Capítol 5

Obtenció de les variables d'entrada i paràmetres dels models

Schwander et al. (1997) i Weihs and Webb (1997) han assenyalat la importància de determinar les propietats òptiques de l'atmosfera a l'hora de realitzar la previsió de l'índex UV. El fet que depenent dels valors que adoptin els paràmetres d'entrada els models de transferència radiativa proporcionin solucions diferents fa necessari ajustar acuradament aquestes variables a fi d'obtenir una solució el màxim d'acurada possible. És per això que, per tal d'evitar introduir valors per defecte proporcionats pel propi model, s'han determinat a partir de mesures instrumentals tres paràmetres d'entrada: la columna total d'ozó, l'espessor òptic d'aerosols i la massa d'aigua precipitable.

5.1 Mètodes de determinació de la columna d'ozó en aquest treball

5.1.1 Introducció

La determinació de la columna total d'ozó, la seva distribució espacial i la seva evolució temporal, té cada cop més interès per part de la comunitat

científica d'ençà que se'n va detectar la disminució progressiva per causes antropogèniques. Al 1985, Farman et al. (1985) varen enregistrar per primer cop el que s'ha popularitzat com a forat¹ de la capa d'ozó a l'Antàrtida amb un espectrofotòmetre Dobson. Un any més tard, va ser verificat a través de les mesures fetes des de satèl·lit per l'instrument TOMS.

EP/TOMS Total Ozone for Oct 15, 2001 EP/TOMS Total Ozone for Apr 30, 2002 4250 425 375 350 325 325 275 2250 425 400 375 350 325 325 275 250 200 57 200 450 475 8 18 50 75 25 Dobson Units Dobson Units dark gray for < 100 and > 500 DU dark gray for < 100 and > 500 DU

Figura 5.1: Exemples de mapes de la columna total d'ozó a l'hemisferi Sud a la primavera (esquerra) i a la tardor (dreta) antàrtiques a partir de les mesures de l'instrument TOMS (15 d'octubre de 2001 i 30 d'abril de 2002). *Copyright* © 1996 - 2005 National Aeronautics and Space Administration - Goddard Space Flight Center (NASA/GSFC).

Des d'aleshores, aquest forat ha anat apareixent i desapareixent cada any amb diferents àrees i diferent persistència però sempre a la primavera austral. L'explicació que sigui sempre en aquesta època de l'any es troba en la circulació atmosfèrica. Encara que la major part de l'ozó es produeix sobre l'equador (on hi ha una major irradiació), les corrents d'aire el transporten cap als pols. A l'hemisferi sud, a l'hivern es forma el vòrtex estratosfèric circumpolar, amb una circulació tancada de vents que impedeix l'efecte anterior.

¹Aquesta terminologia sovint ha estat criticada per induir a imatges errònies. Tècnicament es defineix com a forat de la capa d'ozó quan s'enregistra una columna total d'ozó per sota de les 220 UD. Aquesta baixa concentració però, no correspon a un esquinçament de cap capa (com se sap l'ozó es troba repartit en una ampla franja vertical a l'estratosfera).

El fet afegit que durant aquesta estació al pol no arribi radiació solar fa que no es regeneri ozó i que, per tant a la primavera antàrtica s'arribi a un mínim de concentració fins a l'estiu, quan es trenca el vòrtex i torna l'intercanvi d'aire amb les latituds mitjanes. Aquest forat, a més, està potenciat per processos antropogènics com l'alliberament a l'atmosfera d'halurs de carboni (com els clor-fluor-carburs CFC) que són transportats a l'estratosfera pels moviments convectius de l'aire. Aquests compostos, que en la troposfera són inerts i no tòxics, a l'estratosfera són fotodissociats i alliberen àtoms de clor, brom o fluor que separen catalíticament l'ozó en àtoms d'oxigen que posteriorment passen a oxigen molecular.

Existeixen molts aparells i metodologies per a determinar la columna total d'ozó. En general s'estableix la distinció entre mesures in-situ i mesures remotes. En el cas d'instruments in-situ, l'aparell entra en contacte amb una mostra de l'atmosfera i n'analitza les propietats. És el cas, per exemple, de l'ozonosonda² que, lligada a un globus, travessa verticalment l'atmosfera. En els instruments remots, el paràmetre d'estudi (en aquest cas la columna total d'ozó) es deriva a partir dels canvis en la radiació solar que són resultat precisament d'aquest paràmetre. Dins d'aquest últim grup, es distingeix encara entre aparells per a mesurar des del terra (espectroradiòmetres, espectrofotòmetres i heliofotòmetres) o bé instruments que viatgen a bord de satèl·lits (TOMS, GOME, etc.).

Malgrat que l'instrument de referència per a la mesura de la columna total d'ozó des de terra és l'espectrofotòmetre Brewer, el Departament d'Astronomia i Meteorologia compta amb un espectroradiòmetre Bentham de gran precisió i un fotòmetre Microtops. A més d'aquestes mesures, es disposa també de les mesures fetes des de satèl·lit, per tal de tenir més determinacions de la columna total d'ozó a l'hora de fer comparacions.

