Curso 2005/06 CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/11 I.S.B.N.: 84-7756-701-8

ANA MARÍA DÍAZ RODRÍGUEZ

Caracterización de los aerosoles atmosféricos y su influencia en los niveles de radiación UV en la región de Canarias

> Directores JUAN P. DÍAZ GONZÁLEZ FRANCISCO J. EXPÓSITO GONZÁLEZ



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS Serie Tesis Doctorales

A mi familia

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que con su inestimable ayuda han hecho posible la realización de este trabajo.

En primer lugar y de forma muy especial a mis directores Juan P. Díaz y Francisco J. Expósito por darme la oportunidad de realizar esta tesis, por los consejos y aliento durante la misma. Sobre todo, gracias por vuestra amistad y cariño.

A compañeros y amigos. A Ana, Ángel, Abidán, Carlos, Carmen, Cande, Iván, Jenny, Santiago y Virgilio, por la amistad y ayuda durante las diversas etapas de este trabajo. Especialmente a Omaira, compañera y amiga, por aguantarme todo este tiempo en el que hemos compartido muchas horas de trabajo, de cafés y *discusión científica*, has sido la mejor compañera en este viaje, muchas gracias.

También agradecer a todos los compañeros del Grupo de Observación de la Tierra y la Atmósfera: Albano, Juan Carlos Guerra, Juan Carlos Pérez, Manolo y Pedro por su apoyo.

A todo el personal del Observatorio Atmosférico de Izaña, en especial al Dr. Emilio Cuevas, director del observatorio, por todas las facilidades prestadas y por su ayuda en las diversas ocasiones en la que fue requerida. A Alberto Redondas por los datos de radiación UV del observatorio de Izaña y a Pedro Miguel Romero por los datos de espesor óptico de aerosoles.

A los doctores Julian Gröbner del Joint Research Centre, Italia, y Omar Torres del Goddard Space Flight Centre, NASA, EE.UU., por darme la oportunidad de trabajar y aprender con ellos.

Al Dr. Joseph Prospero del RSMAS, Universidad de Miami, EE.UU., por los datos de aerosoles obtenidos durante el experimento AEROCE (*Aerosol Oceanic Chemistry Experiment*) en el Observatorio Atmosférico de Izaña.

A NOAA Air Resources Laboratory (ARL) por el modelo para calcular las trayectorias HYSPLIT, así como los datos meteorológicos necesarios. Al TOMS

team por los datos del índice de aerosoles y ozono, y al MODIS team por los datos de espesor óptico de aerosoles.

A las instituciones que han concedido los siguientes proyectos sin cuya financiación este trabajo no se habría llevado a cabo: beca del Ministerio de Ciencia y Tecnología, FP2001-0963 asociada al proyecto REN2000-0903-C08-06/CLI, a los proyectos REN2001-0609-C02/CLI, CGL2004-05984-C07-05 y EU INTERREG III B CLIMAAT MAC/2.3/A3

Finalmente y de forma muy especial a mis padres y hermanos, a los que sencillamente les debo todo. Muchas gracias por vuestro apoyo y comprensión.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Cambio climático	
1.1.1. Radiación solar: energía en el rango UV	4
1.1.2. Aerosoles	
1.2. Antecedentes y objetivos	11
1.3. Resumen del trabajo	14

cuación de transferencia radiativa	
. Ley de Lambert-Beer-Bougert	
. Ecuación de Schwarzschild	
ispersión de la radiación por la atmósfera terrestre	
. Dispersión Rayleigh	
. Dispersión Mie	
bsorción de la radiación por la atmósfera terrestre	
aracterización óptica de los aerosoles	
. Función de fase	
. Factor de asimetría	
. Albedo de dispersión simple	
aracterización física de los aerosoles	
. Distribución global	
	 cuación de transferencia radiativa

2.5	.2.	Tiempos de vida	37
2.5	.3.	Función de distribución de tamaños	40
2.5	.4.	Distribución vertical	42
2.6.	Cara	cterización química	43

3.1.	Met	teorología de los observatorios de medida	
3.2.	Tra	nsporte de masas de aire: Modelo HYSPLIT4	
3.3.	Met	todologías de clasificación	
3.	3.1.	Análisis de conglomerados	
3.	3.2.	Lógica difusa	
3.4.	Aná	ilisis de la clasificación	
3.4	4.1.	Clasificación por análisis de conglomerados	
3.4	4.2.	Clasificación con lógica difusa	71
3.5.	Cor	ncentración de las especies de aerosoles: nitratos,	
	sult	fatos, amonios y polvo mineral en Izaña	
3.	5.1.	Instrumentación	
3.	5.2.	Caracterización química del aerosol en IZO	

4.1.	Intro	oducción	
4.2.	Plat	aformas espaciales	
4.2	2.1.	Sensor TOMS	
4.2	2.2.	Sensor MODIS	
4.3.	Índi	ce y espesor óptico de aerosoles	
4.3	3.1.	TOMS/IA	

4.3.2.	MODIS/EOA	111
4.3.3.	Relación entre TOMS/IAA y MODIS/EOA	116
4.4. Con	relación de las masas de aire con el TOMS/IAA	
y N	IODIS/EOA	119
у N 4.4.1.	IODIS/EOA TOMS/IAA y masas de aire	119 119

5.1.	Instrume	entación empleada	127
5.2.	Control	de calidad de las medidas (QA/QC)	
5.2	2.1. Mo	ntaje experimental	
5.2	2.2. Aná	ilisis de las calibraciones	
	5.2.2.1.	Calibraciones para el Bentham ULL	
	5.2.2.2.	Calibraciones para el Bentham IZO	
5.3.	Campaña	as de intercomparación	
5.3	3.1. Are	nosillo1999	
5.3	3.2. VE	LETA2002	
	5.3.2.1.	Fase de calibración	
	5.3.2.2.	Fase de intercomparación	
5.3	3.3. Izaŕ	ĭa2005	
5.4.	Respues	ta angular	

6.1. Me	didas de irradiancia global UV	197
6.1.1.	Filtro de nubosidad: ajuste gaussiano	198
6.1.2.	Variación altitudinal de las irradiancias UV	199
6.2. For	zamiento radiativo	
6.2.1.	Modelización en ausencia de aerosoles (F _L): LibRadTran	

6.2.2.	Forzamiento radiativo en función de las masas de aire	
6.2.3.	Forzamiento radiativo teórico	
6.3. Me	didas de radiación UV y aerosoles: Eficiencia de forcing	
6.3.1.	Eficiencia de <i>forcing</i> por unidad de IAA	
6.3.2.	Eficiencia de <i>forcing</i> por unidad de EOA	
6.3.3.	Eficiencia de <i>forcing</i> y masas de aire	
6.3.4.	Eficiencia de <i>forcing</i> en VELETA2002	

Capítulo 7. CONCLUSIONES	231	1
--------------------------	-----	---

7.1	Conclusiones	233
7.2	Futuras líneas de investigación	237

A.1. Fase de calibración	
A.1.1. Bentham de Granada (UGR)	
A.1.2. Bentham de Barcelona (UBB)	
A.2. Fase de intercomparación	

Bibliografía

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. CAMBIO CLIMÁTICO

La radiación solar es la principal fuente de energía para el sistema Tierraatmósfera y directa o indirectamente es la responsable de todos los fenómenos que afectan a la meteorología y climatología de dicho sistema. En promedios largos de tiempo la superficie terrestre cede a la atmósfera una cantidad de energía igual a la que absorbe. Así, cualquier factor que altere la composición de la atmósfera o la energía emitida por el Sol, modifica el balance radiativo neto del sistema Tierraatmósfera y por lo tanto afecta al clima. A estos cambios se les denomina forzamiento radiativo. Los forzamientos radiativos positivos tienden a calentar la superficie de la Tierra mientras que los negativos a enfriarla.

En el Tercer Panel Intergubernamental de Cambio Climático, IPCC 2001, se recogen las principales consecuencias observadas de este desequilibrio como el incremento de la temperatura promedio global de la superficie en 0.6 ± 0.2 °C y la razón promedio de elevación del nivel de mar en el rango de 1.0 a 2.0 mm/año a partir de la segunda mitad del siglo XX, etc. De los escenarios de emisión previstos en el IPCC 2001, la temperatura promedio de la superficie se proyecta que se incrementará entre 1.4 y 5.8° C para fines del siglo XXI, incrementándose más la temperatura en los continentes que en los océanos, más en las latitudes altas que en los trópicos. Se proyecta que el nivel del mar se incrementará entre 0.09 a 0.88m, la precipitación se incrementará en áreas de latitudes altas y ecuatoriales y disminuirá en los subtrópicos, con un incremento en eventos de precipitaciones intensas.

Por todo esto se hace de vital importancia el estudio de los factores que controlan y modifican el clima, porque en definitiva se modifican las condiciones de vida sobre el planeta.

1.1.1. Radiación solar: energía en el rango ultravioleta

Entre las causas que modifican la radiación solar en el sistema Tierra-Atmósfera las más importantes son: las variaciones en los parámetros orbitales de la Tierra; los cambios en la irradiancia solar total debido a variaciones internas de la actividad solar (Balairón, 1998; Linés, 1990 y Font, 1988) y la modificación de la composición de la atmósfera, al aumentar las concentraciones de gases de efecto invernadero o por la emisión de otros componentes como cenizas o partículas sólidas.

Milankovitch (1930) enunció la teoría según la cual la excentricidad de la órbita terrestre y el eje de inclinación de la Tierra respecto al Sol varían en períodos cuya duración es de 110.000 y 41.000 años. A estas oscilaciones estarían asociados los períodos glaciares e interglaciares que han caracterizado los climas de la Tierra. Por otro lado la cantidad de radiación que llega al límite de la atmósfera, conocida como constante solar, presenta fluctuaciones que parecen guardar relación con los ciclos de las manchas solares, cuya duración se estimó en 11 años.

El papel regulador que ejerce la atmósfera es conocido como el efecto invernadero natural y es gracias a él que la temperatura media de la Tierra se mantiene en torno a los 15 °C, frente a los -18 °C que tendría caso de no existir la atmósfera con las características que presenta actualmente. Un balance medio de energía para el sistema climático mundial muestra que la superficie de la Tierra absorbe aproximadamente la mitad de la radiación solar incidente, la cual se encuentra situada entre las longitudes de onda de 0.2 a 4 μ m (espectro de onda corta). Dicha radiación calienta la superficie de la Tierra que, a su vez, emite energía en la región infrarroja de 4 a 100 μ m (espectro de onda larga). En la Figura 1.1 se muestra el esquema de este balance de radiación. Del total de energía solar que llega a la atmósfera en forma de radiación de onda corta, supuesto 100 unidades; sólo el 19% es absorbido directamente por la atmósfera, el 51% llega hasta la superficie terrestre y el 30% es reflejado hacia el exterior. Este 30% es lo que se conoce como albedo superficial y es muy variable en función del tipo de superficie. La superficie terrestre al calentarse emite radiación en la banda del

infrarrojo, parte de la cual escapa al espacio exterior a través de las denominadas ventanas atmosférica y otra, más del 90%, es retenida por los gases que componen la atmósfera; ésta, a su vez, se convierte en un emisor, devolviendo parte de la radiación recibida hacia la Tierra y otra hacia el espacio exterior. Por tanto, la variación de cualquiera de los elementos que componen el sistema Tierra-atmósfera provoca la ruptura del equilibrio radiativo y el consiguiente desplazamiento de éste hacia nuevas condiciones, lo que en última instancia se traduce en cambios en la temperatura del sistema. Las principales situaciones que están provocando las variaciones de las condiciones de equilibrio esbozadas en la Figura 1.1 son el incremento en las concentraciones de dióxido de carbono y las variaciones en la cantidad de aerosoles atmosféricos, tanto de origen natural como antropogénico (IPCC, 2001).



Figura 1.1. Balance radiativo global de la tierra y la atmósfera

La concentración atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) ha aumentado en un 31 % desde 1750. Unas tres cuartas partes de las emisiones antropogénicas de CO_2 en la atmósfera durante los últimos 20 años se deben a la quema de combustibles de origen fósil. El resto se debe principalmente a cambios en el uso de la tierra, especialmente la deforestación. Los océanos y la tierra actualmente captan juntos la mitad de las emisiones antropogénicas de CO_2 . Para los seis escenarios ilustrativos de emisiones del IEEE, la concentración proyectada de CO_2 en el año 2100 oscila entre 540 y 970 ppm (IPCC, 2001).



Figura 1.2. En el eje de ordenadas a la derecha se presenta la concentración atmosférica de los principales gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO_2) , metano (CH_4) , y óxido nitroso (N_2O) en los últimos 1000 años. Y en el eje izquierdo se muestra el forzamiento radiativo de estos gases (IPCC, 2001).

La temperatura global del planeta, uno de los principales indicadores del cambio climático, ha ido aumentando conforme lo hacían las concentraciones de estos gases. La Figura 1.3 muestra la variación de la temperatura de la superficie de la Tierra en los últimos 140 años.



Figura 1.3. Variaciones de la temperatura de la superficie de la Tierra en los últimos 140 años. La temperatura de la superficie de la Tierra se expone anualmente (barras grises) y aproximadamente por decenio (línea azul, curva anual filtrada que suprime las fluctuaciones por debajo de las escalas temporales próximas). Las barras negras muy finas representan el intervalo de confianza del 95 % (IPCC, 2001).

La destrucción del ozono estratosférico fue observado por primera vez en la región antártica a comienzos de la primavera austral de 1982, por Chubachi en la base japonesa de Syowa (Chubachi, 1984) y, de forma simultánea, por el TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) de la NASA a bordo del satélite Niumbus-7 (Stolarsky et al., 1986). Los valores normales en la cantidad total de ozono en los meses anteriores a la aparición del agujero rondan las 275-300 unidades Dobson (UD), mientras que en los periodos de tiempo en los que se dan las condiciones climáticas favorables para la disminución del espesor de la capa de ozono se han registrado valores de 100-112 UD. La concentración medida en la primavera 1997 ha sido una de las más drásticas, con valores de 112 UD registrándose pérdidas de ozono entre los 14 y 20.5 Km principalmente. La superfície afectada por esta desfavorable situación se ha aproximado, para ese mismo año, a 22 millones de Km². La consecuencia directa de la disminución de este componente atmosférico es

un considerable aumento de la radiación en el rango ultravioleta (UV) del espectro. Dada la energía de los fotones de estas longitudes de onda la afección a la biosfera es de extrema gravedad, ya que esta energía es suficiente para romper las cadenas de ADN. En el ser humano los efectos nocivos de la radiación UV se manifiestan en el envejecimiento prematuro de la piel, la inmunosupresión, las cataratas oculares y a largo plazo, el cáncer cutáneo. Si bien, los cambios en la columna total de ozono atmosférico son el principal factor que influye en la tendencia del UV-B a largo plazo (Herman et al., 1996; Krzyscin, 2000), existen además otros factores como los aerosoles atmosféricos, cuyo papel radiativo es aún incierto y dificultan la evaluación de posibles tendencias.

1.1.2. Aerosoles

Los aerosoles atmosféricos son partículas sólidas o líquidas suspendidas en la atmósfera cuyos tamaños pueden oscilar entre $0.001 - 100 \mu m$. La mayor parte de los mismos en la atmósfera poseen un origen natural; los ejemplos más notorios pueden ser las partículas de sal del rocío marino o el polvo de los desiertos, que con frecuencia es transportado a enormes distancias. La cantidad total de aerosoles que se encuentran en suspensión en el aire varía desde menos de 1 $\mu g/m^3$, valor que se observa sobre los casquetes polares o en la troposfera oceánica libre, hasta 1000 $\mu g/m^3$ en las tormentas de arena o en los humos cargados de ceniza de los incendios forestales.

Los primeros estudios sobre la capacidad de los aerosoles de modificar el balance de radiación se realizaron atendiendo a las partículas de origen antropogénicos, tales como los sulfatos no procedentes de fuentes oceánicas (nss- SO_4^{2-}) o los productos de la quema de biomasa. Se estima que éstos eran capaces de dispersar hacia el espacio (retrodispersar) entre $-1 \text{ y} -2 \text{ W/m}^2$ (Charlson et al., 1992; Kiehl y Briegleb, 1993; Taylor y Penner, 1994; Chylek y Wong, 1995). Estos valores son análogos a los encontrados por Charlson et al. (1992), para los gases de efecto invernadero aunque de signo contrario.

Una de las principales causas de error en las predicciones sobre el incremento de la temperatura superficial terrestre se achaca al inadecuado papel que se le ha atribuido a los aerosoles, que como se ha indicado han podido compensar parcialmente el efecto invernadero. No obstante, erupciones volcánicas de gran magnitud como el Chichón (México, Abril de 1982), Nevado del Ruiz (Colombia, Noviembre de 1985) o sobre todo, la del Pinatubo (Filipinas, Junio de 1991) son impredecibles y las cantidades de gases y partículas enviadas a la atmósfera desbordan cualquier predicción hecha *a priori*: 7·10⁶, 0.75·10⁶ y 20·10⁶ Tm de SO₂ (Bluth et al., 1992) respectivamente, donde sus efectos persisten durante varios años (Olmo et al., 1999). Se ha estimado que las partículas que expulsó el Pinatubo, junto con las que se originaron a partir de la conversión del SO₂, provocaron descensos globales de 0.5 °C en las temperaturas estivales del año siguiente (Kaye, 1998) (Figura 1.4).



