damasco	7.920	Chile	EUA

s/i : Sin información.

Fuente: Mir, R. y Schudeck, G. SAG. 1994 (Comunicación personal).

• El formiato de etilo: tiene también baja toxicidad, prácticamente no deja residuos pues se degrada en sustancias no tóxicas. Sin embargo, tiene un uso restringido sobre insectos de cuerpo blando, en especial en trips *Frankliniella cestrum* (Estudios de Intec. Comunicación privada).

- El uso de bajas temperaturas: restringido a frutas que toleran temperaturas cercanas o por debajo de 0 °C, por ej.: carozos, pomáceas, kiwi, caquis y naranjas. Resulta de escasa aplicabilidad en Chile, donde las plagas cuarentenarias en general resisten las bajas temperaturas.

- El uso de altas temperaturas: en un tratamiento similar a la pasteurización, no provoca cambios de textura, sabor u otras características, es efectiva para controlar organismos que han penetrado al interior de la fruta y no dejan residuos. Es aplicable a algunas frutas tropicales (papayas y mangos) y para ciertas enfermedades fungosas en cítricos, duraznos y nectarinos. También se puede combinar con dosis más bajas de CH₃Br.

- La irradiación: puede ser un excelente método desde el punto de vista de eliminación de las plagas. No obstante, por falta de información adecuada cuenta con el rechazo por parte del consumidor. El mayor escollo sin embargo, es de tipo logístico pues requiere de instalaciones especiales a cargo de personal entrenado y por ende es de escasísima aplicación en Chile.

Lo anteriormente descrito nos permite inferir que la química de destrucción del ozono inducida por el bromo está actualmente bien establecida. Las determinaciones de laboratorio han confirmado como prioritaria la reacción rápida BrO + HO₂ y de poca importancia la que ocurre vía HBr. Ambas reacciones implican pérdidas grandes de ozono derivadas de las emisiones de compuestos que contiene bromo en su estructura.

El mejor valor calculado para el ODP del CH₃Br es 0,6 (pero nunca inferior a 0,3), con-

siderando una vida media de 1,3 años y una razón interhemisférica de 1,3. A su vez, los valores de ODP dependientes del tiempo son muy altos para tiempos cortos (próximas decenas de años), aunque bajan rápidamente para tiempos largos (próximos siglos).

En conclusión, aunque existen aún ciertas incertezas en algunos aspectos vinculados a la química del CH₃Br, sus orígenes y su impacto sobre la capa de ozono, los valores establecidos a la fecha son suficientes para poder recomendar su adaptación en la lista de sustancias restringidas por el Protocolo de Montreal. No obstante que los volúmenes de CH₃Br utilizados en Chile son, comparados a nivel mundial, muy bajos y por ende su contribución a la disminución de la capa de ozono es mínimo, la posición de Chile requiere de un análisis cuidadoso.

El Protocolo de Montreal da una moratoria de 10 años a los países en vías de desarrollo. Esta situación especial puede carecer de sentido en este caso, pues en efecto positivo de la restricción funciona sólo si ella actúa prontamente.

A su vez, Chile está muy expuesto a los efectos nocivos de la disminución de la capa de ozono y el subsecuente aumento de la radiación ultravioleta (UV-B) y en ese sentido debiera clamar por acciones prontas de parte de la comunidad internacional.

El otro problema es que se produzca unilateralmente, la restricción en el uso por parte de los EUA, Canadá y algunos países europeos, países todos que han hecho restricciones de los CFC aun más allá de las exigencias del Protocolo de Montreal y de manera más rápida, con lo cual Chile tendría necesariamente que derivar hacia soluciones alternativas para poder seguir llegando a dichos mercados con sus productos.