$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2$$
,

²Una ozonosonda es composa d'un sensor per a l'ozó i d'una sonda meteorològica. El sensor per a l'ozó consisteix en dos elèctrodes de platí i dues cambres que contenen solucions de iodur de potassi (KI) que en presència d'ozó s'oxida,

produint un corrent elèctric proporcional al flux d'ozó i a partir del qual es pot deduir la concentració d'ozó a diferents estrats.

5.1.2 Determinació a partir del fotòmetre Microtops

El fotòmetre Microtops calcula la columna total d'ozó a partir de les mesures en els canals de 305, 312 i 320 nm. Partint de la llei de Beer (2.10):

$$E_{\lambda} = E_{\lambda 0} \exp(-m\tau_{\lambda}) \quad , \tag{5.1}$$

si s'assumeix que en les longituds d'ona anteriors només es produeix absorció per part de l'ozó i dispersió de Rayleigh, es pot reescriure l'equació anterior, utilitzant (2.20) i (2.32), com:

$$E_{\lambda} = E_{\lambda 0} \exp\left(-a_o \Omega m_o - m_R \delta_R\right) \quad , \tag{5.2}$$

on δ_R , en lloc d'expresar-lo a partir de l'equació (2.32) es determina a partir de l'equació proposada per Penndorf (1957):

$$\delta_R = \frac{P}{P_0} (16.407 - 8.5284 \cdot 10^{-2}\lambda + 1.1522 \cdot 10^{-4}\lambda^2) \quad , \tag{5.3}$$

i per a la massa òptica de Rayleigh, la proposada per Kohmyr (1980):

$$m_R = \sec Z - 1.8167 \cdot 10^{-3} (\sec Z - 1) - 2.875 \cdot 10^{-3} (\sec Z - 1)^2 - 8.083 \cdot 10^{-4} .$$
(5.4)

Pel que fa a la massa òptica de l'ozó, m_o , venia donada per l'equació (2.21):

$$m_o = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{R+r}{R+h}\sin^2 Z}} , \qquad (5.5)$$

i el coeficient d'absorció de l'ozó, a_o , es pot calcular en aquesta regió de l'espectre segons l'equació (Molina and Molina, 1986):

$$a_{o\lambda} = 2.1349 \cdot 10^{19} \exp(-0.14052\lambda) \quad . \tag{5.6}$$

Si es substitueixen aquests termes a l'equació (5.2) per a les longituds d'ona 305 i 312 nm o per 312 i 320 nm (indicades pels sufixos 1 i 2), s'obté la columna total d'ozó en aïllar $\Omega:$

$$\Omega_{12} = \frac{\ln\left(\frac{E_{01}}{E_{02}}\right) - \ln\left(\frac{E_1}{E_2}\right) - m_R(\delta_{R1} - \delta_{R2})}{(a_{o1} - a_{o2})m_o} \quad , \tag{5.7}$$

on Ω és la columna total d'ozó expressada en $atm \cdot cm$, per obtenir-la en UD cal multiplicar-la per 1000.



Figura 5.2: Columna total d'ozó mesurada pel fotòmetre Microtops des del juliol de 2000 fins a finals de 2003, des del terrat de la Facultat de Física.

El fotòmetre Microtops determina 2 columnes diferents, una a partir dels canals 305 i 312 nm (OZ305-312) i una altra a partir dels canals 312 i 320 nm (OZ312-320). També proporciona una darrera determinació de la columna total d'ozó corresponent a una mitjana entre les dues anteriors (OZONE):

$$\Omega = \frac{\ln\left(\frac{E_{01}}{E_{02}}\right) - \ln\left(\frac{E_1}{E_2}\right) - \ln\left(\frac{E_{02}}{E_{03}}\right) + \ln\left(\frac{E_2}{E_3}\right) - m_R\left[\left(\delta_{R1} - \delta_{R2}\right) - \left(\delta_{R2} - \delta_{R3}\right)\right]}{\left|\left(a_{o1} - a_{o2}\right) - \left(a_{o2} - a_{o3}\right)\right| m_o}$$
(5.8)

on el sufixos $_{1,2}$ i $_{3}$ fan referència als canals 305, 312 i 320 nm respectivament. Tenint en compte l'equació (5.7), es pot reescriure l'equació (5.8) com:

$$\Omega = \frac{(a_{o1} - a_{o2})\Omega_{12} - (a_{o2} - a_{o3})\Omega_{23}}{|a_{o1} + a_{o3} - 2a_{o2}|} .$$
(5.9)

A la figura 5.2 s'han representat les mesures del fotòmetre Microtops des del juliol de 2000 fins a finals de l'any 2003. Els diferents canals mostren el caràcter estacional de la columna total d'ozó, i presenten un màxim a la primavera i un mínim a l'hivern. També s'aprecia que no hi ha diferències significatives entre els 3 canals.

5.1.3 Determinació a partir de dades de l'espectroradiòmetre Bentham

Tot i que l'espectroradiòmetre Bentham no mesura la irradiància directa, aquesta es pot aproximar com la diferència entre la irradiància global i la irradiància difusa. Aquesta aproximació és vàlida tenint en compte que, tot i que les dues mesures no són simultànies, l'interval de temps que passa entre la finalització d'una i el començament de l'altra sempre és menor a cinc minuts. També cal considerar la diferència entre la incidència horitzontal de l'espectroradiòmetre i la incidència normal al feix solar del fotòmetre, que queda compensada si es divideix la irradiància mesurada horitzontalment pel cosinus de l'angle zenital. El fet que a l'equació (5.7) aparegui la irradiància directa al numerador i al denominador fa que aquest factor s'elimini. A la figura 5.3 s'hi ha representat els valors de la columna total d'ozó obtinguts a partir de l'equació (5.9) amb les mesures d'irradiància de l'espectrometre Bentham substituïdes.