Figura 1.4. .Series temporales de anomalías en las temperaturas estacionales de la estratosfera inferior, basadas en globos y satélites.

El forzamiento radiativo directo de los aerosoles se debe a que absorben y dispersan la radiación solar que incide sobre ellos. El tamaño de estas partículas es similar al de la longitud de onda de la radiación proveniente del Sol, por lo que pueden interactuar eficazmente con ésta, reduciendo la irradiancia solar total alcanza la superficie de la Tierra. Estudios recientes muestran, por ejemplo, que el forzamiento radiativo a escala global de aerosoles minerales sobre océanos es de $-1.22 \text{ W/m}^2 \text{ y de} -0.57 \text{ W/m}^2$ sobre continentes (Díaz et al., 2001).

Por otro lado, los aerosoles pueden alterar de forma indirecta el balance de energía modificando las propiedades de las nubes dado que estos actúan como núcleos de condensación (CCN). Twomey (1977) y posteriormente Charlson et al. (1987) han propuesto que dado un contenido en agua, si se aumenta el número de núcleos de condensación se provoca que el agua líquida disponible se distribuya en un mayor número de pequeñas gotas, aunque de menor dimensión que las que habría con menos CCN. Esto produce, finalmente, un aumento en el albedo de la nube en cuanto a la radiación de onda corta, pero muy poca o ninguna variación en la de onda larga. En la región del Atlántico Subtropical se ha determinado que un cambio del 30% en la concentración de los núcleos de condensación produciría un forzamiento radiativo global de -2 W/m^2 (Raes et al., 1997). Por otra parte, los procesos de formación de lluvia se debilitan aumentando la vida media de la nube.



Figura 1.5. Forzamiento radiativo medio anual del sistema climático del año 2000 con respecto a 1750. Las barras rectangulares representan los cálculos de las contribuciones de estos forzamientos. La línea vertical sobre las barras rectangulares indica el rango de estimaciones, calculado a partir de la dispersión de los valores publicados y de la comprensión del proceso físico. En el eje de abscisas se representa el grado de cocimiento científico de los distintos procesos.

La Figura 1.5 presenta el forzamiento radiativo de los principales grupos de aerosoles y gases de efecto invernadero. El efecto indirecto de los aerosoles que se muestra es su efecto en el tamaño y número de gotas de las nubes.

1.2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Según el informe del IPCC 2001, el forzamiento radiativo proveniente del aumento de los gases de efecto invernadero antropogénicos es positivo (calentamiento), mientras que los efectos directo e indirecto de los aerosoles negativo (enfriamiento), presentando éste la mayor incertidumbre (Figura 1.5). Ésta se debe a que los aerosoles presentan inhomogeneidades con características regionales más fuertes, dada su distribución espacial, tamaño, forma y composición química.

Las propiedades radiativas de los aerosoles, principalmente la absorción, tienen una fuerte dependencia con la longitud de onda. Los estudios sobre el efecto radiativo de los aerosoles se han centrado en las regiones visible e infrarroja del espectro, siendo más escasos los relativos a la región UV. Solamente en los últimos años se han empezado ha estudiar los efectos que los aerosoles troposféricos ejercen en el UV, principalmente en la porción UV-B (290-320 nm) incidente en superficie (Frederick et al., 1993; Lorente et al., 1994), así como en su influencia para determinar la irradiancia UV desde satélite (Krotkov et al., 1998). Para profundizar en este conocimiento se han realizado campañas experimentales y estudios en los que se ha pretendido determinar la relación entre las propiedades ópticas de los aerosoles y la transmisión de la radiación ultravioleta a través de la capa de aerosoles (Wenny et al., 1998; Díaz et al., 2000). Los estudios realizados establecen que el incremento de los aerosoles antropogénicos en áreas no urbanas puede producir una reducción de la irradiancia solar UV biológicamente efectiva del orden del 5-20% (Mayer et al., 1997; Kylling et al., 1998; Reuder y Schwander, 1999). Por otra parte, la variabilidad de los aerosoles a corto plazo (Sauerzopf et al., 1999) y sus efectos sobre la UV, sólo ha sido objeto de estudio en muy pocas localidades y de forma no sistemática. Todo esto implica que para poder establecer un patrón que pueda indicar los efectos de los aerosoles sobre la UV, es preciso disponer de medidas de sus características radiativas en series temporales que representen diferentes condiciones atmosféricas en diferentes localidades.

Una primera aproximación de las propiedades ópticas de los aerosoles la constituye la determinación de su espesor óptico a partir de los coeficientes de Angström (Reid et al., 1999; Martínez-Lozano et al., 1998; Utrillas et al., 2000) y su distribución de tamaños (Martínez-Lozano et al., 1999, Sánchez et al., 1999). Estos parámetros pueden determinarse a nivel del suelo a partir de medidas de extinción de la irradiancia espectral directa, en el rango espectral visible, en incidencia normal. También hay que señalar la importancia función de fase que se puede determinar a partir de técnicas de inversión con los códigos de transferencia radiativa (Twomey, 1963; Grassl, 1971; Cornette y Shanks, 1992; 1995) o bien evaluarla a través de la ya determinada función de tamaño (Cachorro et al., 2000b). Sin embargo, para una mayor precisión es necesario combinar estas medidas con las de radiancia solar en el almucantar para aplicando métodos de inversión (teoría Mie) obtener la función de fase, parámetro de asimetría y albedo de dispersión simple que caracterizan radiativamente los aerosoles.

Dada la gran inhomogeneidad que presentan estos componentes atmosféricos las medidas desde tierra no son suficientes para describir de sus características. Se hace necesario por lo tanto combinar estas medidas con las proporcionadas por las distintas plataformas de satélite. De entre éstas cabe resaltar Nimbus7, ADEOS y Earth Probe de NASA (*National Aeronautics and Space Administration, EE.UU*) que desde el lanzamiento en 1978 de la primera han proporcionado una imagen global de aerosoles absorbentes en el UV (Torres et al., 1998) como: polvo mineral, quema de biomasa, cenizas volcánicas, etc. El sensor que proporciona esta información es el TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) y el parámetro se denomina índice de aerosoles. Si bien actualmente existen otras plataformas: Terra y Aqua también de NASA, que disponen del sensor MODIS (*Moderate/Resolution Imaging Spectroradiometer*) que proporciona hasta 60 parámetros diferentes de aerosoles (Kaufman y Tanré, 1998).

Dada la situación de las Islas Canarias (28.5°N 16.3°W), éstas se ven afectadas por gran variedad de aerosoles desde antropogénicos, procedentes del Norte de América y de Europa, como por aerosoles minerales procedentes del desierto del Sahara y región del Sahel y aerosol marítimo. En Tenerife existe una de las pocas estaciones mundiales con la clasificación de estación de vigilancia mundial (VAM) otorgada por la Organización Mundial de Meteorología: el Observatorio Atmosférico de Izaña, que pertenece al Instituto Nacional de Meteorología (INM). Una de las principales características de esta estación es el estar en un enclave que permite el determinar concentraciones de gases en condiciones de fondo, esto es, representativo de promedios a escala global. Por todo lo anterior se dispone de unas condiciones de medida excelentes para el seguimiento e investigación de las propiedades radiativas de estos componentes atmosféricos y de sus efectos sobre los niveles de radiación UV.

En base a lo anteriormente planteado y a las disponibilidades de material científico y datos experimentales, el trabajo realizado pretende cubrir los siguientes objetivos:

- Caracterización de los aerosoles atmosféricos en la región de Canarias. Estudio y puesta en marcha del modelo HYSPLIT para el cálculo de retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a esta región. Este modelo pertenece a la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, EE.UU.).
- Clasificación de las masas de aire y correlación tanto con las medidas *in situ* de material particulado, como con los datos obtenidos desde satélite: índice de aerosoles y espesor óptico de aerosoles proporcionados por los sensores TOMS y MODIS respectivamente, ambos pertenecientes a NASA.
- 3. Obtención de los valores de irradiancia espectral en el rango de 200 a 400 nm en dos estaciones de medida: una situada a nivel del mar y la otra en troposfera libre. Se instalarán dos espectrorradiómetros, pertenecientes a la Universidad de La Laguna y a la Estación VAM de Izaña-INM, en las estaciones de medida anteriormente mencionadas. Para asegurar la calidad de los datos suministrados estos instrumentos serán sometidos a estrictos controles de calidad.

4. Estudio de las posibles correlaciones entre las distintas masas de aire (caracterizadas desde el punto de vista de la carga de aerosoles) y los valores de irradiancias espectrales. Esto permitirá conocer las propiedades radiativas de los diferentes tipos de aerosoles lo que conllevará una notable reducción en la incertidumbre asociada a estas propiedades.

1.3. RESUMEN DEL TRABAJO

A continuación se expone el contenido de cada uno de los capítulos en los que está dividida esta memoria.

En el Capítulo 2 se presentan las principales leyes que gobiernan la transferencia de energía a través de la atmósfera terrestre en las longitudes de onda del espectro solar. Se hace especial hincapié en la descripción de los fenómenos de absorción y dispersión de la radiación solar, así como en la caracterización del papel que juegan los aerosoles atmosféricos. En una segunda parte se hace una descripción detallada de las propiedades físicas, químicas y ópticas de los aerosoles atmosféricos.

El Capítulo 3 se estructura en tres partes: en primer lugar se describe el modelo utilizado para el cálculo de retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a los observatorios de estudio: Santa Cruz de Tenerife, SCO, situada a nivel del mar, e Izaña situada en la troposfera libre, IZO. Y posteriormente se describen las metodologías empleadas para su clasificación: análisis de conglomerados y lógica difusa. En una segunda parte de este capítulo describen las especies de aerosoles (nss- SO_4^{2-} , NO_3^{-} and NH_4^{+} y polvo mineral) así como el desarrollo experimental empleado para su medición en la estación atmosférica de Izaña. Finalmente, en la última parte se correlacionan las medidas in situ de estos componentes atmosféricos con las masas de aire calculadas y clasificadas previamente.

En el Capítulo 4 se describen los principales sensores remotos que proporcionan información sobre aerosoles, TOMS y MODIS. Al igual que de sus respectivos productos índice de aerosoles y espesor óptico de aerosoles. Con la correlación de estos parámetros con las medidas en superficie tenemos una completa caracterización radiativa de los aerosoles atmosféricos en esta región.

En el Capítulo 5 se describe la instrumentación empleada para la medida de irradiancia global en ambas estaciones: espectrorradiómetros Bentham DM 150. En este capítulo se expone también la metodología de los controles de calidad empleados: calibraciones absolutas (*QC, Quality Control*) e intercomparación con otros instrumentos (*QA, Quality Assurance*) (Arenosillo 1999, VELETA 2002, Izaña 2005). Con los primeros se determinan los niveles absolutos de radiación y con los segundos la validación de los mismos.

En el Capítulo 6, tras caracterizar la carga de aerosoles que llega a las estaciones de medida en los capítulos anteriores y la obtención de las medidas de irradiancia global se estudia el forzamiento radiativo de los mismos en la región UV del espectro. Para ello se correlacionan los niveles de irradiancia en las dos situaciones dominantes en esta región: masas de aire atlánticas y africanas, en ausencia de nubes. Esta correlación también se lleva a cabo con los parámetros de satélite obtenidos previamente con el objeto de estimar una eficiencia de forzamiento radiativo por unidad de espesor óptico y por unidad de índice de aerosoles. Finalmente, con el conocimiento adquirido sobre los aerosoles en esta región se simulan los niveles de radiación en estas estaciones para comprobar el forzamiento teórico obtenido.

Finalmente en el Capítulo 7 de este trabajo se presentan las principales conclusiones en base a los resultados obtenidos a lo largo del mismo.

Al final del trabajo se han incluido un apéndice donde se recoge los resultados de la campaña de intercomparación VELETA 2002.

Capítulo 2

TRANSFERENCIA RADIATIVA Y AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

En este capítulo se presentan las principales leyes que gobiernan la transferencia de energía a través de la atmósfera terrestre en las longitudes de onda del espectro solar. Se hace especial hincapié en la descripción de los fenómenos de absorción y de dispersión de la radiación solar, así como en la caracterización del papel que juegan los aerosoles atmosféricos. En la primera parte se describe la ecuación de transferencia radiativa (ETR) y en la segunda, se describen de las propiedades ópticas, físicas y químicas de los aerosoles atmosféricos.

2.1. ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA

2.1.1. Ley de Lambert-Beer-Bougert

La región espectral más significativa asociada con la transferencia de energía radiativa en la atmósfera terrestre está comprendida entre la región ultravioleta y la de microondas, donde se concentra la energía electromagnética emitida por el Sol (figura 2.1). El Sol emite aproximadamente el 50% de la energía en longitudes de onda mayores a 0.7 μ m, alrededor del 40% en la región espectral visible (0.4-0.7 μ m) y un 10% en longitudes de onda menores de 0.4 μ m.



Figura 2.1. Espectro electromagnético solar medido fuera de la atmósfera terrestre.

Las principales magnitudes radiométricas son la *radiancia*, I_{λ} definida como:

$$I_{\lambda} = \frac{dE_{\lambda}}{\cos\theta d\Omega d\lambda dt dA}$$
(2.1)

cuyas unidades son W/m² nm sr⁻¹. Donde dE_{λ} representa la cantidad de energía que incide en un intervalo de tiempo dt en el intervalo de longitudes $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ sobre la superficie dA, estando la energía incidente confinada en una dirección definida por el ángulo sólido $d\Omega$, la cual está orientada un ángulo θ con respecto a la normal a la superficie dA. Y la *irradiancia*, F_{λ} , la cual viene dada por la expresión:

$$F_{2} = \int_{\Omega} I_{\lambda} \cos \theta d\Omega \qquad (2.2)$$

con unidades de W/m² nm. A la irradiancia se le suele denominar componente global del espectro solar y a la radiancia componente directa. La diferencia entre ambas magnitudes es la radiación difusa, es decir la cantidad total de energía que incide sobre la superficie dA en el tiempo dt, procedente de cualquier otra dirección exceptuando la procedente del ángulo sólido $d\Omega$ centrado en el Sol.

Si consideramos una porción de radiación que atraviesa un medio absorbente y dispersor, ésta variará por su interacción con la materia, siguiendo el esquema propuesto en la figura 2.2.



Figura 2.2. Esquema de la transferencia de energía en un medio.

La intensidad de la radiación incidente I_{λ} , después de atravesar el medio de espesor *ds*, se convertirá en $I_{\lambda} + dI_{\lambda}$, tal que:

$$dI_{\lambda} = -k_{\lambda}\rho I_{\lambda}ds \tag{2.3}$$

donde ρ es la densidad del medio y k_{λ} la sección eficaz de extinción para la longitud de onda (λ) en unidades de área por masa. La reducción de la intensidad

es causada tanto por la absorción del material como por la dispersión de radiación en el mismo, con lo que la sección eficaz de extinción es la suma de las secciones eficaces de absorción y dispersión.

Por otro lado, la intensidad puede ser aumentada por emisión de la materia y por dispersión múltiple¹ en la dirección del observador a la misma longitud de onda. Se define el coeficiente de la función fuente j_{λ} como el aumento de la intensidad debido a la dispersión múltiple y a la emisión, viene dado por:

$$dI_{\lambda} = j_{\lambda}\rho ds \tag{2.4}$$

donde el coeficiente de la función fuente j_{λ} tiene el mismo significado físico que la sección eficaz de extinción de masa. Combinando las ecuaciones (2.3) y (2.4), obtenemos:

$$dI_{\lambda} = -k_{\lambda}\rho I_{\lambda}ds + j_{\lambda}\rho ds \qquad (2.5)$$

Reorganizando los términos de la expresión (2.5):

$$\frac{dI}{k_{\lambda}\rho ds} = -I_{\lambda} + J_{\lambda} \tag{2.6}$$

donde $J_{\lambda} \cong j_{\lambda} / k_{\lambda}$ es la *función fuente*, y tiene unidades de intensidad radiante.

La expresión (2.6) es la forma más general de la ecuación de transferencia radiativa (ETR), por cuanto para su obtención no se ha impuesto ningún sistema de referencia.

Si consideramos un proceso en el que la función fuente sea despreciable, es decir, no exista emisión ni dispersión múltiple en el medio, resolviendo la ecuación (2.6) se obtiene la Ley de Lambert-Beer-Bouguer:

$$I_{\lambda}(s) = I_{\lambda}(0)e^{-\int_{0}^{s}k_{\lambda}\rho ds}$$
(2.7)

¹ La radiación reemitida por una partícula (dispersión simple) puede incidir sobre otra; la reemitida por esta última, a su vez, puede interactuar con otra y así sucesivamente. Cuando este fenómeno tiene lugar se habla de *dispersión múltiple*.

donde k_{λ} representa la sección eficaz de extinción. Se han considerado las condiciones de contorno de la figura 2.2.