LITERATURA CITADA

- Albritton, D.L.; and Watson, R.T. 1993.** Methyl bromide and ozone layer: a summary of current understanding, in *Methyl Bromide: Its Atmospheric Science, Technology and Economics*. Montreal Protocol Assessment Supplement. Watson, Albritton, Anderson and Lee - Bapty editors. UNEP, Nairobi, Kenya.
- Anderson, J.G., Brune, W.H.; Lloyd, S.A.; Toohey, D.W.; Sander, S.P.; Starr, W.L.; Loewenstein, M. and Podolske, J.R. 1990.** Kinetics of O_3 destruction by ClO and BrO within the Antarctic vortex: An analysis based on in situ ER-2 data. *J. Geophys. Res.* 94, 11480-11520.
- Arpag, K.A., Johnson, P.V.; Miller, H.L.; Sanders R.W. and Solomon, S. 1994.** Observations of the stratospheric BrO column over Colorado 40 deg N. *J. Geophys. Res.* in Press.
- Avallone, L.M. and Toohey, D.W. 1993.** ER-2 BrO results from the Airborne Arctic Stratospheric Expedition II, NASA AASE II CD-ROM, to be published in 1994.
- Brune, W.H., Anderson, J.G. and Chan, K.R. 1990.** In situ observations of BrO over Antarctica: ER2 Aircraft results from 54 deg S to 72 deg S latitude. *J. Geophys. Res.*, 94, 16639-16647.
- Campos, L.S. 1987.** Antumapu año 1(1), p. 8-12. Chile.
- Carroll, M. A.; Sanders, R. W.; Solomon S. and Scmeltekopf, A.L. 1990.** Visible and near ultraviolet spectroscopy at McMurdo Station Antártica: 6. Observations of BrO. *J. Geophys. Res.*, 94: 16633-16638.
- García, R.R. and Solomon, S. 1994.** A new numerical model of the middle atmosphere: 2. Ozone and related species. *J. Geophys. Res.*, in press.
- Keene, W.C.; Pszenny, A. A. P.; Jacob, D.J.; Duce, R.A.; Galloway, J.N.; Schultz - Tokos, J.J.; Sievering H. and Boatman, J.F. 1990.** The Geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere. *Global Geochemical Cycles*, 4, 407-430.
- Mellouki, A.; Talukdar, R.K.; Scmolter, A.M.; Gierczak, T.; Millis, M.J.; Solomon, S. and Ravishankara, A.R. 1992.** Atmospheric lifetimes and ozone depletion potentials of methyl bromide (CH_3Br) and dibromomethane (CH_2Br_2). *Geophys. Res. Letts*, 19:2059-2062.
- Morales, 1988.** *Aconex* 22 p. 25-28.
- Murphy, D.M. 1991.** Ozone loss rates calculated along ER-2 Flight Tracks. *J. Geophys. Res.* 96: 5045-5053.
- Ozone Trends Panel. 1988.** Report of the International Ozone trends Panel. Global Ozone Research Monitoring Project. Report #18. WMO, Geneva.
- Poulet, G. 1993.** Atmospheric lifetimes of HCFCs and HFCs: Current estimates and uncertainties. NASA NOAA/AFEAS Workshop on Atmospheric Degradation of HCFCs and HFCs, November 1993, Boulder CO, USA.
- Rolston, D.E. and Glauz, R.D. 1982.** Comparisons of simulated with measured transport and transformation of methyl bromide gas in soils", *Pestic. Sci.*, 13:653- 664.
- Schaffer, S.M.; Pollock, W.P.; Heidt, L.E.; Gilpin, T.; Garcia, R.; Granier, C.; Brasseur, G.P.; Lueb, R.A.; Atlas, E.A.; Vedder, J. and Solomon, S. 1993.** Vertical and latitudinal distributions of halogenated organic compounds in the tropical / sub-tropical region, *ESO*, 74, 54.
- Toohey, D. W.; Anderson, J. D.; Brune, W.H. and Chan, K.R. 1990.** In situ measurements of BrO in the Arctic stratosphere" *Geophys. Res. Lett.*, 17: 513.
- Wahner, A. and Schiller, C. 1992.** Twilight variation of vertical column abundances of ClO and BrO in the north polar region. *J. Geophys. Res.*, 97:8047-8055.
- Wahner, A., Calies, J.; Dorn, H.P.; Platt, U. and Schiller, C. 1990.** Near UV atmospheric absorption measurements of column abundance's during Airborne Arctic Stratospheric Expedition, January-February 1989: 3. BrO Observations" *Geophys. Res. Lett.* 17: 517.
- WMO. 1989.** Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989. Global Ozone Research Monitoring Project. Report #20. WMO, Geneva.
- WMO. 1991.** Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991. Global Ozone Research Monitoring Project. Report # 25. WMO, Geneva.
- Wofsy, S.C.; McElroy, M.B.; and Yung, Y.L. 1975.** The chemistry of atmospheric bromide" *Geophys. Res. Lett.*, 2, 215-218.
- Yagi, K., Williams, J.; Wang, N.Y. and Cicerone,**

- R.J. 1993. Agricultural soil fumigation as a source of atmospheric methyl bromide", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90: 8420-8423.
- Yung, Y.L.; Pinto, J.P., Watson, R.T. and Sander, S.P. 1980. Atmospheric bromide and O₃ perturbations in the lower stratosphere". *Atmos. Sci.* 37: 339-353.
- Zhang, Z.; Saini, R.D.; Kurylo, M.J. and Hule, R.E. 1992. A temperature dependent kinetic study of the reaction of the hydroxyl radical with CH₃Br", *Geophys. Res. Letts.* 19, 2413-2416.