Figura 5.3: Columna total d'ozó a Barcelona calculada a partir de les mesures de l'espectroradiòmetre Bentham des de l'any 2000 fins al 2004.

5.1.4 Determinació de la columna d'ozó per teledetecció

Les mesures anteriors pel fet d'estar realitzades des del terra permeten obtenir mesures fiables referides a una localització concreta. Les mesures de satèl·lit, per contra, proporcionen una visió global de l'atmosfera. A més també proporcionen una homogeneïtat espacial difícil d'obtenir amb mesures instrumentals des del sòl, especialment en llocs remots com a les zones polars, on precisament és més interessant l'estudi de la columna total d'ozó.

Com se sap, es distingeix entre dos tipus de teledetecció: l'activa, en què l'instrument envia un senyal i mesura la retrodispersió, i la passiva, en què s'utilitza l'emissió terrestre o el Sol com a font d'il·luminació. Dins d'aquest últim tipus, existeixen diferents tècniques per a observar l'ozó atmosfèric —en la nomenclatura proposada per Hilsenrath (2000)—: la tècnica de retrodispersió en l'UV (BUV), la d'ocultació, la d'emissió del limbe³ i la de dispersió del limbe.



Figura 5.4: Geometries d'observació de les quatre tècniques de teledetecció passiva, dispersió en l'ultraviolat (imatge superior esquerra), ocultació (inferior esquerra), emissió del limbe (superior dreta) i dispersió del limbe (inferior dreta). (Hilsenrath, 2000).

Tècnica de retrodispersió en l'UV: Mesura la irradiància solar UV incident a l'atmosfera en un parell de longituds d'ona, una que presenti una forta absorció per l'ozó i l'altra propera a la primera però sense absorció, i la radiància solar reflectida o dispersada per l'atmosfera al mateix parell de longituds d'ona. A partir de les diferències entre els dos parells de mesures es pot inferir quina quantitat d'ozó és present a l'atmosfera.

A més, aquesta tècnica permet obtenir perfils verticals d'ozó. Partint del fet que com més llarga sigui la longitud d'ona d'irradiància UV incident, menys absorció per part de l'ozó es produeix, i per tant, penetra més dins

 $^{^3\}mathrm{Vora}$ o marge perifèric de la Terra.

l'atmosfera, s'arriba a la conclusió que com més curta és la longitud d'ona de la radiació solar incident UV major és l'alçada de l'atmosfera on s'absorbeix. D'aquesta manera la radiació retrodispersada a longituds d'ona de l'UV només pot ser dispersada a partir d'una certa alçada. Per sota d'aquest nivell, tota la radiació és absorbida i no hi ha radiància retrodispersada. Això permet fer una mesura vertical de l'ozó. Depenent de la longitud d'ona, les mesures seran sensibles a diferents porcions del perfil vertical i prenent tota una sèrie de longituds d'ona és possible obtenir el perfil sencer.

Un altre avantatge de la tècnica de retrodispersió UV és la geometria nadir,⁴ que permet disposar d'una bona resolució hortizontal, mentre que el principal desavantatge és que els efectes de la dispersió múltiple proporcionen una baixa resolució vertical per sota de la regió dels 30 km. Els instruments SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet), TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) i GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) utilitzen aquesta tècnica.

Tècnica d'ocultació: Mesura la radiació solar, lunar i fins i tot estel·lar directament a través del limbe de l'atmosfera durant la sortida o la posta del Sol, la Lluna o l'estel. Si es mesura la quantitat de radiació absorbida a través de l'atmosfera a diferents longituds d'ona (UV, visible, infraroig) es pot inferir la quantitat d'ozó i el seu perfil vertical.

El principal avantatge d'aquesta tècnica és la millora de la resolució vertical. El quocient entre la radiació alterada per l'atmosfera i la radiació inalterada mesurada fora de l'atmosfera proporciona la transmissió atmosfèrica a unes longituds d'ona específiques en funció de l'alçada. Típicament, la resolució obtinguda és d'1 o 2 km (millor que la dels perfils amb la tècnica de retrodispersió en l'UV). Un avantatge afegit és que pel fet de prendre quocients entre mesures (atenuades i no atenuades per l'atmosfera) s'elimina qualsevol efecte d'envelliment en l'aparell. Per aquest motiu a aquest tipus d'instruments se'ls anomena d'autocalibratge.

El desavantatge més gran que presenta aquesta tècnica és la limitació en

 $^{^4\}rm El$ satèl·lit observa directament l'atmosfera que té a sota. El punt de la Terra situat just a sota del satèl·lit és el que es coneix com a punt subsatèl·lit.

la cobertura espacial. Pel fet que la majoria dels instruments empren només la radiació solar per a realitzar la mesura, aquesta únicament es pot dur a terme a la sortida i a l'ocàs del Sol. Això suposa una limitació espacial en la seva cobertura per òrbita i per tal de ser compensat i obtenir la mateixa cobertura global que la que ofereixen els instruments de retrodispersió en l'UV, l'instrument ha de realitzar moltes més òrbites. Alguns instruments que utilitzen aquesta tècnica són el SAGE (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment), l'HALOE (Halogen Occultation Experiment), el POAM (Polar Ozone and Aerosol Measurement), l'ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) i el GOMOS (Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars).