Se define el espesor óptico monocromático τ como:

$$\tau = \int_{0}^{s_{1}} k_{\lambda} \rho ds \tag{2.8}$$

El factor k_{λ} comprende, tal y como ya se ha indicado, los procesos tanto de absorción como los de dispersión, y se puede expresar como:

$$k_{\lambda} = k_{S}(\lambda) + k_{abs}(\lambda) = k_{R}(\lambda) + k_{M}(\lambda) + \sum_{i} k_{abs}^{i}(\lambda)$$
(2.9)

donde $k_R(\lambda)$ denota la contribución por dispersión Rayleigh, $k_M(\lambda)$ la de dispersión Mie y $k^i_{abs}(\lambda)$ es el coeficiente de absorción para el compuesto *i*. Con esto la integral anterior queda de la forma,

$$\tau = \int_{0}^{s_{1}} k_{R} \rho_{R} ds + \int_{0}^{s_{1}} k_{M} \rho_{M} ds + \sum_{i} \int_{0}^{s_{1}} k_{abs}^{i} \rho_{i} ds \qquad (2.10)$$

con k_j el correspondiente factor de dispersión o absorción y ρ_j la densidad del elemento dispersor o absorbente. Se define el espesor óptico de aerosoles como:

$$\tau_A = \int_0^{s_1} k_M \rho_M ds \tag{2.11}$$

2.1.2. Ecuación de Schwarzschild

Consideremos un medio dispersivo y que se comporta como un cuerpo negro en equilibrio termodinámico. Un haz de intensidad I_{λ} que pasa a través de éste experimentará un proceso de absorción, mientras simultáneamente se produce emisión del medio. La función fuente en este caso viene dada por la función de Planck y puede expresarse en función de la temperatura tal que:

$$J_{\lambda} = B_{\lambda} \left(T \right) \tag{2.12}$$

Por lo tanto, la ecuación de la transferencia radiativa (2.6) se puede escribir como:

$$\frac{dI_{\lambda}}{k_{\lambda}\rho ds} = -I_{\lambda} + B_{\lambda}(T)$$
(2.13)

A esta ecuación se le denomina **ecuación de Schwarzschild**. El término $(-I_{\lambda}k_{\lambda}\rho ds)$ en la ecuación (2.13) denota la reducción de la intensidad de radiación debido a procesos de extinción, mientras que el término $(B_{\lambda}(T)k_{\lambda}\rho ds)$ representa el aumento de la intensidad de radiación que surge por emisión del cuerpo negro.

La solución a la ecuación de Schwarzschild se expresa como:

$$I_{\lambda}(s_{I}) = I_{\lambda}(0)e^{-\tau_{\lambda}(s_{I,0})} + \int_{0}^{s_{I}}B_{\lambda}[T(s)]e^{-\tau_{\lambda}(s_{I},s)}k_{\lambda}\rho ds \qquad (2.14)$$

donde se ha definido el espesor óptico monocromático del medio entre los puntos s y s_1 en la forma:

$$\tau_{\lambda}(s_{I},s) = \int_{-\infty}^{s_{I}} k_{\lambda} \rho ds \qquad (2.15)$$

El primer término en la ecuación (2.14) representa la atenuación por extinción de la intensidad de radiación por el medio, y el segundo término la contribución debida a la emisión del medio a lo largo del camino de 0 a s_1 .

2.2. DISPERSIÓN DE RADIACIÓN SOLAR POR LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Por dispersión se entiende el fenómeno producido al interactuar una onda electromagnética con una partícula o centro dispersor, dando lugar a una reemisión de la energía incidente en todas las direcciones del espacio. En este sentido, las partículas atmosféricas pueden ser asemejadas a fuentes de radiación difusa. Éste es un proceso que se da de manera continua en todo el espectro solar, si bien la intensidad relativa disminuye con la longitud de onda.

En la atmósfera las partículas responsables de los procesos de dispersión tienen tamaños comprendidos entre las moléculas de gas ($\sim 10^{-8}$ cm) hasta gotas de

lluvia y granizo (~1 cm). La intensidad relativa del patrón de dispersión depende fuertemente del cociente del tamaño de las partículas y la longitud de onda de la radiación incidente. Así, desde un punto de vista fenomenológico, cuando las partículas son pequeñas en relación a la longitud de onda, éstas tienden a dispersar la misma cantidad de energía en la dirección hacia adelante y hacia atrás. En cambio si las partículas son comparables o mayores que la longitud de onda la dispersión de energía se realiza principalmente en la dirección en la que se propaga la radiación incidente. Matemáticamente, la dispersión de radiación es abordable desde la Teoría Electromagnética donde se define el *parámetro de tamaño*, que da cuenta del cociente entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda incidente:

$$x = 2\pi r / \lambda \tag{2.16}$$

donde *r* es el radio de las partículas, supuestas éstas esféricas, y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

Cuando las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda incidente, esto es, x << 1, al proceso de dispersión se le denomina *dispersión Rayleigh*, donde la solución a las ecuaciones de Maxwell es particularmente simple. En cambio, si el tamaño de las partículas es comparable o mayor que la longitud de onda se denomina *dispersión Mie*, dándose que $x \ge 1$, y las ecuaciones de Maxwell son resueltas considerando las partículas esféricas. Nótese que la solución para dispersión Rayleigh es un caso particular de la solución Mie.

En general se emplea el nombre de "moléculas" para referirnos a aquellas partículas cuyo tamaño permite la aproximación de Rayleigh, mientras que "partículas" se suele utilizar para la dispersión de Mie. Normalmente este tipo de dispersión Mie se produce en las capas bajas de la atmósfera ya que, dada la naturaleza de las partículas que lo producen, éstas difícilmente se encuentran por encima de los seis kilómetros en cantidades apreciables. En cambio, la dispersión Rayleigh es la dominante en las partes altas de la atmósfera.

En la figura 2.3 se muestran los rangos de aplicación de ambos fenómenos de dispersión en función del radio de los componentes atmosféricos y la longitud de onda incidente. Ambas teorías son desarrolladas suponiendo que la frecuencia de la radiación dispersada es la misma que la de la incidente, es decir, para el caso de dispersión elástica, el cual es el mayoritario en los procesos de dispersión solar en la atmósfera terrestre.



Figura 2.3. Diferentes tipos de dispersión según el parámetro de tamaño $(x=2\pi r/\lambda)$. En el eje de la izquierda se representa el radio de la partícula.

2.2.1. Dispersión Rayleigh

En el caso de radiación solar incidente no polarizada sobre una molécula, suponiendo que ésta oscila como un dipolo eléctrico al interactuar con la radiación incidente, la radiancia dispersada en un ángulo Θ con respecto a la dirección de incidencia es:

$$I = \frac{I_0}{r^2} \alpha^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}$$
(2.17)

donde α es la polarizabilidad molecular y λ la longitud de onda de la radiación.

El flujo de energía disperso, f, sobre una determinada área a una distancia r de la partícula es:

$$f = \int_{\Omega} (I\Delta\Omega) r^2 d\Omega = \frac{F_0 \alpha^2 I 28\pi^3}{3\lambda^4}$$
(2.18)

donde F_0 es el flujo incidente.

La expresión anterior da pie a definir la sección eficaz de dispersión, σ_R , un parámetro de gran importancia tanto en el estudio de la dispersión de radiación como en la absorción de la misma (sección eficaz de absorción). Esta magnitud da idea de la cantidad de energía que es eliminada en la dirección de incidencia y redistribuida isotrópicamente sobre el área de una esfera con centro en la partícula y radio r. Por tanto de su definición se tiene:

$$\sigma_{\scriptscriptstyle R} = \frac{f}{F_{\scriptscriptstyle 0}} = \frac{\alpha^2 \, l28 \pi^5}{3\lambda^4} \tag{2.19}$$

La polarizabilidad en la aproximación de Lorentz-Lonrenz viene dada por:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_s} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$
(2.20)

donde N_s es el número total de moléculas por unidad de volumen, y *n* es el índice de refracción. Varias expresiones han sido dadas para el índice de refracción en función de la longitud de onda, de las cuales se deduce que para muchos propósitos en las longitudes de onda del espectro solar y considerando únicamente dispersión de radiación, la parte real del índice de refracción n_r es aproximadamente la unidad. Así, la ecuación (2.19) se puede aproximar por:

$$\sigma = \frac{\delta \pi^3 \left(n_r - I\right)^2}{3\lambda^4 N_s^2} f(\delta)$$
(2.21)

Finalmente, se define el factor de eficiencia de dispersión Q como:

$$Q = \frac{128\pi^{4}r^{4}}{3\lambda^{4}} \left[\frac{n^{2}-1}{n^{2}+2}\right]^{2}$$
(2.22)

2.2.2. Dispersión Mie

En el caso de que el parámetro de tamaño sea mayor de 50, la dispersión puede ser estudiada bajo la aproximación de la óptica geométrica. Mayor interés presenta la zona desde x=1 a 50, donde se produce la dispersión Mie. La solución de este problema requiere resolver las ecuaciones de Maxwell, lo cual sen hará en coordenadas esféricas, ajustando la solución exterior e interior en la interfase de separación del medio de propagación de la onda inicial y el medio dispersor.

Por tanto, se considera la dispersión de una onda plana linealmente polarizada por esferas homogéneas (índice de refracción n) de tal manera que el medio exterior es el vacío (índice de refracción igual a 1). En estas condiciones, en la teoría de Mie la intensidad de radiación dispersada por las partículas viene dada según las componentes perpendicular y horizontal de la radiación:

$$I_{\perp}^{S} = I_{\perp}^{I} \frac{i_{I}}{k^{2} r^{2}} \qquad I_{=}^{S} = I_{=}^{I} \frac{i_{2}}{k^{2} r^{2}}$$
(2.23)

donde I_{\perp}^{l} e $I_{=}^{l}$ denotan las componentes perpendicular y horizontal de la intensidad incidente, k es el número de ondas, r es la distancia de la partícula dispersora al observador e i_1 e i_2 son las denominadas funciones de intensidad para las componentes perpendicular y paralela.

. .

$$i_{I}(\theta) = \left|S_{I}(\theta)\right|^{2} \qquad i_{2}(\theta) = \left|S_{2}(\theta)\right|^{2}$$
(2.24)

. .

El principal problema computacional en la teoría de Mie consiste en el cálculo de estas funciones de intensidad en función del ángulo de dispersión, el índice de refracción y el parámetro de tamaño. Dicho cálculo puede realizarse a partir de las funciones de dispersión $S_1(\theta)$ y $S_2(\theta)$, quienes toman la siguiente forma:

$$S_{I}(\theta) = \sum_{n=l}^{\infty} \frac{2n+l}{n(n+l)} \left[a_{n} \pi_{n}(\cos \theta) + b_{n} \tau_{n}(\cos \theta) \right]$$

$$S_{2}(\theta) = \sum_{n=l}^{\infty} \frac{2n+l}{n(n+l)} \left[b_{n} \pi_{n}(\cos \theta) + a_{n} \tau_{n}(\cos \theta) \right]$$
(2.25)

con $\pi_n(\cos\theta)$ y $\tau_n(\cos\theta)$ definidos a partir de los polinomios asociados de Legendre, a_n y b_n son los denominados coeficientes de dispersión, obtenidos a partir de las soluciones de las ecuaciones de Maxwell.

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} P_n^1(\cos\theta) \qquad \tau_n(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos\theta)$$
(2.26)

A partir de las funciones de dispersión así como de las funciones de intensidad es posible obtener parámetros radiativos de especial interés para caracterizar las propiedades ópticas de estos aerosoles. Así, se define la eficiencia de extinción, Q_e , y la sección eficaz de extinción, σ_e , para una esfera de radio *r*:

$$Q_{e} = \frac{\sigma_{e}}{\pi r^{2}} = \frac{2}{x^{2}} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}[a_{n} + b_{n}]$$
(2.27)

De forma análoga al caso de Rayleigh, es posible definir la eficiencia de dispersión, Q_s , para una esfera de radio r y la sección eficaz de dispersión, σ_s :

$$Q_{s} = \frac{\sigma_{s}}{\pi r^{2}} = \frac{2}{x^{2}} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+I) \left[\left| a_{n} \right|^{2} + \left| b_{n} \right|^{2} \right]$$
(2.28)

A partir de estas magnitudes la sección eficaz de absorción y la eficiencia de absorción de una esfera pueden ser calculadas como:

$$\sigma_a = \sigma_e - \sigma_s \qquad Q_a = Q_e - Q_s \tag{2.29}$$

Otros parámetros radiativos de interés son los denominados coeficientes de dispersión, β_s , y extinción, β_e , definidos respectivamente para una distribución dada de partículas dn(r)/dr como:

$$\beta_{e} = \int_{r_{i}}^{r_{2}} \sigma_{e} \frac{dn(r)}{dr} dr \qquad \beta_{s} = \int_{r_{i}}^{r_{2}} \sigma_{s} \frac{dn(r)}{dr} dr \qquad (2.30)$$

2.3. ABSORCIÓN DE RADIACIÓN SOLAR

Mientras que la dispersión de la radiación solar por parte de los componentes atmosféricos es una función continua con la longitud de onda, la absorción es un proceso selectivo, que depende de la presencia de las especies absorbentes y de sus bandas de absorción.

En el caso de la atmósfera existen doce gases permanentes y un grupo de gases de concentración variable. Además, la atmósfera contiene partículas sólidas y líquidas, gotas de agua, cristales de hielo que son muy variables temporal y espacialmente. La tabla 2.1 muestra la concentración de los principales gases que componen la atmósfera:

Permanentes		Variables	
Elemento	% volumen	Elemento	%volumen
Nitrógeno	78.084	Vapor de agua	0 - 0.04
Oxígeno	20.948	Ozono	$0 - 12 \times 10^{-4}$
Argón	0.934	Dióxido sulfúrico	0.001×10^{-4}
Dióxido de carbono	0.033	Dióxido de nitrógeno	0.001×10^{-4}
Neón	18.18x10 ⁻⁴	Amonio	0.004×10^{-4}
Helio	5.24×10^{-4}	Oxido nítrico	0.0005×10^{-4}
Criptón	1.14×10^{-4}	Sulfuro de hidrógeno	0.00005×10^{-4}
Xenón	0.089×10^{-4}		
Hidrógeno	0.5×10^{-4}		
Metano	1.5×10^{-4}		
Oxido nítrico	0.27×10^{-4}		
Monóxido de carbono	0.19×10^{-4}		

Tabla 2.1. Composición de la atmósfera terrestre.

Las principales especies absorbentes tanto en el espectro solar como en el infrarrojo son: el vapor de agua, el dióxido y monóxido de carbono, el ozono, el monóxido de dinitrógeno, el oxígeno, el metano y el nitrógeno. Otros absorbentes, aunque en menor medida, son los óxidos de nitrógeno y las combinaciones de hidrocarburos.

Para el estudio de la transferencia de energía a través de la atmósfera terrestre y en particular, para la determinación del espesor óptico de aerosoles a partir de la ecuación (2.13), la determinación de los coeficientes de absorción es de vital importancia.

En la figura 2.4 se representan los coeficientes de absorción para el ozono. Se observa la importante banda de Huggins en la zona UV del espectro y en el recuadro la banda de Chappuis en la zona del visible y la cual es igualmente útil para la obtención del la cantidad total de ozono principalmente usando los denominados métodos de inversión.



Figura 2.4. Espectro de absorción del ozono.

Y en la figura 2.5 se observan las principales bandas de absorción del vapor de agua: las bandas Ψ (1395 nm), X (1870 nm) y Ω (2680 nm). En el recuadro se representa la banda α , aunque más débil que las anteriores ha sido ampliamente utilizada para la obtención del la cantidad total de vapor de agua dado que el espectro solar presenta una mayor radiancia en esta zona que en el infrarrojo cercano.



Figura 2.5. Absorción del vapor de agua

2.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS AEROSOLES

2.4.1. Función de fase

La función de fase representa la probabilidad de que la radiación que alcanza a una partícula e interactúa con ella sea redispersada en un ángulo Θ (ángulo entre la dirección de incidencia y la dirección de dispersión). Dicha función adimensional está normalizada a 1, de tal forma que se cumple que:

$$\int_{0}^{2\pi\pi} \int_{0}^{\pi} \frac{P(\cos\Theta)}{4\pi} sen\Theta d\Theta d\phi = 1$$
(2.31)

Esta función permite caracterizar a los aerosoles, ya que toma diferentes valores en función del tamaño de la partícula y la longitud de onda de la radiación que incide sobre ella. Así, se observa que para partículas cuyo radio sea mucho
menor que la longitud de onda incidente la función de fase toma el mismo valor para cualquier ángulo. Sin embargo, a medida que el radio de la partícula se aproxima al de la longitud de onda incidente o la supera, la probabilidad de dispersión de la radiación en la dirección del haz incidente aumenta notablemente, mientras que la retrodispersión (90° < Θ < 270°) disminuye.

En la figura 2.6 se representan diferentes funciones de fase según el tamaño de las partículas. Un valor constante para cualquier ángulo de dispersión indica que las partículas poseen un radio mucho menor que la longitud de onda (λ) de la radiación que las incide.



Figura 2.6. Función de fase para diferentes tipos de partículas.

En la atmósfera, las moléculas, pese a tener también un tamaño menor que λ , presentan un comportamiento algo diferente, tal y como muestra la línea correspondiente a la función de fase molecular. Esto es debido a que la dispersión de la luz que producen es distinta según sea el plano de polarización de la radiación que les llega. Finalmente, los casos Partículas 1 y Partículas 2 indican, a modo de

ejemplo, como aumenta la dispersión en la dirección del haz mientras que disminuye en la contraria a medida que el radio de las partículas aumenta con respecto a la longitud de onda del haz.

En la aproximación de dispersión Rayleigh, ecuación (2.17), la función de fase es:

$$P(\cos\Theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2\Theta)$$
 (2.32)

De la simetría esférica supuesta, se deduce que el patrón de dispersión tridimensional se obtiene rotando el plano respecto al eje de incidencia.

En el caso de dispersión Mie, ecuación (2.23), la función de fase toma, en general, la forma de una matriz 4x4, denominada matriz de fase:

$$p = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} & -p_{34} \\ 0 & 0 & p_{34} & p_{33} \end{bmatrix}$$
(2.33)

donde la normalización aplicada es la siguiente:

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} p_{II}(\theta) \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi$$
(2.34)

Para una distribución dada de partículas dn(r)/dr se tiene para los elementos de la matriz *p*:

$$p_{11} = \frac{4\pi}{2k^{2}\beta_{s}} \int_{r_{1}}^{r_{2}} [i_{1}(r) + i_{2}(r)] \frac{dn(r)}{dr} dr$$

$$p_{12} = \frac{4\pi}{2k^{2}\beta_{s}} \int_{r_{1}}^{r_{2}} [i_{2}(r) - i_{1}(r)] \frac{dn(r)}{dr} dr$$

$$p_{33} = \frac{4\pi}{2k^{2}\beta_{s}} \int_{r_{1}}^{r_{2}} [i_{3}(r) + i_{4}(r)] \frac{dn(r)}{dr} dr$$

$$p_{34} = -\frac{4\pi}{2k^{2}\beta_{s}} \int_{r_{1}}^{r_{2}} [i_{4}(r) - i_{3}(r)] \frac{dn(r)}{dr} dr$$
(2.35)

En general, si la luz incidente es no polarizada, tal y como sucede con la radiación procedente del Sol, prevalece únicamente el primer término, dado que el resto se anulan. Es por ello que en esta memoria sólo se atenderá a ese elemento de la matriz de fase para el cálculo de la función de fase en el caso de la dispersión de partículas.

2.4.2. Factor de asimetría

El factor de asimetría g está definido como el primer momento de la función de fase:

$$g(\lambda) = \frac{\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \pi r^2 n(r, z) g(r, \lambda) Q_s(r, \lambda) dr dz}{\int_{0}^{\infty} \pi r^2 Q_s(r, \lambda) dr}$$
(2.36)

donde n(r,z) es la distribución de partículas, $g(r,\lambda)$ es el factor de asimetría para una partícula y $Q_s(r,\lambda)$ es el coeficiente de dispersión. Este parámetro da una medida simple de la direccionalidad de la dispersión. Así, valores de g igual a la unidad implica dispersión hacia delante, un valor de menos uno hacia atrás y por último, un valor cero implica dispersión isotrópica Rayleigh. Para partículas con radio en el rango 3-30 µm, los valores de g están en el rango de 0.8 a 0.9, mientras que para partículas de aerosoles (típicamente ~0.1 µm de radio) se aplican valores de g menores (~ 0.5 a 0.7) (Van der Hulst, 1957).

El factor de asimetría, $g(r,\lambda)$, para una partícula de radio r se expresa de la siguiente manera:

$$g(r,\lambda) = \frac{\int_0^{\pi} P(r,\Theta,\lambda) \operatorname{sen}(\Theta) \cos(\Theta) d\Theta}{\int_0^{\pi} P(r,\Theta,\lambda) \operatorname{sen}(\Theta) d\Theta}$$
(2.37)

El factor de retro-dispersión, *R*, representa el cociente de la energía retrodispersada frente a la total y se expresa de la siguiente manera:

$$R(\lambda) = \frac{\int_{0}^{\infty} r^{2} n(r) R(r, \lambda) Q_{s}(r, \lambda, n) dr}{\int_{0}^{\infty} r^{2} n(r) Q_{s}(r, \lambda, n) dr}$$
(2.38)

donde $R(r, \lambda)$ se escribe como:

$$R(r,\lambda) = \frac{\int_{\pi/2}^{\pi} P(r,\Theta,\lambda) \operatorname{sen}(\Theta) d\Theta}{\int_{0}^{\pi} P(r,\Theta,\lambda) \operatorname{sen}(\Theta) d\Theta}$$
(2.39)

2.3.3. Albedo de dispersión simple

El espesor óptico de aerosoles, definido en la ecuación (2.8), es una magnitud adimensional que indica el poder que poseen las partículas de aerosol para atenuar la radiación a una cierta longitud de onda. La razón entre el espesor óptico de dispersión y el de extinción viene dada por el albedo de dispersión simple, ω :

$$\omega(\lambda) = \frac{\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \pi r^2 Q_s(r,\lambda) n(r,z) dr dz}{\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \pi r^2 Q_e(r,\lambda) n(r,z) dr dz}$$
(2.40)

Esto es, el albedo de dispersión simple da cuenta del porcentaje de luz que es dispersada en una dispersión simple (Liou, 1980).

2.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS AEROSOLES

2.5.1. Distribución global

Los aerosoles experimentan cambios químicos y físicos mientras están en la atmósfera, sobre todo dentro de las nubes, y son eliminados, en gran medida y relativamente rápido, por las precipitaciones. Debido a este breve tiempo de residencia y a la falta de homogeneidad de las fuentes, los aerosoles se distribuyen de modo heterogéneo en la troposfera, con sus máximos cerca de las zonas de emisión.

Atendiendo al origen (se detallan en el apartado 2.6) se distinguen dos grupos de aerosoles: naturales y artificiales. Entre los primeros se encuentran la sal marina, el polvo y las partículas volcánicas, mientras que los artificiales resultan de la quema de biomasa y combustibles fósiles, entre otras. Algunos aerosoles, como el polvo mineral del desierto, se emiten directamente hacia la atmósfera, pero la mayoría se originan a partir de la transformación físico-química de los precursores: desintegración y dispersión de material sólido, tales como la erosión del material de la corteza terrestre, la desintegración y dispersión de biomasa o la producción y dispersión de sal marina en pequeñas gotas.

El otro proceso consiste en la modificación de las sustancias en suspensión en la atmósfera, de tal forma que aparezcan nuevas partículas a partir de las anteriores. Tales procesos son conversiones de gas a partícula (abreviadamente "gtp"), cuyo origen se debe a especies gaseosas condensables, y a la evaporación de las gotículas de las nubes y otros elementos, que dejan tras de sí a nuevas partículas de aerosol.

En cuanto a los sumideros de estos componentes atmosféricos se tiene que los principales procesos son: la deposición seca, deposición sobre la superficie de la

Fuentes naturales 100-500 Degradación de suelos 3-150 Quema de biomasa Producción en la superficie del mar 300 Productos volcánicos 25-150 Conversión de gas a partículas sulfatos desde H₂S 130-20 Sales amoniacales desde NH₃ 80-270 Nitratos desde NO_x 60-430 Hidrocarburos desde exhalación de plantas 75-200 773-Subtotal 2200 Fuentes antropogénicas 10-90 Emisión directa de partículas Conversión de gas a partículas Sulfatos desde SO₂ 130-200 Nitratos desde NOx 30-35 Hidrocarburos 15-90 Subtotal 185-415 958-Total 2615 0.5-50 Fuentes extraterrestres

Tierra y la deposición húmeda, por su combinación con gotas de agua en el proceso de formación de la precipitación.

Tabla 2.2. Estimación de las tasas de emisión y producción de aerosoles hacia y en la atmósfera terrestre. Las unidades son 10^9 kg/año (Mt/año).

2.5.2. Tiempos de vida

El tiempo de vida media de los aerosoles en la atmósfera depende principalmente de su tamaño y del carácter higroscópico de los mismos. En la tabla 2.3 se muestra la emisión actual del aerosol desértico.

Rango de radios	Masa liberada	Masa en columna
(µm)	(Mt/año)	(mg/m^2)
0.1-0.18	2	0.2
0.18-0.3	18	1.5
0.3-0.6	52	4.2
0.6-1	150	11.5
1-1.8	250	11.9
1.8-3	250	4.6
3-6	250	1.8
<mark>6-10</mark>	250	0.9

Tabla 2.3. Emisión anual a la atmósfera de aerosol desértico y concentración promedio global en columna de este componente en función del tamaño de las partículas.

Del estudio experimental del tiempo que una partícula, como tal entidad, puede permanecer suspendida en la atmósfera, se ha elaborado una expresión analítica que relaciona dicho tiempo con el radio de las mismas (Jaenicke, 1980). Dicha ecuación empírica toma la forma:

$$\frac{1}{t_{res}} = \frac{1}{C_F} \left(\frac{r}{R}\right)^2 + \frac{1}{C_D} \left(\frac{r}{R}\right)^{-2} + \frac{1}{t_{hum}}$$
(2.41)

donde t_{res} es el tiempo de residencia, r el radio de la partícula, $R=0.3 \ \mu\text{m}$ el radio estándar, C_F y C_D constantes y t_{hum} el tiempo límite de permanencia en la atmósfera debido a procesos de deposición húmeda. A partir de dicha ecuación se tiene, por tanto, que partículas pequeñas, < 0.1 μ m, poseen un tiempo de residencia relativamente corto, debido principalmente a los procesos de coalescencia con otras partículas. Asimismo, son las partículas grandes (0.1-10 μ m) las que poseen un mayor tiempo de vida, donde los procesos de extracción húmeda son los principales mecanismos de reducción de éstas. Finalmente, las partículas gigantes, sedimentan rápidamente dado su peso, con lo que nuevamente se obtienen tiempos de residencia bajos.

Con estos tiempos de vida media es posible calcular hasta que distancias pueden ser transportadas las partículas en función de su tamaño. Si asumimos una velocidad de transporte horizontal de 8 m/s y una velocidad ascensional de 2 cm/s,

valores razonables para unas condiciones atmosféricas estándar, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 2.4.

Radio de las	Distancia	Elevación
partículas (µm)	horizontal (Km.)	vertical (m)
0.001	8	20
0.01	800	2.000
0.1	8.000	20.000
1	8.000	20.000
10	800	2.000
100	8	20

Tabla 2.4. Desplazamiento de las partículas de a	ierosol.
--	----------



Figura 2.7. Tiempo de residencia de las partículas de aerosol en la atmósfera según su radio. Estimación realizada para un modelo de aerosoles con 300 partículas/cm³ y tiempo de deposición húmeda de 21 días.

Cabe destacar que las partículas comprendidas entre los intervalos de $0.1 ext{ y 1.0}$ µm pueden ser elevadas a niveles de la alta troposfera, siendo capaces de trasladarse de un continente a otro. Uno de los mejores ejemplos se tiene en el polvo mineral del desierto del Sahara, el cual tras recorrer todo el Atlántico Norte

Subtropical alcanza el continente americano, siendo medido desde hace años en Antillas o Barbados (Prospero y Carlson, 1972; Prospero et al., 1981; Prospero et al., 1987; Prospero, 1996). Además, algunos gases precursores de pequeñas partículas por conversiones *gtp* pueden llegar a tener tiempos de vida lo suficientemente grandes como para mezclarse y distribuirse a lo largo de todo el globo terrestre, aumentando así la presencia de dichas partículas.

Mención aparte recibe el transporte en la estratosfera. Dada las características de esta capa atmosférica, las partículas allí generadas (conversión gtp) o las que consigan llegar allí en los plegamientos de la tropopausa por la presencia de las corrientes en chorro (Expósito et al., 1991), pueden llegar a tener tiempos de residencia comprendidos entre los dos y tres años (Jaenicke, 1980).

2.5.3. Función de distribución de tamaños

Como se ha descrito anteriormente, la forma y distribución en tamaños de los aerosoles atmosféricos juegan un papel fundamental tanto en la interacción de éstas con la radiación solar como en su tiempo de residencia en la atmósfera. Estas propiedades vienen dadas por los procesos que los han generado, y dada la amplia variedad de los mismos no existe una ecuación que pueda englobar las diferentes distribuciones de tamaño. Todo esto hace que se planteen diferentes expresiones que dependen del modelo de aerosol, síendo las que se presentan a continuación las más utilizadas empleadas en modelos radiativos.

La distribución Junge viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dN(r)}{dr} = c(z)r^{-(\nu+1)}$$
(2.40)

En general, la mayoría de las distribuciones de tamaños medidas deberían poder ajustarse mediante los valores del parámetro de Junge, v, comprendido en el intervalo 2-4, para aerosoles con radio entre 0,01 y 10 µm. Este número toma los valores más bajos para distribuciones constituidas por un mayor número de

partículas grandes frente a las pequeñas, y valores más altos si estas partículas son, en promedio, más pequeñas.

La distribución Log-normal se caracteriza mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dn(r)}{dr} = \frac{N_i}{r \log \sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\log r - \log r_i)^2}{2(\log \sigma_i)^2} \right]$$
(2.41)

donde el subíndice *i* denota el tipo de aerosol involucrado, N_i es el número de partículas, σ_i es la desviación estándar del radio r_i , parámetro que, a su vez, ha de ser ajustado empíricamente. Es habitual el empleo de dos de estas distribuciones, divididas según intervalos de radios, para poder representar correctamente una distribución experimental, dando lugar a distribuciones bimodales.

La tercera distribución comúnmente empleada es la *gamma modificada*, la cual toma la siguiente expresión:

$$\frac{dn(r)}{dr} = A \left(\frac{r}{r_0}\right)^{\alpha} \exp\left[-b \left(\frac{r}{r_0}\right)^{\gamma}\right]$$
(2.42)

con $r_0 = 1 \mu m$, A una constante de normalización y α , b y γ , parámetros de ajuste.

En la figura 2.8 pueden verse las diferentes distribuciones de partículas antes comentadas normalizadas, de tal forma que la suma de todas las partículas en cualquiera de ellas sea la unidad.

La adecuada combinación de estas distribuciones (OMM, 1984), permite definir los modelos de aerosoles atmosféricos, los cuales han sido calculados bajo situaciones promedio, y que se clasifican en: continental, marítimo, urbano/industrial, estratosférico y volcánico (tabla 2.5).

Atendiendo al tamaño y densidad de las partículas se diferencian tres modos en la distribución de tamaños: modo Aitken o modo de condensación (partículas con radio menor a 0.1 μ m), modo o rango de acumulación (0.1-1 μ m) y *modo coarse* o de partículas gruesas (1-100 μ m).



Figura 2.8. Diferentes funciones de distribución de tamaños de aerosoles.

Tipos de aerosol que la	Porcentaje en volumen de			
componen	las particulas de aerosol			
Tipo polvo	<mark>70</mark>			
Soluble en agua	29			
Hollín	1			
Soluble en agua	61			
Hollín	22			
Tipo polvo	17			
Oceánico	<mark>95</mark>			
Soluble en agua	5			
Gotas de H_2SO_4 al 75%	100			
Ceniza volcánica	100			
Gotas de H ₂ SO ₄ al 75%	100			
	Tipos de aerosol que la componen Tipo polvo Soluble en agua Hollín Soluble en agua Hollín Tipo polvo Oceánico Soluble en agua Gotas de H ₂ SO ₄ al 75% Ceniza volcánica Gotas de H ₂ SO ₄ al 75%			

Tabla 2.5. Modelos básicos de aerosol.

2.5.4. Distribución vertical

La distribución vertical de los aerosoles atmosféricos depende principalmente de su tamaño. Así, para los núcleos de Aitken existe una variación exponencial del número de partículas por unidad de volumen en los seis primeros kilómetros. Igualmente se ha demostrado como en la alta troposfera este valor permanece casi constante, variando entre 60 y 600 partículas/cm³, aunque el valor más probable se centra en torno a los 300 partículas/cm³. La determinación del número de partículas por encima de la tropopausa presenta grandes incertidumbres. Diversos trabajos manifiestan que por encima de esta altura, las partículas con radios menores de 0.1µm decrecen rápidamente hasta valores de 1 a 10 partículas/cm³ permaneciendo en torno a estos registros hasta los 28-30 Km. Otros autores proponen que en estas zonas de la Atmósfera, las concentraciones de este tipo de partículas pueden fluctuar en varios ordenes de magnitud (Cadle, 1976; Podzimek et al., 1975).

En contraste con las partículas más pequeñas, las grandes entre 0.1 y 1 µm, decrecen en la troposfera hasta un valor mínimo que fluctúa entre 10 y 20 partículas/dm³. Mientras en la baja estratosfera estas partículas empiezan a crecer con la altura hasta alcanzar un máximo entre los 15 y los 25 Km con valores de concentración de partículas que fluctúan entre las 50 y las 200 partículas/dm³. Esta capa de aerosoles se presenta a nivel global y recibe el nombre de capa de aerosoles de Junge.

2.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS AEROSOLES

Tal y como se ha indicado en el punto anterior, las propiedades físicas y químicas de los aerosoles atmosféricos dependen de su fuente y procesos de formación como se expone a continuación. En la tabla 2.6 se resume la información química para los modos fino y grueso.