Tècnica d'emissió del limbe: Els instruments basats en aquesta tècnica mesuren la radiació d'ona llarga (infraroig o microones) emesa tèrmicament per l'atmosfera al llarg de la línia de visió de l'intrument. El fet que els núvols també emetin radiació en longituds d'ona properes fa que aquest tipus d'instruments no siguin útils per a mesurar per sota d'una certa alçada (10 km). L'instrument mesura l'acumulació d'irradiances emeses al llarg d'un camí hortizontal extens amb un rang vertical molt estret, això fa que aquests instruments tinguin un camp de visió vertical estret i una resolució vertical prou bona, de l'ordre de 3 km. A mesura que el satèl·lit descriu la seva òrbita i realitza mesures sobre una mateixa localització, es pot obtenir un perfil vertical de la columna total d'ozó. Precisament en detriment d'obtenir una bona resolució vertical, s'obté una baixa resolució horitzontal, al contrari del que passava amb la tècnica de retrodispersió en l'UV. Alguns instruments que utilitzen aquesta tècnica són el LIMS (Limb Infrared Monitor of Stratosphere), el CLAES (Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer), el HiRDLS (High Resolution Dynamics Limb Sounder) i el TES (Tropospheric Emission Spectrometer).

Tècnica de dispersió del limbe: Aquesta tècnica utilitza aspectes de les tres anteriors. En quant a geometria d'observació és semblant a la tècnica d'emissió del limbe i a la d'ocultació i per tant també consta d'una bona resolució vertical. També mesura la radiació solar dispersada i en aquest sentit s'assembla a la tècnica de retrodispersió en l'UV, però en aquest cas la font de llum és el limbe de la Terra. Això permet, a més a més, fer mesures de forma contínua ja que no depèn d'una font com el Sol o la Lluna. Les mesures es fan en el rang de l'UV, visible i infraroig proper. S'otenen bons resultats per a la determinació de la columna total d'ozó i la detecció d'aerosols en la regió de l'alta troposfera i baixa estratosfera. Un exemple d'instrument que empra aquesta tècnica és el SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY).

5.1.4.1 Determinació de la columna d'ozó mitjançant el sensor TOMS

L'any 1996 la NASA va posar en òrbita la sèrie de satèl·lits Earth Probe amb l'instrument Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) a bord (McPeters et al., 1998). El satèl·lit descriu una òrbita de 739 km d'altitud, 98.4° d'inclinació i 99.7 min de període, realitzant un escombratge transversal de 35 mostres de -51° a 51° que confecciona un mapa diari global amb un pas de malla de 1° de latitud per 1.25° de longitud. L'escombratge es realitza en intervals de 3° de camp de visió al llarg d'una línia perpendicular a l'òrbita plana (geometria nadir amb un camp de visió de 39 km^2) i després de realitzar una mesura, retorna en 8 segons i sense mostrejar cap a la posició original. L'instrument mesura la irradiancia solar incident i la irradiancia retrodispersada per l'atmosfera terrestre en sis canals de longitud d'ona en l'UV (308.6, 313.5, 317.5, 322.3, 331.2 i 360.4 nm) amb una funció d'escletxa triangular amb una amplada de banda d'1 nm.

Les mesures estan disponibles al web: http://jwocky.gsfc.nasa.gov des del 25 de juny de 1996, tot i que es disposa de mesures anteriors, des de l'any 1978 corresponents a altres sèries de satèl·lits: Nimbus-7 (1978-1993), Meteor-3 (1991-1994) i AEDOS (1997-1997). A part de la mesura de la columna total d'ozó, proporciona un índex d'aerosols, un índex de reflectivitat i la irradiància eritemàtica en mW/m^2 al migdia local.



Figura 5.5: Mapa global de la columna total d'ozó a partir de les mesures del sensor TOMS pel dia 23 de juny de 2002. *Copyright* © 1996 - 2005 National Aeronautics and Space Administration - Goddard Space Flight Center (NASA/GSFC).



Figura 5.6: Columna total d'ozó a Barcelona determinada a partir de mesures del sensor TOMS.

5.1.4.2 Determinació de la columna d'ozó a partir del sensor GO-ME

L'espectròmetre passiu Global Ozone Monitoring Experiment GOME va ser col·locat a bord de l'European Remote Satellites ERS-2 de l'Agencia Especial Europea (ESA) l'any 1995 (Spurr et al., 2004). Des de llavors, mesura la radiació solar reflectida per l'atmosfera terrestre i la superfície de la Terra en un rang que abarca dels 240 als 790 nm i una resolució de 0.2 a 0.33 nm depenent de la freqüència. El satèl·lit descriu una òrbita de 960 km d'alçada, té una òptica de nadir i proporciona cada tres dies un mapa global amb una resolució de $40 \times 320 \, km^2$. A partir de les mesures de radiació espectral s'obté la columna total d'ozó pel mètode DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) usant diferents correccions. Les mesures de la columna total d'ozó es poden obtenir al web: http://www.knmi.nl/gome_fd/



Figura 5.7: Mapa global de la columna total d'ozó a partir de les mesures del sensor GOME pel dia 23 de juny de 2002. *Copyright* © 1997- 2003 German Aerospace Center (DLR).