- *Fuente mineral:* están constituidas principalmente por desiertos y zonas continentales en las que los proceso erosivos son capaces de degradar y dispersar el material que las forma. La composición química varía de una región a otra, generalmente se compone de: calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂), dolomita [CaMg(CO₃)₂], arcillas (sobre todo caolinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄, e illita, K(Al,Mg)₃SiAl₁₀(OH)), feldespatos [KAlSi₃O₈ y (Na,Ca)(AlSi)₄O₈] y cantidades inferiores de sulfato cálcico (CaSO₄·2H₂O) y óxidos de hierro (Fe₂O₃), entre otros (Glaccum y Prospero, 1980; Schütz y Sebert, 1987; Adedokun et al., 1989; Avila et al., 1997; Caquineau et al., 1998).

- *Fuente marina:* los aerosoles marinos se generan por la pulverización de las olas del mar cuando la velocidad del viento es muy alta y por la explosión de las burbujas de aire durante la formación de la espuma. Las emisiones de aerosoles por parte de los océanos a la atmósfera son de alrededor de 1.3 billones de toneladas cada año. Sus principales componentes son los iones: Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻, HCO₃⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺. Aunque, la fracción primaria del aerosol marino está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl), existen otras formas de cloruros y sulfatos (ej. MgCl, MgSO₄ o Na₂SO₄). También se tiene que el fitoplancton emite azufre en forma de DMS. Este a su vez puede reaccionar con compuestos atmosféricos formando el dióxido de azufre (SO₂).

- *Fuente extraterrestre:* Cierta cantidad de materia del sistema solar entra en nuestra atmósfera, quemándose la gran mayoría en la parte alta de la atmósfera, pero otras partículas llegan a la superficie terrestre. Estas úlitmas, de tamaño

inferior a 0.5 mm, se denominan micrometeoritos y contienen fundamentalmente los siguientes elementos: Fe, Si, Mg, S, Ar, Ca, Ni, Al, Na, Cr, Mn, Cl, K, Ti y Co. Se estima que al menos varios miles de toneladas al año de esta materia cósmica alcanza el suelo.

- *Fuente biológica:* compuesta principalmente por hongos, las bacterias, los virus... Otro origen es el de los incendios forestales que liberan partículas en nuestra atmósfera.

- *Fuente volcánica*: Las erupciones volcánicas inyectan grandes cantidades de gases y aerosoles en la atmósfera. Al contrario que otras fuentes de aerosoles, las cenizas volcánicas son inyectadas capas altas de la Atmósfera, por ejemplo, las cenizas del Pinatubo llegaron a alcanzar los 40 km de altura. Estos aerosoles suelen estar formados por partículas de polvo de diferentes compuestos como: SiO₂, Al₂O₃, o Fe₂O₃, además de gases reactivos como H₂S, SO₂, HCl, etc., los cuales mediante procesos de conversión de gas a partícula generan posteriormente nuevos aerosoles.

- *Fuente antrópica*: dentro de éstas se engloban las partículas emitidas en las actividades humanas. Las fuentes antropogénicas producen partículas tanto en modo fino como grueso. La composición química es muy amplia desde polvo mineral de las carreteras, carbono de la combustión de combustibles fósiles, de la fundición de metales como cinc o cobre, arcillas de la producción de cerámicas, etc. A las mencionadas anteriormente hay que sumar sulfatos, nitratos y aerosoles orgánicos secundarios procedentes principalmente de la oxidación del SO₂.

- *Conversión de gas a partícula (gtp):* constituyen la segunda gran fuente de aerosoles en la atmósfera y tiene su origen en reacciones químicas entre diferentes sustancias. La mayor parte de estas sustancias provienen de fuentes naturales, tales como la flora marina, la biota terrestre y las erupciones volcánicas. Sus principales precursores son los sulfatos como el dióxido de azufre SO₂, sulfuro de hidrógeno H₂S, disulfuro de carbono CS₂, sulfuro de dimetilo CH₃SCH₃ o el disulfuro de dimetilo CH₃SSCH₃; los derivados del nitrógeno como el óxido nitroso N₂O, el dióxido de nitrógeno NO₂, óxido nítrico NO, trióxido de nitrógeno NO₃, trióxido

de dinitrógeno N_2O_3 o el pentóxido de nitrógeno N_2O_5 ; y los compuestos orgánicos primarios, i.e., aquellos que son emitidos directamente a la atmósfera. Uno de los ejemplos más importantes es la conversión del sulfuro de dimetilo, DMS, a núcleos de condensación mediante la oxidación de dicho compuesto y la formación de sulfatos no procedentes de la sal marina (*non-sea-salt sulphate* o *-nss-sulphate-*), especialmente útiles como indicadores del nivel de contaminación industrial.

	Partículas finas	Partículas gruesas
	Reaciones químicas	interrupción mecánica
	Nucleación	polvo mineral en suspensión
Procesos de	Condensación	
formación	Coagulación	
	procesos de formación de	
	nubes y nieblas	
	Sulfato	Polvo mineral en suspensión
	Nitrato	Cenizas
Composición	Amonio	Elementos crustales: oxidos de Si, Al, Ti y Fe
	Ion hidrógeno	CaCO ₃ , NaCl
	Carbón elemental	polen, esporas
	Compuestos orgánicos	Desechos de animales y
	Agua	plaillas
	Metales (Pb, Cd, V, Ni, Cu,	
	Zn, Mn, Fe, etc.)	
Solubilidad	Altamente solubles,	Altamente insolubles,
Soluonidad	higroscópicas	hidrófobas
	Combustión (carbón, petróleo,	Resuspensión de polvo y
	gasolina, gasoil, madera)	áridos industriales
	Conversión de gas (NOx SO	Suspensión de áridos
	v COVs) a partículas	procedentes de granjas,
fuentes	y ee vs) a particulas	carreteras
	Productos de fundición y cerrajerías	Fuentes biológicas
	C C	Construcción y demolición
		Espuma del mar
tiempos de vida	días – semanas	minutos - días
distancia transportada	cientos a miles de kilómetros	menos de 10 kilómetros

Tabla 2.6. Comparación entre partículas finas y gruesas (Wilson y Shun, 1997; EE.UU. EPA, 1996).

Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA CARGA DE AEROSOLES EN LA REGIÓN DE CANARIAS

Este capítulo se estructura en tres partes: en primer lugar se describe el modelo utilizado para el cálculo de retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a las estaciones de estudio: Santa Cruz de Tenerife, SCO, situada a nivel del mar, e Izaña, IZO, situada en la troposfera libre. Posteriormente se describen las metodologías empleadas para su clasificación: análisis de conglomerados y lógica difusa. En una segunda parte de este capítulo se estudian las especies de aerosoles (sulfato no marino, nss- SO_4^{2-} , nitrato, NO_3^- , amonio, NH_4^+ y polvo mineral) así como el desarrollo experimental empleado para su obtención en el Observatorio Atmosférico de Izaña. Finalmente, en la última parte se correlacionan las medidas in situ de estos componentes atmosféricos con las masas de aire calculadas y clasificadas previamente.

3.1. METEOROLOGÍA DE LOS OBSERVATORIOS DE MEDIDA

Las estaciones de medida tal y como se describieron en el Capítulo 1 se encuentran situadas en Tenerife, Islas Canarias, una a nivel del mar, SCO (28.5°N 16.3°W, 52 m) y la otra en la troposfera libre, IZO (28.3°N 16.5°W, 2367 m). A continuación se describen los principales patrones meteorológicos que caracterizan esta región.

La región de Canarias está gobernada por una fuerte y persistente estabilidad atmosférica definida principalmente por la corriente descendente de la célula de Hadley sobre los 30°N y el sistema anticiclónico de las Azores. Dado que la región de Canarias queda en el límite Este de dicho sistema de altas presiones, los Vientos Alisios se ven reforzados a la longitud de esta región. La consecuencia directa de esta situación es una inversión térmica casi constante (Torres et al., 2002). Esta situación atmosférica junto con la corriente fría de Canarias son los elementos que gobiernan el flujo de aire en superficie (Font, 1956). Así la capa de mezcla marítima se encuentra limitada por la base de esta inversión que varía desde los 500 m cerca del centro del anticiclón de las Azores hasta los 2000 m en la región del trópico (Font, 1956). Esta inversión térmica favorece la formación de estratocúmulos cuando el nivel de condensación está por debajo del nivel de la inversión térmica. Dicho fenómeno es muy importante dado que delimita muy bien la capa de mezcla y la troposfera libre impidiendo los movimientos verticales y la mezcla entre ambas (Raes et al., 1997). En las Islas Canarias la altitud de la base de la inversión térmica está localizada entre los 770 y los 1380 m en verano, y entre 1360 y 1850 m en invierno (Torres et al., 2002).

Otro aspecto importante desde el punto de vista del transporte de aerosoles hacia estas estaciones es la proximidad a la costa africana, 300 Km, y por tanto a dos de las mayores fuentes naturales de aerosoles como son las zonas desérticas de Sahara y Sahel. Esto hace que las estaciones de medida se encuentren dentro una banda latitudinal (*dust-belt*), en el cual la concentración de este constituyente

atmosférico es muy alto (Prospero y Lamb, 2003). La altitud de la pluma de polvo mineral puede llegar hasta los 6 Km, que es la cima de la llamada *Saharan Air Layer*, SAL, si bien las intrusiones sobre el océano Atlántico se desarrollan principalmente en los primeros 4 Km (Karyampudi et al., 1999).

Todo esto hace que los diferentes tipos de masas de aire que llegan a las estaciones de estudio en superficie estén fuertemente asociadas a la posición y extensión del sistema anticiclónico de las Azores, así como al desarrollo de los sistemas de presión sobre el Norte de África y Península Ibérica. Así en enero, las Islas Canarias se encuentran en medio de dos sistemas de altas presiones: uno localizado al norte del archipiélago, centrado en Madeira, y el otro entre el nordeste del continente africano y la Península Ibérica. Desde enero hasta abril, este último sistema de presión se debilita mientras el sistema anticiclónico de Azores se intensifica. Durante los meses de mayo y junio este sistema se mueve hacia el Norte y continúa intensificándose, mientras la presión en el norte del continente africano comienza a descender formándose una baja térmica en julio. De agosto a septiembre el sistema de alta presión de Azores se debilita hasta que en octubre vuelven a formarse los dos sistemas de altas presiones que evolucionan en noviembre y diciembre hasta recuperar la situación descrita para el mes de enero. Por otra parte, la circulación en la troposfera libre está ligada a otro patrón meteorológico definido desde enero a mayo por una vaguada cuyo eje es paralelo a la costa Africana. En junio, el archipiélago está dentro de un área sin gradiente de presión entre los anticiclones atlántico y africano. De julio a octubre las islas se encuentran delimitadas por dos sistemas de altas: uno al oeste produciendo vientos del Nornoroeste (NNW), y otro situado al este que genera vientos del Sudsudoeste (SSW). Finalmente, durante noviembre y diciembre estos anticiclones evolucionan hacia la situación inicial descrita para enero. Por lo tanto el observatorio situada en la troposfera libre, IZO, está generalmente bajo la influencia de vientos del NW o WNW la mayor parte del año, mientras que el observatorio en superficie, SCO, está influenciada por vientos del NE.

Hay que resaltar la diferencia estacional en el transporte de masas de aire hacia las estaciones de estudio. Así en verano la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) se encuentra en su posición más septentrional a la vez que se desarrolla una baja térmica sobre el norte del continente africano. Esto provoca que el sistema anticiclónico que se forma en superficie en esta zona aparezca también en altitud. Dichas condiciones generan una producción constante de polvo mineral hacia el Oeste y por tanto hacia las estaciones de estudio. El anticiclón que se observa en esta región, hace que se genere una corriente del SSW sobre el observatorio en la troposfera libre (Sancho y Cruz, 1992). En invierno sin embargo ocurre lo contrario, la ZCIT se desplaza hacia el Sur, lo que hace que la generación y transporte de polvo mineral esté controlado por el sistema de altas presiones situado en el norte del continente africano. Estas condiciones proporcionan un aporte de polvo en la capa límite que llega al archipiélago directamente desde el desierto del Sahara. Por último, en primavera la ZCIT se sitúa en la región del Sahel lo que la convierte en una fuente importante de polvo mineral hacia el Atlántico (Prospero y Lamb, 2003).

3.2. TRANSPORTE DE MASAS DE AIRE: MODELO HYSPLIT4

Las trayectorias son una herramienta muy útil en el análisis de los cambios en las concentraciones de gases traza y aerosoles, ya que permiten la caracterización de las masas de aire a una observatorio determinada, ayudando a comprender dichos cambios. Éstas se definen como la integración en el tiempo de la posición de una parcela de aire que es transportada por el viento. Esta integral se puede resolver tanto hacia delante como hacia atrás en el tiempo siendo estas últimas las que se denominan *retrotrayectorias*.

Los modelos de dispersión que utilizan métodos numéricos para resolver la ecuación de advección-difusión (3.1) de un contaminante o componente atmosférico, se dividen en general en dos categorías: *modelos Eulerianos y modelos Lagrangianos*. En los primeros se resuelve la ecuación de advección-difusión en una red de puntos fijos y en los segundos, las componentes de advección y difusión se calculan de forma independiente.

$$\frac{\partial \overline{C}_i}{\partial t} = -\overline{\vec{V}} \cdot \nabla \overline{C}_i - \nabla \cdot \left(\overline{\vec{V}} \cdot C_i \right) + Q_i - D_i + R_i$$
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(3.1)

donde el término (1) corresponde a la variación temporal de la concentración del contaminante, (2) al transporte del mismo, (3) es la difusión turbulenta del contaminante, (4) es la tasa de emisión del mismo, (5) representa la eliminación por depósito sobre la superficie terrestre y (6) es la transformación química del mismo.

Los modelos Eulerianos se utilizan principalmente cuando se consideran escenarios complejos de dispersión que necesitan soluciones en todos los puntos de la rejilla. Esto es, la solución se obtiene para una rejilla en la que están definidas tanto la concentración de contaminante como las variables meteorológicas. Mientras que los modelos Lagrangianos son más comunes cuando una única fuente de emisión restringe los cálculos a unos pocos puntos de la rejilla. Por otro lado, los primeros requieren que las soluciones estén definidas en una escala comparable a la de la rejilla de cálculo, mientras que en los modelos Lagrangianos pueden definirse con cualquier resolución.

La posición de la masa de aire en un instante t+dt viene dada por:

$$\vec{r}(t+dt) = \vec{r}(t) + 0.5 \left[\vec{V}(\vec{r},t) + \vec{V}(\vec{r}',t+dt) \right]$$
(3.1)

donde el vector velocidad viene dado por el promedio de las velocidades en el punto e instante inicial y la obtenida en el instante t+dt. La velocidad en un punto es linealmente interpolada con los valores adyacentes de la rejilla y en intervalos de tiempo continuos.

En la mayoría de los métodos de cálculo se utilizan vientos observados o modelos analíticos de vientos para calcular la componente horizontal de advección y generalmente una de estas tres suposiciones para calcular la componente vertical de la trayectoria: *isobárica* en la que la trayectoria permanece sobre una superficie de presión constante; *isentrópica*, sigue una superficie de temperatura potencial constante o *cinemática*, según el campo vertical de velocidad generados por diagnóstico o pronóstico del modelo meteorológico.

El modelo HYSPLIT4 (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trayectory*, versión 4) es un híbrido de ambos modelos de dispersión, es decir, los cálculos de advección y de difusión se resuelven con un modelo Lagrangiano, mientras que los cálculos de concentraciones se hacen a través de un modelo Euleriano (Draxler y Hess, 1997). Así, este modelo es un sistema completo para calcular desde una simple trayectoria hasta complejas simulaciones de dispersión y depósitos, utilizando las aproximaciones a una partícula o a un penacho. La concentración de especies contaminantes se calcula por una combinación de ambas aproximaciones: para cada punto de la red en el caso de un penacho y como promedio por celda para el caso de partículas.

El HYSPLIT4 es capaz de manejar campos de datos meteorológicos proporcionados diferentes sistemas de coordenadas dado que éstos son linealmente interpolados a un modelo de dispersión interna. El sistema de rejilla para el modelo de dispersión está diseñado para que sea idéntico al de datos meteorológicos utilizados, pudiéndose aplicar uno de estos tres mapas de proyección: Polar, Lambert y Mercator. Se requiere además que éstos datos se den a intervalos temporales fijos, esto es, cada 3 o cada 6 horas dependiendo de la resolución de la rejilla con la que se trabaje (Draxler y Hess, 1997).

Los datos meteorológicos de entrada al HYSPLIT4 que se han utilizado en este trabajo han sido generados a través del proyecto "*NCEP/NCAR Reanalysis*" entre el *Nacional Centers for Environmental Prediction* (NCEP, EE.UU.) y el *National Center for Atmospheric Research* (NCAR, EE.UU.). Éstos se obtienen a partir del análisis de las series históricas de datos. Estos datos se proporcinan en una rejilla de 2.5° en latitud y longitud que cubre el área delimitada por 90°N-90°S, 0°E-357°E, cada 6 horas para los siguientes niveles de presión: 1000, 925, 850, 700, 600, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 70, 50, 30, 20 y 10 hPa.

En superficie se facilitan los siguientes campos meteorológicos: presión, temperatura, componentes horizontales del viento y precipitación; mientras que en el resto de niveles se suministra: altura geopotencial, temperatura, componentes horizontales del viento y humedad relativa. Tal y como explicamos anteriormente los modelos utilizan una serie de aproximaciones a la hora de calcular la componente vertical de la velocidad del viento. En este trabajo se aplica la aproximación isentrópica, dado que según se ha demostrado las trayectorias isobáricas no se ajustan al flujo real de las masas de aire. La desviación extrema de la trayectoria real puede llegar a ser mayor de 1000 Km en doce horas, y la curvatura de las dos trayectorias pueden tener signos diferentes (Danielsen et al., 1961).