Figura 5.8: Columna total d'ozó a Barcelona determinada a partir de les mesures del sensor GOME

5.1.5 Comparació entre els mètodes de determinació de la columna total d'ozó

Bramstedt et al. (2002) assenyalen la importància de comparar mesures de la capa d'ozó terrestres amb mesures de teledetecció a fi de validar les mesures remotes, detectar possibles derives dels instruments a llarg termini i comprovar-ne la qualitat. En aquesta mateixa línia, s'ha dut a terme una comparació entre els quatre conjunts de dades de què es disposa.

La comparació entre l'espectroradiòmetre i el fotòmetre també té la pròpia raó de ser. Tot i que el fotòmetre Microtops està dissenyat precisament per a calcular la columna total d'ozó i això fa que sigui òptim per a realitzar aquesta tasca, el fet que no mesuri automàticament i que, per tant, no es disposi de mesures de manera contínua, fa que sigui útil considerar l'espectroradiòmetre Bentham ja que disposa d'un banc de dades major. Per últim, la comparació entre els dos instruments de satèl·lit es veu motivada pel fet que segons alguns autors (Bramstedt et al., 2002), l'instrument que disposa d'un major període de dades, TOMS, presenta una deriva important en un cert interval de temps.



Figura 5.9: Comparació entre la columna total d'ozó a Barcelona a partir de mesures del fotòmetre Microtops, l'espectroradiòmetre Bentham i els sensors dels satèl·lits TOMS i GOME.



Figura 5.10: Correlacions entre les columnes totals d'ozó a Barcelona calculades a partir dels diferents instruments.



Figura 5.11: Diferències absolutes i relatives entre les diferents mesures de la columna total d'ozó a Barcelona.

	Pendent	Ordenada a l'origen	Correlació
Microtops - TOMS	0.82 ± 0.02	50 ± 6	0.878
Microtops - GOME	0.83 ± 0.02	46 ± 6	0.877
Bentham - TOMS	0.73 ± 0.01	69 ± 4	0.812
Bentham - GOME	0.75 ± 0.01	60 ± 5	0.806
Bentham - Microtops	0.78 ± 0.03	59 ± 9	0.790
GOME - TOMS	0.97 ± 0.01	11 ± 3	0.907

Taula 5.1: Pendent (a), ordenada a l'origen (b) i correlació (r^2) de les gràfiques representades a la figura 5.10.

Taula 5.2: Biaix (MBE) i error quadràtic mitjà (RMSE) de les diferències relatives i absolutes entre les diferents determinacions de la columna total d'ozó.

	Dif. absolutes		Dif. relatives		Coincidències
	MBE	RMSE	MBE	RMSE	
	[UD]	[UD]	[%]	[%]	#
Microtops - TOMS	6.71	13.80	2.06	4.51	14
Microtops - GOME	9.34	14.07	2.05	4.62	12
Bentham - TOMS	26.15	37.93	8.01	11.66	0
Bentham - GOME	28.93	55.19	8.28	9.48	3
Bentham - Microtops	14.68	35.11	4.08	9.06	0
GOME - TOMS	-2.23	10.77	-0.62	3.31	55

Com es pot comprovar a la taula 5.2, el millor ajust s'obté quan es comparen les mesures de teledetecció amb unes diferències del 3% entre les determinacions del TOMS i del GOME. També s'aprecia que les mesures del TOMS són lleugerament majors, en corcondança amb les conclusions de Bramstedt et al. (2002). Quan es comparen les determinacions realitzades amb mètodes d'inversió, el Bentham i el Microtops obtenen diferències al voltant del 9%. Per últim, en comparar diferents metodologies el millor ajust s'obté amb les mesures del Microtops i les de tele detecció, amb unes diferències menors del 5%.

5.2 Determinació de l'espessor òptic d'aerosols a Barcelona

Els aerosols, a més de ser una de les variables d'entrada més importants en els models de transferència radiativa constitueixen, juntament amb els núvols, la major font d'imprecisió en la determinació dels valors de la irradiància solar incident a nivell del sòl. Les propietats radiatives dels aerosols, que inclouen tant absorció com dispersió, tenen una forta dependència de la longitud d'ona. És per aquest motiu que la determinació de l'espessor òptic d'aerosols és de vital importància per a realitzar una previsió de l'índex UV acurada.

5.2.1 Càlcul de l'espessor òptic a partir de les mesures amb el fotòmetre CIMEL

Partint de l'equació de Beer-Lambert-Bouguer en forma logarítmica ⁵:

$$\ln V_{\lambda} = \ln V_{0\lambda} - m\tau_{\lambda} ,$$

i aïllant el terme de l'espessor, s'obté:

$$\tau_{\lambda} = \frac{1}{m} \ln \left(\frac{V_{0\lambda}}{V_{\lambda}} \right) \quad . \tag{5.10}$$

Per obtenir l'espessor òptic d'aerosols cal restar a aquest espessor total, τ_{λ} , la contribució de la dispersió de Rayleigh i les absorcions degudes a l'ozó, al diòxid de nitrogen, a la mescla de gasos i al vapor d'aigua⁶:

$$\tau_{a\lambda} = \tau_{\lambda} - \tau_{R\lambda} - \tau_{O_3\lambda} - \tau_{NO_2\lambda} - \tau_{g\lambda} - \tau_{H_2O} \quad , \tag{5.11}$$

⁵Equació (3.1) presentada a l'apartat 3.4.2.2 de calibratge del CIMEL.

 $^{^{6}}$ La dispersió de Rayleigh s'ha presentat a l'equació (2.32), la transmissivitat de l'ozó a l'equació (2.20), la transmissivitat del diòxid de nitrogen a l'equació (2.28), la de la mescla de gasos a l'equació (2.29) i la transmissivitat del vapor d'aigua a l'equació (2.23).

Donat que el fotòmetre CIMEL mesura en diferents canals, es pot calcular l'espessor òptic d'aerosols per a diferents longituds d'ona restant, en cada cas, les contribucions pertinents, determinades a la taula segons Gueymard (1995).

Taula 5.3: Coeficients d'absorció de l'ozó, el diòxid de nitrogen i el vapor d'aigua pels diferents canals del fotòmetre CIMEL segons (Gueymard, 1995). S'ha considerat que la contribució de la mescla de gasos era menyspreable vers les altres.

$\lambda(\text{nm})$	340	380	440	675	870	936	1020
$a_{O_3\lambda}$	0.0307	0	0.026	0.0396	0.00133	4.93×10^{-4}	4.9×10^{-5}
$a_{NO_2\lambda}$	10.61	15.6	12.3	0.201	0	0	0
$a_{w\lambda}$	0	0	0	0	3.43×10^{-8}	1.16	$1.79{\times}10^{-5}$

Un cop es disposa de l'espessor òptic d'aerosols per a diferents longituds d'ona es pot aplicar la llei d'Angström, equació (2.34), en forma logarítmica, per tal de determinar els paràmetres α i β i posteriorment, obtenir l'espessor òptic d'aerosols per a altres longituds d'ona on aquesta llei sigui vàlida, com per exemple a 500 nm (molt utilitzat en els models de transferència radiativa) o a 936 nm (que després s'utilitzarà a l'apartat 5.3.1 per a calcular la massa d'aigua precipitable):

$$\ln(\tau_{a\lambda}) = \ln\beta - \alpha\ln\lambda \quad , \tag{5.12}$$

on λ és la longitud d'ona en μm , α és un paràmetre associat a la distribució radial d'aerosols i β és l'espessor òptic d'aerosols corresponent a 100 nm i està relacionat amb la quantitat d'aerosols.



Figura 5.12: Espessor òptic d'aerosols (AOT) a Barcelona (terrat de la Facultat de Física) a partir de les mesures del fotòmetre CIMEL pels canals de 340, 380, 440, 675, 870 i 1020 nm, per a l'any 2003.

5.2.2 Càlcul de l'espessor òptic amb el fotòmetre Microtops

El fotòmetre Microtops proporciona directament l'espessor òptic d'aerosols a 1020 nm partint de l'equació 5.10 (en la nomenclatura de l'aparell, s'indica amb un 5 el canal de 1020 nm):

$$\tau_{a5} = \frac{1}{m} \log \left(\frac{V_{05}}{V_5} \right) \quad , \tag{5.13}$$

considerant, per tant, menyspreable la dispersió de Rayleigh i l'absorció deguda al vapor d'aigua, al diòxid de nitrogen i a l'ozó en aquesta longitud d'ona (en el cas del CIMEL, a 1020 nm només es considerava menyspreable la contribució del nitrogen). D'aquí que els valors obtinguts en un cas i en l'altre siguin diferents i no tingui sentit comparar-los (en el cas del fotòmetre Microtops, es tracta de l'espessor total i en el cas del fotòmetre CIMEL de l'espessor òptic d'aerosols).



Figura 5.13: Espessor òptic a 1020nm a Barcelona (terrat de la Facultat de Física) mesurat pel fotòmetre Microtops des de l'any 2000 fins a finals de 2003.

Tot i així la dada que proporciona el fotòmetre Microtops és útil qualitativament de cara a determinar la terbolesa d'un dia i de fet, es disposa d'una sèrie més llarga de mesures que en el cas del fotòmetre CIMEL. A la figura 5.13 s'observa com els valors són majors que en el cas del CIMEL (figura 5.12), a causa de les contribucions de Rayleigh i les absorcions.

5.3 Determinació de la massa d'aigua precipitable a Barcelona

Tot i que el vapor d'aigua té la major part de bandes d'absorció en l'infraroig i que en l'UV quasi no en presenta, la determinació de la massa d'aigua precipitable és de gran importància en la predicció de l'índex UV, com ho demostra el fet que la majoria de models de transferència radiativa l'inclouen com a variable d'entrada. A més del paper d'absorbent de la radiació solar, té un interès afegit en l'estudi de propietats òptiques de l'atmosfera en estar lligat a procesos com el creixement higroscòpic d'aerosols i proporcionar informació sobre l'evolució de les masses d'aire.