No obstante, debemos hacer notar que el modelo HYSPLIT4 aplica una aproximación cuasi-isentrópica definida por:

$$w = \left[-u \frac{\partial \varphi}{\partial x} - v \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] \left[\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right]^{-l}$$
(3.2)

donde w, u y v son las componentes vertical y horizontales de la velocidad y φ es la función de Montgomery que viene dada por:

$$\varphi = C_p T + gz \tag{3.3}$$

con C_p la capacidad calorífica a presión constante, T la temperatura del aire, g la aceleración de la gravedad y z la altitud.

Esta aproximación es equivalente a seguir superficies isentrópicas ya que toda trayectoria isentrópica debe ser paralela a la función de Montgomery en una superficie potencial bajo flujo geostrófico. El propósito de definir w de esta forma es permitir que las trayectorias de las partículas tengan un flujo más real cerca de los límites de las masas de aire.

Con este modelo se han calculado retrotrayectorias isentrópicas a 7 días teniendo como puntos finales las estaciones de Izaña, IZO, y Santa Cruz de Tenerife, SCO, a las 00 y a las 12 horas UTC, desde 1948 a 2004.

3.3. METODOLOGÍAS DE CLASIFICACIÓN

Como se describió en el Capítulo 2 las propiedades físico-químicas y radiativas de los aerosoles atmosféricos vienen dadas tanto por su origen como por las transformaciones que sufren en su proceso de transporte de una región a otra. Con este objetivo se ha realizado una clasificación de las masas de aire que llegan a las estaciones de estudio.

Trabajos preliminares en esta región se han centrado en detectar el origen de las masas de aire que llegan a estas estaciones. Utilizando datos termohigrométricos: Dorta (1999), Dorta et al. (2003); trayectorias isobáricas: Sancho y Cruz (1992), Merril (1994), Cuevas (1995) y empleando trayectorias isentrópicas desarrollados por Raes et al. (1997), McGovern et al. (1999), Torres et al. (2002). En este trabajo se presentan esquemas de clasificación totalmente objetivos con los que se pueden caracterizar la fuente y el transporte de las masas de aire que llegan a las estaciones de estudio.

Para clasificar las trayectorias calculadas se tiene en cuenta el origen de la misma, los sectores geográficos por los que se desarrolla y la altura dentro de cada sector. Estos sectores se definen atendiendo a las principales fuentes de aerosoles que afectan a la región en estudio: polvo mineral procedente de las zonas desérticas del Sahara y Sahel; aerosoles antropogénicos procedentes del continente Europeo y finalmente aerosoles marítimos del Océano Atlántico. Teniendo en cuenta estas zonas fuente, los sectores utilizados se definen para un sistema centrado en las estaciones de estudio como sigue: sector Europeo (20°-60°) (S1), sector Africano (60°-180°) (S2), sector del Atlántico Ecuatorial (180°-270°) (S3) y sector Atlántico Norte (270°-20°) (S4) (figura 3.1). Diferenciamos dos sectores marítimos debido a que el primero puede estar influenciado por partículas del Sahara y Sahel, y el último por partículas emitidas en una zona tan industrializada como es América del Norte. La división vertical utilizada es la siguiente: se define una trayectoria alta cuando se desarrolla por encima de los 4 Km; media entre 2 y 4 Km y finalmente

baja cuando se desenvuelve por debajo de los 2 Km, (Cuevas, 1995). Por tanto, cada trayectoria está codificada por 16 variables que corresponden al tiempo de permanencia en cada uno de estos 4 sectores, más las 3 variables para cada sector que indica el porcentaje en altitud dentro del mismo. Con estas 16 variables, que caracterizan cada retrotrayectorias, se aplican dos técnicas de clasificación: análisis de conglomerados y lógica difusa.



Figura 3.1. Sectores geográficos correspondientes a las principales fuentes de aerosoles que afectan a la región de estudio.

3.3.1. Análisis de conglomerados

El análisis de conglomerados es una técnica multivariante que permite agrupar datos en función de la similitud existente entre ellos (Hartigan, 1975). Así, los objetos en cada grupo (conglomerado) tienden a ser similares entre sí (alta homogeneidad interna, dentro del grupo) y diferentes a los objetos de los otros grupos (alta heterogeneidad externa, entre grupos) con respecto al criterio de selección determinado. De este modo, los objetos dentro del conglomerado estarán muy cercanos unos de otros en la representación geométrica, y los conglomerados diferentes estarán muy separados. Existen dos tipos de análisis de conglomerados: los jerárquicos y los no jerárquicos. El conglomerado jerárquico se caracteriza por el desarrollo de una jerarquía o estructura en forma de árbol. Una propiedad importante de los procedimientos jerárquicos es que los resultados de la primera etapa pueden estar anidados con los resultados de la última etapa, dando lugar a una similaridad parecida a la de un árbol. El segundo tipo de análisis de conglomerados, los métodos de conglomerados no jerárquicos, con frecuencia se conocen como Agrupación de K medias o algoritmo de las medias móviles porque en cada iteración se recalculan los centros de los agrupamientos.

En este trabajo se ha empleado la técnica de agrupación de las K medias dado que es la recomendada cuando se dispone de gran cantidad datos. Para cada observatorio de estudio se han calculado 20803 trayectorias. El método de las Kmedias elige los casos más distantes entre sí, mayor distancia euclídea, como grupos iniciales. A continuación se asigna cada caso al centro más próximo, menor distancia euclídea, actualizando los centros de los grupos. Finalmente, una vez que todos los casos han sido asignados a uno de los K conglomerados formados, se inicia un proceso iterativo para calcular los centros finales de los mismos.

El principal inconveniente de la mayoría de las técnicas de análisis de conglomerados es seleccionar el número de grupos a formar. Generalmente, esta decisión se toma en base al conocimiento previo del conjunto de datos utilizados (Harmely y Elkan, 2003). Recientemente se han propuesto diversas técnicas para determinar automáticamente el número de conglomerados, sin embargo, estos no están optimizados para trabajar con datos multidimensionales (Pelleg y Moore, 2000; Harmely y Elkan, 2003), como ocurre en este trabajo. Por tanto, para determinar el número de conglomerados se ha utilizado el método de las K medias como técnica exploratoria es decir, repetir el análisis con distinto número de conglomerados y comparar las soluciones. Así, en este trabajo se empezó con dos conglomerados, incrementándose hasta conseguir el máximo número de grupos con la mayor distancia entre sí y minimizando las distancias dentro de cada uno. Las tablas 3.1 (a), (b) y (c) muestran las distancias entre los centros de los

conglomerados finales para las trayectorias en SCO e IZO en el caso de tres, cuatro y cinco conglomerados respectivamente.

					1		1			2		3				
		Conglomerado		lo	SCC	CO IZ O		S	SCO	IZ O	SCO	IZ O				
		1							142	106	119	72				
		2			142		106				90	125				
		3			119 72 90		90	125								
<i>a)</i>																
						1					3		4			
	Cong	glomerado		Conglomerado			IZ	Z			ΙZ		IZ		IZ	
		SC		SCO	C)	SCO	C	0	SCC	0	SCO	0			
		1					138	3	140	113	128	127	91			
		2		138	140					102	72	65	99			
		3		113	128		102		72			93	86			
		4 127		127	7 91		65		99	93	86					
							<i>b)</i>									
Congl	omerad	1			2		2		3		4	ŀ	5			
	0	SCO	IZO	S	CO	ΙZ	0	S	CO	IZO	SCO	IZO	SCO	IZO		
	1			1	08	8	6	Ć	59	130	73	129	95	72		
	2	108	86					1	59	95	102	98	65	99		
	3	69	130	1	59	9	95				141	68	149	144		
	4	73	129	1	02	9	8	1	41	68			94	138		
	5	95	72	6	65		9	1	49	144	94	138				

Tabla 3.1. Distancia entre los centros de los conglomerados finales para SCO e IZO en el caso de tres (a), cuatro (b) y cinco (c) conglomerados.

c)

Si se compara los resultados para tres y cuatro conglomerados la distancia mínima entre conglomerados se reduce 28% para SCO, si bien las distancias promedio *intra* conglomerados aumentan en un 100%. Esto hace preferible la solución de cuatro conglomerados frente a tres. Al añadir un conglomerado más se tiene que la distancia mínima entre conglomerados no aumenta, mientras que la distancia promedio *intra* conglomerado mejora sólo en un 7%. Estos resultados junto con el hecho de que el quinto conglomerado presenta menos de un 5% de los datos en SCO ha motivado la elección de cuatro conglomerados. Para el caso de IZO nuevamente la solución de cuatro conglomerados en un 100% permaneciendo constante

además la distancia entre grupos. La adición de un quinto conglomerado reduce la distancia entre conglomerados en un 6%, por tanto dado que lo que se busca con esta metodología es maximizar esta distancia, se ha elegido la solución de cuatro conglomerados para IZO.

3.3.2. Lógica difusa

La motivación de introducir en este trabajo la lógica difusa parte de la necesidad de proporcionar mayor información en masas de aire con mezcla de aerosoles. Esta técnica ofrece características únicas, que la hacen una buena elección para muchos problemas dado que: no requiere precisión en las entradas y las salidas comprenden un amplio rango de variaciones de las entradas; pueden modificarse las reglas que gobiernan el proceso sin cambiar la estructura del programa informático realizado; no existe limitación para las entradas.

La *Teoría de conjuntos difusos* (Zadeh, 1964) permite la definición adecuada de conjuntos que modelan las situaciones de imprecisión. Se puede definir un conjunto difuso A de un conjunto X, denominado universo del discurso, como el conjunto de pares ordenados (x, $\mu_A(x)$); siendo μ_A la función de pertenencia al conjunto difuso A, definida como:

$$\mu_A(\mathbf{x}): \mathbf{X} \rightarrow [0, 1]$$

Dado que el valor 0 representa la no pertenencia al conjunto A, y el valor 1 la pertenencia total, el elemento x pertenece al conjunto A con un grado de pertenencia, μ_A . Las funciones de pertenencia más habituales son: triangular, trapezoidal y gaussiana.

La extensión que realiza la *Teoría de conjuntos difusos* permite cualquier valor en el intervalo [0, 1]. De esta manera se puede pasar de conjuntos con límites bien definidos a conjuntos con límites más suaves, que poseen unas zonas de transición entre la pertenencia y la no pertenencia.

El procedimiento de la lógica difusa es el siguiente: se determinan las relaciones entre las entradas y salidas y se escoge un número mínimo de variables para las entradas. Utilizando la estructura basada en reglas de la lógica difusa, se desglosa el problema en una serie de reglas, que definen las salidas del sistema a partir de las condiciones de entrada dadas. El número y complejidad de las reglas dependerá de los parámetros de entrada dados y el número de variables asociados a dichos parámetros. A continuación se generan las funciones de pertenencia que definen los principales valores de los términos de entrada y salida usados en las reglas. Finalmente, se evalúan los resultados del sistema y se ajustan las reglas y funciones de pertenencia para una mejora del mismo. Este proceso se puede resumir en las siguientes etapas:

1.- *Difuminación:* este proceso consiste en convertir los valores concisos, procedentes de la experimentación, en los correspondientes conjuntos difusos con sus funciones de pertenencia. Para ello, se han de definir las variables de entrada al sistema (variables lingüísticas) y sus correspondientes funciones de pertenencia difusa, es decir, la definición de los conjuntos difusos que cubren el universo del discurso de dicha variable. De esta manera, para cada valor de las entradas, se tendrán automáticamente las funciones de pertenencia a cada uno de los conjuntos.

2. *Inferencia:* consiste en la aplicación de las reglas definidas para la generación del conjunto difuso de las variables de salida. Previamente se han definido la base de las reglas. Éstas se definen a partir del conocimiento preciso que se tenga del sistema, esto es, a partir de datos experimentales. Mediante la etapa de inferencia, se realiza el cálculo de las funciones de pertenencia de los conjuntos de la variable salida, dando lugar al conjunto difuso de salida. Existen dos tipos de sistemas de inferencia difusa: el tipo Mandami y el tipo Sugeno. La principal diferencia entre ambos es la consecuencia de las reglas. Así, en un sistema Madami cada consecuente está de las reglas formado por un conjunto difuso mientras, en un sistema Sugeno cada consecuente de las reglas contiene una ecuación con una combinación de las variables de entrada, lo que aumenta el grado de complejidad computacional.

3. *Desdifuminación*. Consiste en el cálculo de los valores concisos de salida a partir de los conjuntos difusos inferidos. Estos valores concisos serán las

salidas del sistema difuso. Existen distintos métodos para realizar este proceso: centro de gravedad, media de los máximos, centro de sumas, desdifuminación ponderada. etc. El método más utilizado y tal vez el más eficiente, es el centro de gravedad, el cual tiene en cuenta las contribuciones de los grados de pertenencia de todos los valores del universo del discurso de la variable de salida.

Para este estudio se ha diseñado un sistema de tipo Mandami con 6 variables de entrada y 4 variables de salida para las masas de aire que llegan a las estaciones de IZO y SCO. Se definen 25 reglas y el sistema de desdifuminación se basa en el cálculo de los centros de las figuras.

Las variables de entrada representan el tiempo de permanencia de las masas de aire en los distintos sectores europeo (1), africano (2), y marítimos (3) y (4). Así como el tiempo de permanencia en altura, diferenciando por encima y por debajo de los 2 Km, dentro de cada sector. Cada una de estas variables de entrada tiene asignada 5 funciones de pertenencia que permiten asociar el tanto por ciento del tiempo de permanencia de esa variable con una magnitud en expresada en términos lingüísticos: "poco", "algo", "medio", "mucho" y "todo". Las funciones de pertenencia elegidas son del tipo campana generalizada (3.4).

$$f(x;a,b,c) = \frac{l}{1 + \left|\frac{x - c}{a}\right|^{2b}}$$
(3.4)

donde *a*, *b* y *c* son constantes. Este tipo de funciones son muy apropiadas para problemas de lógica difusa dado que su forma es suave y por su definición permiten un mejor ajuste al problema (Jang et al., 1997). Como puede observarse en la figura 3.2 el intervalo descrito por las funciones de pertenencia no abarca el intervalo [0, 100] sino que es mayor [-25, 125]. Los límites se amplían para que las funciones de pertenencia de los extremos estén centradas en 0 y 100 respectivamente, teniendo así bien definidos los extremos de nuestro sistema. Otro dato a tener en cuenta es el grado de correlación entre las funciones de pertenencia

contiguas. Han sido cruzadas en torno a un 50%, esto es aproximadamente a mitad de altura.



Figura 3.2. Ejemplo de función de pertenencia para la variable que indica el tiempo que la masa de aire pasa por encima de 2 Km en el sector 2.

Se han establecido cuatro variables de salida en cada observatorio, que corresponden a las cuatro situaciones posibles en los mismos: limpia, en presencia de polvo mineral, aerosol antropogénico y aerosol marítimo. Cada una de estas variables de salida está formada a su vez por cinco funciones de pertenencia, al igual que las variables de entrada, que nos indican el grado de pertenencia de la masa de aire a un determinado sector para cada día juliano.