5.3.1 Càlcul de la massa d'aigua precipitable amb les dades del fotòmetre CIMEL

Partint de la llei de Beer-Lambert-Bouguer en forma logarítmica, aquest cop tenint en compte l'absorció del vapor d'aigua⁷:

$$\ln V_{H_2O} = \ln V_{0H_2O} - m\tau_{scat} - k(um)^b ,$$

i aïllant el terme de la massa d'aigua precipitable, s'obté:

$$u = \frac{1}{m} \left[\frac{1}{k} (\ln(V_{H_2O}) - \ln(V_{0H_2O}) - \tau_{scat}m) \right]^{1/b} , \qquad (5.14)$$

 $^{^7\}mathrm{Equació}$ (3.2) presentada a l'apartat 3.4.2.2 de calibrat
ge del canal de vapor d'aigua del CIMEL.

on m és la massa òptica, V_{0H_2O} és la constant de calibratge del CIMEL, k i b són constants empíriques de l'aparell i τ_{scat} és la suma de l'espessor òptic d'aerosols, calculat anteriorment, més la dispersió de Rayleigh ⁸.

A la gràfica 5.14 s'ha representat la massa d'aigua precipitable per als dies sense núvols. Com es pot observar, la massa d'aigua precipitable és major a l'estiu ja que una major temperatura de l'aire fa que l'atmosfera tingui una capacitat major per emmagatzemar vapor d'aigua.



Figura 5.14: Massa d'aigua precipitable a Barcelona calculada a partir de les mesures del fotòmetre CIMEL per a l'any 2003.

⁸La massa òptica ja s'ha definit a l'equació (2.33), la constant V_{0H_2O} s'ha calculat a l'apartat 3.4.2.2 i s'ha obtingut un valor de 12400, k i b estan determinades a la taula 3.3 i la dispersió de Rayleigh s'ha presentat a l'equació (2.32).

5.3.2 Càlcul de la massa d'aigua precipitable realitzat pel fotòmetre Microtops

Si es parteix un cop més de la llei de Beer-Lambert-Bouguer referida al canal 4 (936 nm) del fotòmetre Microtops:

$$\frac{V_4}{V_{04}} = \exp(-\tau_{a4}m - k(um)^b) \quad , \tag{5.15}$$

on V_4 és la radiació mesurada al terra pel canal 4 del Microtops, V_{04} la radiació extraterrestre pel mateix canal, τ_{a4} és l'espessor òptic d'aerosols a 936 nm, m és la massa òptica, u és la massa d'aigua precipitable i k i b són constants obtingudes empíricament i pel fotòmetre Microtops tenen un 0.7847 i 0.5945 respectivament (Morys et al., 2001).

Pel canal 5 de 1020 nm, l'absorció del vapor d'aigua és negligible i l'equació (5.15) es pot reescriure com:

$$\frac{V_5}{V_{05}} = \exp(-\tau_{a5}m) \quad . \tag{5.16}$$

Aquesta equació serveix precisament per a calcular l'espessor òptic a 1020 nm, τ_{a5} , que proporciona l'aparell. Si es té en compte que els canals de 940 i 1020nm són propers, es pot establir una relació proporcional entre els 2 espessors òptics $\tau_{a4} = 1.16 * \tau_{a5}$ (Morys et al., 2001) i per tant de les anteriors equacions s'arriba a:

$$u = \left(\frac{-0.16\tau_{a2}m - \ln\left(\frac{V_4V_{05}}{V_5V_{04}}\right)}{km^b}\right)^{\frac{1}{b}} .$$
 (5.17)

El fotòmetre Microtops realitza aquests càlculs de manera automàtica i des de l'any 2000 es disposa de mesures per a tots els dies en què no hi ha núvols al migdia per tal de poder apuntar al Sol i realitzar la mesura de les irradiàncies directes. Això fa que la sèrie de mesures no sigui contínua.



Figura 5.15: Mesures de la massa d'aigua precipitable a Barcelona amb el fotòmetre Microtops des de l'any 2000 fins al 2003.

5.3.3 Càlcul de la massa d'aigua precipitable a partir de les dades del radiosondatge

Des del terrat del Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona es realitzen dos radiosondatges a les 00 i a les 12 UTC. El radiosondatge proporciona les mesures de temperatura, pressió, humitat relativa, temperatura de rosada i vent en alçada.

El sensor de la radiosonda presenta una incertesa associada al fet que quan arriba a una certa alçada, es congela i allibera calor latent que sobreestima la humitat relativa en un 8% en aquella lectura. A més a més, un desfasament temporal entre el termòmetre sec i humit i el sensor de pressió produeix una incertesa addicional del 6% en totes les lectures (Richner and Phillips, 1982). Per últim, cal tenir en compte el fet que la sonda arriba fins a una alçada límit i no computa una petita part de la columna de vapor d'aigua, estimada en un 8%. En calcular la columna total integrant totes les lectures, es conclou que el radiosondatge determina la massa d'aigua precipitable amb un error del 13% (Bruegge et al., 1992).