Las reglas definen las relaciones entre las funciones de pertenencia de las variables de entrada y de salidas que conforman el sistema. En este sistema se les ha dado a todas las reglas peso unidad, es decir, la misma importancia. Éstas se basan en relaciones lógicas entre el tiempo de permanencia de la masa de aire en los distintos sectores y por ello, su grado de pertenencia a un determinado sector. Las reglas propuestas en este trabajo son las siguientes:

- 1. Si (Baja mar es todo) entonces (MAL es todo)
- 2. Si (Baja mar es mucho) entonces (MAL es todo)
- 3. Si (Baja mar es medio) entonces (MAL es mucho)
- 4. Si (Baja mar es algo) entonces (MAL es algo)

5. Si (Baja mar es poco) entonces (MAL es poco) 6. Si (Alta mar es todo) entonces (MAM es todo) 7. Si (Alta mar es mucho) entonces (MAM es todo) 8. Si (Alta mar es medio) entonces (MAM es mucho) 9. Si (Alta mar es algo) entonces (MAM es algo) 10. Si (Alta mar es poco) entonces (MAM es poco) 11. Si (Baja S1 es todo) entonces (E es todo) 12. Si (Baja S1 es mucho) entonces (E es todo) 13. Si (Baja S1 es medio) entonces (E es mucho) 14. Si (Baja S1 es algo) entonces (E es algo) 15. Si (Baja S1 es poco) entonces (E es poco) 16. Si (Alta S2 es algo) y (Baja S2 es algo) entonces (A es medio) 17. Si (Alta S2 es poco) y (Baja S2 es poco) entonces (A es poco) 18. Si (Alta S2 es algo) y (Baja S2 es poco) entonces (A es algo) 19. Si (Alta S2 es poco) y (Baja S2 es algo) entonces (A es algo) 20. Si (Alta S2 es poco) y (Baja S2 es medio) entonces (A es medio) 21. Si (Alta S2 es medio) y (Baja S2 es poco) entonces (A es medio) 22. Si (Alta S2 es poco) y (Baja S2 es mucho) entonces (A es mucho) 23. Si (Alta S2 es mucho) y (Baja S2 es poco) entonces (A es mucho) 24. Si (Alta S2 es algo) y (Baja S2 es medio) entonces (A es mucho) 25. Si (Alta S2 es medio) y (Baja S2 es algo) entonces (A es mucho) 26. Si (Alta S2 es algo) y (Baja S2 es mucho) entonces (A es todo) 27. Si (Alta S2 es mucho) y (Baja S2 es algo) entonces (A es todo) 28. Si (Alta S2 es medio) y (Baja S2 es todo) entonces (A es todo) 29. Si (Alta S2 es mucho) y (Baja S2 es mucho) entonces (A es todo) 30. Si (Alta S2 es poco) y (Baja S2 es todo) entonces (A es todo) 31. Si (Alta S2 es todo) y (Baja S2 es poco) entonces (A es todo) 32. Si (Alta S2 es algo) y (Baja S2 es todo) entonces (A es todo) 33. Si (Alta S2 es todo) y (Baja S2 es algo) entonces (A es todo) 34. Si (Alta S2 es medio) y (Baja S2 es todo) entonces (A es todo) 35. Si (Alta S2 es todo) y (Baja S2 es medio) entonces (A es todo) 36. Si (Alta S2 es mucho) y (Baja S2 es todo) entonces (A es todo) 37. Si (Alta S2 es todo) y (Baja S2 es mucho) entonces (A es todo) 38. Si (Alta S2 es todo) y (Baja S2 es todo) entonces (A es todo)

39. Si (Alta S2 es medio) y (Baja S2 es mucho) entonces (A es todo)40. Si (Alta S2 es mucho) y (Baja S2 es medio) entonces (A es todo)

El sistema difuso definido anteriormente actúa como un clasificador que proporciona información, en función del tiempo de permanencia de la masa de aire en un determinado sector y a una determinada altura, del recorrido que ésta realiza. Con la ventaja de proporcionar un grado de pertenencia a cada sector en el caso de masas de aire con mezcla de aerosoles.

3.4. ANÁLISIS DE LA CLASIFICACIÓN

A continuación se presentan los resultados de la clasificación de retrotrayectorias realizadas con las metodologías descritas anteriormente en el periodo 1948-2004. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos con la metodología de conglomerados y luego los correspondientes a lógica difusa. Dentro de cada uno de estos apartados primero se analizaran los resultados para el observatorio situado en la troposfera libre. IZO, y en segundo lugar, los del situado a nivel del mar. SCO.

3.4.1. Clasificación por análisis de conglomerados

Con la técnica de análisis de conglomerados se obtienen cuatro conglomerados en ambos observatorios. Éstos se han etiquetado de acuerdo al tiempo de permanencia promedio que una masa de aire pasa en los diferentes sectores. Así, para el observatorio de IZO se tienen los siguientes conglomerados:

- AfD (*African Dust*): trayectorias con origen y tiempo de permanencia promedio sobre el continente Africano de un 70%.

- MaA (*Maritime Aerosols*): trayectorias con origen en el Océano Atlántico y tiempo de permanencia promedio por debajo de los 2 Km de altitud del 60%.
- EAM (*European African Maritime*): trayectorias que cruzan al menos dos sectores geográficos diferentes y en promedio pasan el 47% en Europa, el 16% sobre África y el 37% sobre el Océano Atlántico.
- OMT (*Oceanic Middle Troposphere*): trayectorias con origen y tiempo de permanencia promedio del 93% en el Océano Atlántico, por encima de los 2 Km de altitud el 86% del mismo.

Nótese, que los dos primeros conglomerados son representativos de un único tipo de aerosol: polvo mineral y aerosol marítimo, respectivamente. Mientras que el tercer conglomerado engloba diferentes tipos de aerosoles, los dos citados anteriormente y aerosol antropogénico de origen europeo. Finalmente, en el último conglomerado lo consideramos representativo de condiciones de fondo.



Figura 3.3. Frecuencia de ocurrencia, F.O. (%), de los conglomerados obtenidos para las trayectorias que llegan al observatorio IZO a las 12 UTC.

El conglomerado que caracteriza el observatorio de IZO es el OMT, con una frecuencia promedio a todo el periodo de $44.0 \pm 4.9\%$, el segundo conglomerado más importante es el que está determinado por aerosol marítimo con un $21.3 \pm 3.4\%$, finalmente los conglomerados AfD y EAM tienen una frecuencia anual promedio similar: $16.9 \pm 5.1\%$ y el $17.4 \pm 3.6\%$ respectivamente. En la figura

3.3 se muestran las frecuencias de ocurrencia a lo largo del periodo de estudio, 1948-2004.

Para estudiar el ciclo anual de estos conglomerados se calcula el promedio de la frecuencia de ocurrencia mensual de éstos a todo el periodo 1948-2004. En la (figura 3.4) se observa un incremento de masas de aire OMT en los meses de abril a junio superiores al 50%. A partir de este mes aumenta las contribuciones africana y europea-africana durante los meses de julio a septiembre para volver a disminuir en los últimos meses de año, en los que además se observa un aumento del aerosol marítimo. Así las AfD pasan de un 5.0% en junio a un 25.0% a agosto, mientras que las EAM van desde un 13.9% en febrero a un 22.4% en julio.



Figura 3.4. Frecuencia de ocurrencia promedio mensual, F.O. (%), de los diferentes conglomerados durante el periodo 1948-2004.

Del análisis anterior se observa un claro comportamiento estacional de las masas de aire en este observatorio de medida. Este comportamiento está directamente relacionado con los distintos patrones meteorológicos que gobiernan la dinámica atmosférica en esta región tal y como se describió en el apartado 3.1. Atendiendo a esta diferencia se realiza una división estacional, que será utilizada a lo largo de todo este trabajo: de abril a septiembre la consideraremos estación cálida y el resto, de octubre a marzo, estación fría (Carlson y Prospero, 1972;

Chiapello et al., 1995; Chiapello et al., 2002). En la figura 3.5 se muestran los porcentajes de ocurrencia de estas masas de aire en ambas estaciones para los 56 años que abarca el periodo de estudio. Se observa como los conglomerados AfD y EAM tienen porcentajes similares en ambas estaciones con una variación estacional del 2.0%. Por otra parte los conglomerados MaA y OMT tiene una variación estacional mayor, 7.5% aproximadamente.



Figura 3.5. Frecuencia de ocurrencia promedio (%) de los diferentes conglomerados por estaciones para el observatorio IZO durante el periodo 1948-2004.

Estos resultados son consistentes con los realizados anteriormente sobre este observatorio. Tanto Sancho et al. (1992); Cuevas (1995) y Torres et al. (2002), muestran claramente que IZO está caracterizada por masas de aire del Atlántico Norte altas la mayor parte del año con máximos en primavera y principio de verano. Mientras que en los meses de verano se observa un incremento de masas de aire con origen en el continente africano transportando polvo mineral hacia la estación (Prospero y Carlson, 1972).

Los conglomerados que agrupan las diferentes masas de aire que llegan al observatorio situado a nivel del mar, SCO, son los siguientes:

- AfD (*African Dust*): trayectorias con origen y promedio de permanencia sobre el continente Africano del 73%.
- EAM (*European African Maritime*): trayectorias que cruzan al menos dos sectores geográficos diferentes y en promedio pasan el 64% en Europa, el 7% sobre África y el 28% sobre el Océano.
- MAL (*Low Maritime Aerosols*): trayectorias con origen y con tiempo de permanencia promedio sobre el Océano Atlántico del 82%, por debajo de los 2 Km de altitud el 76% del mismo.
- MAM (*Middle Maritime Aerosols*): trayectorias con origen y con tiempo de permanencia promedio sobre el Océano Atlántico del 79%, por encima de los 2 Km de altitud el 50% del mismo.



Figura 3.6. Frecuencias de ocurrencia promedio, F.O. (%), de los conglomerados obtenidos para las trayectorias que llegan al observatorio SCO, a las 12 UTC.

Como se observa en la figura 3.6 las trayectorias representativas de este observatorio son las marítimas bajas, MAL, con una frecuencia de ocurrencia promedio en el periodo de estudio de 46.9 \pm 4.5%. Por otra parte, los conglomerados MAM y EAM tienen porcentajes similares: 23.2 \pm 3.1% y 21.8 \pm 3.8% respectivamente; finalmente la contribución menos importante en este observatorio es la africana pura con sólo un 8.0 \pm 2.9 %.

El ciclo anual de estos conglomerados, figura 3.7, muestra un claro aumento de las trayectorias marítimas bajas durante los meses de junio y julio, pasando de una frecuencia de ocurrencia promedio de 30.0% en enero a un 68.6% en junio. Además, hay que resaltar que no se tiene aporte de polvo mineral directo desde el continente africano durante los meses de junio y julio. Este aporte se presenta en

masas de aire EAM si bien su frecuencia de ocurrencia disminuye respecto a los meses de invierno alcanzando su valor mínimo en junio, 14.2%. Los valores máximos de los conglomerados AfD y EAM se alcanzan en enero, 22.9 %, y octubre, 31.1%, respectivamente. Finalmente, las trayectorias marítimas medias, MAM, al igual que las EAM tienen su mínimo en junio, 17.2%, alcanzándose su máximo en abril, 27.2%.



Figura 3.7. Frecuencia de ocurrencia promedio mensual de los diferentes conglomerados durante el periodo 1948-2004 en el observatorio SCO.

Teniendo en cuenta la diferenciación estacional definida anteriormente, se observa como los conglomerados EAM y MAM tienen una leve dependencia estacional, tan sólo un 5.0% de variación de la estación cálida a la fría (figura 3.8). Al contrario, los conglomerados AfD y MAL muestran una clara dependencia estacional con una variación del 15.0% para los primeros y un 25.0% para los segundos.



Figura 3.8. Frecuencia de ocurrencia promedio (%) de los diferentes conglomerados por estaciones para el observatorio SCO durante el periodo 1948-2004.

De este análisis se deduce que las masas de aire del sector Atlántico son las que caracterizan ambos observatorios con la diferencia en altura entre ambas, esto es, masas se aire con origen y desarrollo en este sector sobre los 2 Km, OMT, en el caso de IZO, y por debajo de 2 Km, MAL, para SCO. Así en IZO representan el 44.0% del total y SCO un 47.0% de los casos. Ambas masas de aire muestran además una clara variación estacional aumentando en un 7.5% y en un 25.0% en la estación cálida respecto de la fría para los observatorios de IZO y SCO respectivamente. Sus máximos se obtienen en junio con valores de un 55.0% y un 69.0% respectivamente, mientras sus mínimos 40.0% se alcanzan en abril en el caso de las OMT en IZO y 30.0% en enero en el caso de las MAL en SCO. El segundo grupo de masas de aire más importante en ambas estaciones corresponden nuevamente a masas de aire que se desarrollan sobre el océano Atlántico, pero con la diferencia que para IZO lo conforman las MaA, con un 21.3% y para SCO las MAM con un 23.2%. El tercer grupo en ambas estaciones son las masas de aire que atraviesan diferentes sectores. EAM, con un porcentaje promedio anual de 17.4% en IZO y de un 21.8% en SCO. Por último, el conglomerado que agrupa las masas de aire que transportan polvo mineral directamente desde el continente africano prestan frecuencias de ocurrencia promedio muy diferentes en los dos observatorios: 16.9% en IZO y 8.0% en SCO. Estos resultados junto con la diferencia estacional de los mismos evidencian un desacople en el transporte entre ambos observatorios (Díaz et al., 2005). Así, se obtienen máximos en agosto para IZO mientras que estos se alcanzan en los meses de diciembre y enero en SCO. Este resultado es consistente con el estudio realizado por Torres et al. (2002), en el que se muestra que durante los meses de verano la inversión del Alisio es más fuerte, favoreciendo situaciones con transporte de masas de aire marítimas en superficie y transporte de polvo mineral en capas altas.

3.3.2. Clasificación con lógica difusa

Mediante lógica difusa se proporciona el grado de pertenencia de una masa de aire a un determinado sector, a partir del tiempo de permanencia de ésta en una determinada región y altitud en la misma. La ventaja obtenida frente al método determinista, análisis de conglomerados, es la posibilidad de determinar el grado de pertenencia a los diferentes sectores, principalmente en aquellos casos en los que la masa de aire atraviese varios sectores geográficos. Así, para el observatorio IZO las funciones de pertenencia indican la presencia de aerosol europeo, E, aerosol marítimo, M, polvo mineral, A, y aquellas masas de aire representativas de condiciones de fondo, OMT (masas de aire que se desarrollan sobre el mar por encima de 2 Km el 80% del tiempo). Esta nomenclatura permitirá además, comparar estos resultados con los obtenidos mediante el método determinista. La figura 3.9 muestra los promedios anuales de las funciones de pertenencia anteriormente descritas para las masas de aire que llegan a IZO desde 1948 a 2004.

Se observa, al igual que ocurría con la clasificación determinista, que las funciones de pertenencia más altas corresponden a OMT y M cuyos valores promedios anuales son $61.4 \pm 4.5\%$ y $22.0 \pm 3.0\%$, respectivamente. La función de pertenencia de las masas de aire africanas es de un $18.9 \pm 3.9\%$, mientras que el promedio anual de pertenencia al sector europeo es tan sólo de un $7.4 \pm 1.7\%$. Nótese, la correlación negativa entre funciones de pertenencia del sector 2, continente africano, y las OMT.



Figura 3.9. Promedio anual de las funciones de pertenencia obtenidas para las trayectorias que llegan al observatorio IZO a las 12 UTC, desde 1948 a 2004.

El promedio mensual de estas funciones de pertenencia se representa en la figura 3.10.



Figura 3.10. Promedio mensual de las diferentes funciones de pertenencia a todo el periodo 1948-2004 en el observatorio de IZO.

Los ciclos anuales de las distintas funciones de pertenencia varían notablemente entre sí. Así, las funciones de pertenencia a masas de aire africanas y

europeas presentan sus máximos, $26.9 \pm 0.7\%$ y $11.2 \pm 0.5\%$, durante la estación cálida, en agosto las primeras y en julio las últimas; y sus mínimos, $8.9 \pm 0.4\%$ para las africanas y $5.3 \pm 0.3\%$ para europeas en junio y enero respectivamente. Al contrario, la función de pertenencia a masas de aire marítimas, M, es mínima en agosto y máxima en marzo con valores $13.3 \pm 0.6\%$ y $27.1 \pm 0.8\%$ respectivamente. Finalmente, la correspondiente a las OMT se muestra prácticamente constante durante todo el año, siendo máxima de abril a junio y mínima durante diciembre y enero.

En la figura 3.11 se muestran las funciones de pertenencia de las diferentes masas de aire que llegan al observatorio SCO. Como en el caso anterior se mantiene la nomenclatura de los sectores, con la diferencia que en este caso no se tienen condiciones de fondo sino una representación de trayectorias marítimas medias.



Figura 3.11. Promedio mensual de las diferentes funciones de pertenencia a todo el periodo 1948-2004 en el observatorio de SCO.

Los promedios anuales de las funciones de pertenencia obtenidas para este observatorio son: 59.1 ± 4.0 % para marítimas bajas, MAL, 2.8 ± 0.8 % para las europeas, 21.5 ± 2.6 % las marítimas medias, MAM, y finalmente las africanas, A 33.1 ± 3.3 %. Estos promedios anuales se repiten mensualmente como se observa en la figura 3.12. Sin embargo, hay que resaltar, al igual que ocurría en el observatorio

situada en la troposfera libre, la clara estacionalidad de éstas. Así, la probabilidad de tener masas de aire marítimas bajas aumenta durante la estación cálida con máximo en julio, 77.6 \pm 0.7%. Por otra parte las funciones de pertenencia africanas alcanzan sus valores máximos en los meses de invierno. 40.8 \pm 0.8% en enero, mientras que las marítimas medias lo hacen en abril, 26.0 \pm 0.8%, y las europeas son aproximadamente constantes durante todo el año, 2.5 \pm 1.0%.



Figura 3.12. Promedio mensual de las diferentes funciones de pertenencia a todo el periodo 1948-2004 en el observatorio de SCO.

Los resultados obtenidos al aplicar la lógica difusa son consistentes con los obtenidos mediante el análisis de conglomerados. Así, en ambos observatorios las funciones de pertenencia elevadas corresponden a: condiciones de fondo, OMT, en IZO (61.0%), y marítimas bajas, MAL, en SCO (59.1%); ambas máximas en julio y mínimas en diciembre y enero. Igualmente se reproducen los resultados y estacionalidad de los mismos para las masas de aire: MAM en SCO (21.5%), MaA (20.5%) y africanas (16.0%) en IZO. La única diferencia entre ambas metodologías se presenta en el caso de masas de aire africanas en observatorio SCO, en el que la función de pertenencia a este sector es del 33.0% frente a una frecuencia de ocurrencia promedio de un 8.0% del conglomerado AfD. Estas diferencias se pueden explicar a partir de los resultados del conglomerado EAM, formado por masas de aire que atraviesan distintos sectores entre ellos el africano, como se verá

más adelante. Es de destacar la escasa aportación directa del continente europeo a ambas estaciones con funciones de pertenencia promedio de 5.7% en IZO y 2.8% en SCO, lo que explica que con la metodología anterior no aparezca un conglomerado que represente este sector geográfico.