A partir de la temperatura de rosada proporcionada pel radiosondatge es pot calcular la massa d'aigua precipitable com:

$$m_{H_2O} = \int_0^\infty \rho_{H_2O} dz \quad . \tag{5.18}$$

Si es substitueix en l'equació (5.18) la relació hidrostàtica $dp = -\rho_{aire}gdz$, s'obté:

$$m_{H_2O} = -\frac{1}{g} \int_{P_0}^0 \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{aire}} dp = \frac{1}{g} \int_0^{P_0} \frac{m_{H_2O}}{m_{aire}} dp \quad . \tag{5.19}$$

Tenint en compte la definició de la humitat específica $q = \frac{m_{H_2O}}{m_d + m_{H_2O}}$ on m_{H_2O} i m_d són, respectivament, la massa de vapor d'aigua i la massa d'aire sec, l'equació (5.19) es pot reescrite com:

$$m_{H_2O} = \frac{1}{g} \int_0^\infty q dp \simeq \frac{1}{g} \sum_i \frac{q_i + q_{i+1}}{2} (p_i - p_{i+1}) \quad . \tag{5.20}$$

Substituint la humitat específica q per la proporció de mescla $r = \frac{m_v}{m_d}$ amb la relació $q = \frac{r}{1+r}$ es pot escriure la massa d'aigua precipitable en funció de la temperatura de rosada T_d que és una dada del radiosondatge:

$$r = \epsilon \frac{e}{P - e} = \epsilon \frac{E(T_d)}{P - E(T_d)} \quad , \tag{5.21}$$

on $\epsilon = \frac{r_d}{r_v} = \frac{287.05}{461.5} = \frac{5}{8}$ i la pressió de vapor saturant es pot calcular amb la fórmula de Magnus com:

$$E(T) = E_0 \cdot 10^{\frac{a*T}{b+T}} , \qquad (5.22)$$

on $E_0 = 6.10 h P a$, a = 7.44475 i $b = 234.07^{\circ}C$.

Si s'aplica aquestes fórmules a les dades del radiosondatge del migdia (12UTC) s'obté la massa d'aigua precipitable des del 2000 fins al 2004 representada a la figura 5.16, on s'aprecia el caràcter estacional de la massa d'aigua precipitable, que presenta un màxim a l'estiu i un mínim a l'hivern.



Figura 5.16: Columna d'aigua precipitable calculada amb les dades del radiosondatge del migdia de Barcelona (Facultat de Física).

5.3.4 Comparació entre les tres determinacions de la massa d'aigua precipitable

Malgrat disposar de tres càlculs diferents, en realitat es tracta de dues metodologies, ja que els fotòmetres CIMEL i Microtops, tot i ser diferents, determinen la massa d'aigua precipitable mitjançant el mateix càlcul, mentre que en el cas del radiosondatge, el mètode és diferent. En el cas dels fotòmetres Microtops i CIMEL tot i tenir aquest últim major resolució que el primer, el fet de disposar de quatre anys de dades en el cas del fotòmetre Microtops vers un any de mesures de l'altre, fa que sigui interessant la comparació per tal de poder comprovar la qualitat de les mesures del fotòmetre Microtops durant el període de temps en què només es disposava d'aquesta mesura.



Figura 5.17: Comparació entre la columna d'aigua precipitable a Barcelona a partir de mesures del Microtops, CIMEL i radiosondatge.

Encara que a la figura 5.17 s'aprecia com les dades calculades a partir del Microtops queden per sota de les del radiosondatge i el fotòmetre CIMEL, per poder determinar amb exactitud en quin grau estan correlacionades les variables, cal fer regressions de dues en dues, d'aquests càlculs.



Figura 5.18: Regressions entre la massa d'aigua precipitable a partir de mesures del Microtops, CIMEL i radiosondatge.

Tant a la figura 5.18 com a la figura 5.19 s'aprecia com el radiosondatge sobreestima la massa d'aigua precipitable respecte als càlculs realitzats a partir de mesures fotomètriques (Microtops i CIMEL). Una possible explicació podria trobar-se al fet que, com s'ha dit, la sonda sobreestima la humitat relativa en un 8%. Entre els fotòmetres però, també hi ha diferències: s'obtenen uns valors més baixos de massa d'aigua precipitable en el cas del Microtops que en el del fotòmetre CIMEL. A la taula 5.4 es pot fer una anàlisi més quantitativa i s'observa que l'error quadràtic mitjà entre el fotòmetre CIMEL i el radiosondatge és proper al 13% concordant amb el valor proposat per Bruegge et al. (1992).

Taula 5.4: Pendent (a), ordenada a l'origen (b) i correlació (r) entre les diferents masses d'aigua precipitable calculades a partir de mesures del Microtops, CIMEL i radiosondatge.

	Microtops - radiosondatge	Microtops - CIMEL	CIMEL - radiosondatge
a	1.30 ± 0.02	1.25 ± 0.03	1.02 ± 0.02
b	1.8 ± 0.2	-0.8 ± 0.4	2.3 ± 0.3
r^2	0.945	0.943	0.947



Figura 5.19: Diferències absolutes entre càlculs de la massa d'aigua precipitable a Barcelona durant el període 2001 - 2003.

Taula 5.5: Biaix (MBE) i error quadràtic mitjà (RMSE) de les diferències relatives i absolutes entre les diferents determinacions de la massa d'aigua precipitable a Barcelona.

	Dif. absolutes		Dif. relatives		Coincidències
	MBE	RMSE	MBE	RMSE	
	[mm]	[mm]	[%]	[%]	#
Microtops - RAOB	-5.37	3.76	-35.32	21.94	1
Microtops - CIMEL	1.97	1.71	17.41	14.84	12
CIMEL - RAOB	-2.62	1.76	-18.97	12.29	9