La principal ventaja que ofrece la lógica difusa en la caracterización de masas de aire es poder evaluar la contribución de los diferentes tipos de aerosoles que transportan, sobre todo en masas de aire que atraviesan más de un sector geográfico, dado que como se ha probado anteriormente, ambas metodologías coinciden para masas de aire con un único tipo de aerosol. Estas masas de aire, EAM, representan el 17.5% del total en IZO y el 21.8% en SCO.



Figura 3.13. Función de pertenencia promedio para el conglomerado EAM en IZO para las estaciones cálida (a) y fría (b).



Figura 3.14. Función de pertenencia promedio para el conglomerado EAM en SCO para las estaciones cálida (a) y fría (b).

En las figuras 3.13 y 3.14 se representan las funciones de pertenencia promedio dentro del conglomerado EAM en IZO y SCO respectivamente, durante las estaciones cálida (a) y fría (b).

El conglomerado EAM para IZO presenta un aporte similar de los tres tipos de aerosoles: marítimo, polvo mineral y antropogénico. Siendo ésta última la que mayor variación presenta de la estación fría, 24%, a la cálida, 35%. Por el contrario, en el observatorio SCO, la contribución más importante de este conglomerado es la africana, un 59% en la estación cálida y un 66% en la fría, con una aportación insignificante del continente europeo, 2%. Por tanto, hay que tener en cuenta que la el aporte de polvo mineral en masas de aire EAM en el observatorio SCO, que explica la baja frecuencia de ocurrencia del conglomerado AfD.

3.5. CONCENTRACIÓN DE LAS ESPECIES DE AEROSOLES: NITRATOS, SULFATOS, AMONIOS Y POLVO MINERAL EN IZAÑA

En los apartados anteriores se ha llevado a cabo una clasificación de las masas de aire que llegan a los observatorios de medida en función del tipo de aerosoles que transportan. Con objeto de estudiar la diferente composición química de las mismas, se presenta a continuación la correlación entre las masas de aire que caracterizan el observatorio de IZO con los niveles de polvo mineral, NO₃⁻, NH₄⁺, y nss-SO₄²⁻ medidos en este observatorio desde 1995 a 1998 (Díaz et al., 2005). Estas medidas se llevaron a cabo durante el experimento AEROCE (*Aerosol Oceanic Chemistry Experiment, http://www.igac.noaa.gov/newsletter/igac24//aeroce.html*) desarrollado por el grupo del profesor Joseph M. Prospero de la Universidad de Miami en el Observatorio Atmosférico de Izaña.

3.5.1. Instrumentación

Las partículas gruesas se recogieron con captadores de alto volumen (45 m^3/h) sobre filtros Whatman-41. La eficiencia de estos filtros es esencialmente del 100% en el caso de sulfato no salino (Pszenny et al., 1993) y polvo mineral (Savoie, 1984). Después de pesar los filtros, una parte de éstos es sumergida en con agua ionizada para el análisis de especies solubles. La concentración de polvo mineral se determina incinerando parte del filtro a 500°C durante varias horas y pesando luego el residuo. La concentración de sulfato de origen no marino y de nitrato se determinan a partir de cromatografía iónica mientras el contenido de amonio se obtiene aplicando colorimetría FIA (Fluor Injection Analysis). Las muestras se recogieron durante la noche desde las 8:00 PM hasta las 8:00 AM, dado que en estas condiciones se establece un viento catabático quedando las muestras aisladas de la posible contaminación local, siendo representativas por tanto de la composición de la troposfera libre. Esto se comprueba a partir de las medias realizadas cada 10 minutos de gases traza como el CO₂, O₃ troposférico, CO y también a partir de los valores de la presión de vapor. Debido al horario de muestreo se hace necesario el cálculo de retrotrayectorias isentrópicas a las 00 horas UTC para el observatorio de IZO.

En la figura 3.15 se muestran las concentraciones de estos cuatro componentes atmosféricos: polvo mineral, NO_3^- , NH_4^+ , y nss- SO_4^{2-} en el periodo 1995-1998. Nótese como en 1998 las concentraciones de todos los componentes han aumentado con respecto a los años anteriores, especialmente respecto a 1997 en el que éstas alcanzan sus valores mínimos. Los valores promedios anuales de polvo mineral para 1997 y 1998 son de 13.56 µg/m³ y 58.07 µg/m³ respectivamente, inferiores a los medidos por Gelado-Caballero et al. (2003) en una estación situada a 1982 m de altitud en la isla de Gran Canaria.



Figura 3.15. Concentraciones diarias de polvo mineral, NO_3^- , NH_4^+ y nss- SO_4^{2-} *durante el periodo 1995 a 1998.*

3.5.2. Caracterización química del aerosol en IZO

Para caracterizar las diferentes masas de aire que llegan a el observatorio IZO en función de los aerosoles medidos se han estudiado su distribución dentro de cada uno de los conglomerados descritos en el apartado 3.3. En la figura 3.16 (a) y (b) se representan los diagramas de cajas de estas distribuciones en los cuatro conglomerados. En ellas se observa como en el conglomerado AfD se obtienen las mayores concentraciones de polvo mineral y sulfatos no marinos con máximos de 86.50 y 1.98 μ g/m³, respectivamente. Los nitratos y amonios también tienen valores máximos en el conglomerado AfD y además con valores similares en el conglomerado EAM, estos valores máximos corresponden a 1.0 y 0.4 μ g/m³

respectivamente. Los valores mínimos de los cuatro componentes son 0.5, 0.6, 0.2 y 12.7 μ g/m³ para nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ y polvo mineral respectivamente, asociados al conglomerado OMT. Si bien en el conglomerado MaA se registran valores similares.



Figura 3.16. Diagramas de cajas de la concentración de los aerosoles: polvo mineral (a), nitratos, sulfatos y amonios (b) medidos en Izaña en el periodo 1995-1998 para cada uno de los cuatro conglomerados.

En la figura 3.16 cada caja representa el 50% de los datos, siendo la línea del medio la mediana y sus extremos el 1^{er} y 3^{er} cuartil de la distribución. Los extremos de los segmentos que salen de la caja son los valores que delimitan el 95% de los datos y finalmente los asteriscos representan los valores que caen fuera de este rango (*outliers* o valores extremos).

En la tabla 3.2 se presentan los valores medios y desviación estándar de estos componentes atmosféricos en cada conglomerado para las estaciones cálida (abril a septiembre) y fría (octubre a marzo). Estos resultados muestran que en el conglomerado OMT se incluyen dos tipos de masas de aire: una representativa de las condiciones de fondo y la otra al menos con aporte de partículas de polvo mineral (*outliers* en la figura 3.16). En ambas situaciones las masas de aire se desarrollan sobre el océano Atlántico a niveles de altitud superiores a los 2 Km. La

diferencia entre éstas se presenta cuando atraviesan una región con presencia de polvo mineral. Estas situaciones tienen lugar generalmente en la estación cálida y después de una intrusión de polvo mineral previa sobre la región de estudio.

	1995-1998								
$\mu g/m^3$		Estación fría				Estación cálida			
	OMT	AfD	EAM	MaA	OMT	AfD	EAM	MaA	
Polvo mineral	15 ± 37	122 ± 239	49 ± 57	18 ± 51	11 ± 22	$\begin{array}{c} 70 \\ \pm 130 \end{array}$	35 ± 54	32 ± 70	
NO ₃	0.70 ± 0.44	1.24 ± 0.50	1.11 ± 0.77	0.62 ± 0.43	0.50 ± 0.48	0.96 ± 0.54	0.95 ± 0.93	0.58 ± 0.83	
NH_4^+	0.20 ± 0.27	0.43 ± 0.32	0.43 ± 0.53	0.20 ± 0.30	0.16 ± 0.20	0.29 ± 0.22	0.35 ± 0.47	0.20 ± 0.33	
nss- SO_4^{2-}	0.67 ± 0.70	2.67 ± 3.42	1.50 ± 1.30	0.66 ± 0.73	0.47 ± 0.67	1.59 ± 1.73	1.38 ± 1.54	0.77 ± 1.37	

Tabla 3.2. Media y desviación estándar de las concentraciones de los cuatro componentes atmosféricos para todo el periodo.

Esta presencia de polvo mineral en los conglomerados OMT y MaA produce valores extremos elevados como se observa en la figura 3.16(a). Éstos presentan además estacionalidad, siendo mayores en la estación cálida que en la fría en el caso de las OMT y al contrario para las MaA, debido a la mayor probabilidad en la ocurrencia del transporte de polvo mineral en capa bajas en esta estación como consecuencia de las condiciones de sinópticas descritas en el apartado 3.1. Esta situación ha sido corroborada por otros autores como Torres et al. (2001), Viana et al. (2002) o Díaz et al. (2002).

Estos valores de concentración promedios son consistentes con los encontrados por McGovern et al. (1999) a partir de las medidas realizadas durante el experimento ACE-2 (*North Atlantic Regional Aerosol Characterization Experiment*) llevado a cabo en Tenerife en 1997. Este experimento estuvo destinado a medir diversos componentes atmosféricos como los que se presentan en este estudio además de otros como hollín, sal marina, etc. Las concentraciones promedio de nss- SO_4^{2-} fueron de $2.3 \pm 2.0 \ \mu\text{g/m}^3$ y $3.8 \pm 1.5 \ \mu\text{g/m}^3$, en los meses de julio de 1994 y 1995, durante días con transporte desde Europa y África; y valores de $0.6 \pm 0.3 \ \mu\text{g/m}^3$ para masas de aire atlánticas. Los valores promedios mensuales de este componente obtenidos en este estudio para condiciones atlánticas, conglomerado OMT, son: 0.82 ± 0.75 , 0.57 ± 0.45 , 0.42 ± 0.43 y $0.92 \pm 1.00 \ \mu\text{g/m}^3$ para los meses de julio de 1995, 1996, 1997 y 1998 respectivamente. Durante condiciones de transporte desde Europa y/o África, conglomerado EAM, el promedio mensual para julio: 2.3 ± 1.6 , 1.4 ± 1.6 , 0.52 ± 0.55 y $2.3 \pm 1.7 \ \mu\text{g/m}^3$; y finalmente durante transporte directo desde el continente africano: 2.89 ± 0.32 en julio de 1995 y $2.05 \pm 0.78 \ \mu\text{g/m}^3$ en julio de 1998.

Para determinar si las distribuciones de las concentraciones de estos aerosoles son similares en los cuatro conglomerados obtenidos es necesario en primer lugar determinar si estas tienen una distribución normal y varianza homogénea. Para lo primero se han realizado las pruebas de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilks, y para lo segundo la prueba de Levene. En la tabla 3.3 se presentan la significación estadística las dos primeras pruebas para cada componente por conglomerado y año. Así, cuando este parámetro toma valores inferiores a 0.05 se rechaza la hipótesis nula que establece una distribución normal de los datos con un 95% de confidencia.

Los resultados de la prueba de Kolmogorov-Smirnov muestran que el $NO_3^$ tiene una distribución normal en los conglomerados AfD durante todo el periodo y en el conglomerado EAM en los años 1996 y 1997. Por otra parte, el nss- SO_4^{2-} presenta una distribución normal solamente en el conglomerado EAM en 1995, 1996 y 1998. El amonio presenta distribución normal en el conglomerado AfD en 1995 y en el EAM en los años 1996 y 1997. Por último, el polvo mineral no presenta distribución normal en ninguno de los conglomerados. Mientras que los resultados de la prueba de Shapiro-Wilk muestra solamente distribución normal en el caso de los nitratos en los conglomerados: AfD, en 1995 y 1998, y EAM durante 1996 y 1997.

			Kolmogorov-	-Smirnov	
		AfD	EAM	OMT	MaA
	1995	6.90E-08	1.73E-05	1.78E-49	6.21E-18
Polvo	1996	9.30E-19	1.09E-02	1.55E-38	4.56E-14
mineral	1997	2.00E-03	6.82E-03	7.58E-34	6.96E-12
	1998	1.85E-14	1.08E-03	6.44E-40	2.33E-12
	1995	2.00E-01	1.88E-03	1.77E-08	5.80E-06
NO_3^-	1996	2.00E-01	1.47E-01	2.34E-05	7.51E-02
5	1997	9.00E-02	2.00E-01	9.04E-06	1.26E-07
	1998	2.00E-01	3.64E-03	1.31E-07	1.23E-04
	1995	1.85E-12	2.00E-01	6.83E-20	4.77E-07
SO^{2-}	1996	1.00E-04	8.01E-02	4.13E-22	1.37E-06
$nss-SO_4$	1997	8.00E-04	4.00E-02	1.29E-20	2.13E-04
	1998	8.83E-07	4.87E-02	1.38E-19	6.25E-09
	1995	1.88E-01	2.04E-05	5.47E-14	1.51E-05
NH_4^+	1996	2.00E-03	8.10E-02	9.14E-11	2.55E-02
т	1997	2.51E-01	1.64E-01	9.15E-25	8.02E-10
	1998	9.24E-07	3.81E-04	4.08E-28	5.84E-09
			Shapiro-	Wilk	
		AfD	AfD	AfD	AfD
	1995	1.41E-08	1.41E-08	1.41E-08	6.21E-18
Polyo mineral	1996	3.35E-14	3.35E-14	3.35E-14	4.56E-14
1 01v0 millerai	1997	3.72E-05	3.72E-05	3.72E-05	6.96E-12
	1998	9 40E 12	0.405.10	0 405 10	0 00E 10
		8.40E-13	8.40E-13	8.40E-13	2.33E-12
	1995	2.03E-01	8.40E-13 2.03E-01	8.40E-13 2.03E-01	2.33E-12 5.80E-06
NO_3^-	1995 1996	2.03E-01 1.78E-02	2.03E-01 1.78E-02	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02
NO ₃	1995 1996 1997	2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02	2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07
NO ₃	1995 1996 1997 1998	2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01	2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04
NO ₃	1995 1996 1997 1998 1995	2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07
NO ₃	1995 1996 1997 1998 1995 1995	2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07 1.37E-06
NO ₃ ⁻	1995 1996 1997 1998 1995 1996 1997	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07 1.37E-06 2.13E-04
NO ₃ ⁻ nss-SO ₄ ²⁻	1995 1996 1997 1998 1995 1996 1997 1998	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07 1.37E-06 2.13E-04 6.25E-09
NO ₃ ⁻ nss-SO ₄ ²⁻	1995 1996 1997 1998 1995 1996 1997 1998 1995	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07 1.37E-06 2.13E-04 6.25E-09 1.51E-05
NO_{3}^{-} nss-SO ₄ ²⁻ NH ₄ ⁺	1995 1996 1997 1998 1995 1996 1997 1998 1995 1996	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04 4.42E-03	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04 4.42E-03	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04 4.42E-03	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07 1.37E-06 2.13E-04 6.25E-09 1.51E-05 2.55E-02
NO ₃ ⁻ nss-SO ₄ ²⁻ NH ₄ ⁺	1995 1996 1997 1998 1995 1996 1997 1998 1995 1996 1997	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04 4.42E-03 1.16E-05	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04 4.42E-03 1.16E-05	8.40E-13 2.03E-01 1.78E-02 1.45E-02 2.28E-01 9.04E-12 6.97E-08 4.38E-06 1.17E-09 3.76E-04 4.42E-03 1.16E-05	2.33E-12 5.80E-06 7.51E-02 1.26E-07 1.23E-04 4.77E-07 1.37E-06 2.13E-04 6.25E-09 1.51E-05 2.55E-02 8.02E-10

Tabla 3.3. Significación estadística de las pruebas de normalidad de las distribuciones de aerosoles en cada conglomerado y año. En negrita se han resaltado los casos en los que se cumple la hipótesis.

En la tabla 3.4 se muestra la significancia de la prueba de Levene. Como en el caso anterior cuando la significación estadística es inferior a 0.05 se rechaza la hipótesis nula de homogeneidad de la varianza. Los resultados muestran que no es posible asumir homogeneidad entre grupos.

	AfD	EAM	OMT	MaA
Polvo mineral	3.03E-03	1.66E-05	2.16E-02	9.21E-12
NO ₃	3.01E-03	9.61E-04	2.05E-05	7.69E-04
nss- SO_4^{2-}	5.98E-04	2.21E-05	1.12E-02	4.33E-10
NH ⁺ ₄	4.95E-07	1.12E-05	1.13E-05	2.75E-04

Tabla 3.4. Significación estadística de la prueba de Levene para cada componente atmosférico en cada conglomerado.

Dado que las distribuciones de concentraciones no presentan una distribución normal y no es posible asumir homogeneidad en la varianza es necesario aplicar pruebas no paramétricas para evaluar las similitudes de éstas en los conglomerados. La primera de estas pruebas es la de Kruskal-Wallis, que permite encontrar si las concentraciones en los conglomerados vienen de la misma distribución. El nivel de significación de esta prueba para cada componente y año es 0.00, por tanto al menos uno de los conglomerados difiere del resto en la distribución de concentraciones de estos elementos.

Para encontrar que conglomerado difiere y en qué componente se han aplicado las pruebas: U de Mann-Whitney y Z de Kolmogorov-Smirnov (tabla 3.5). Al igual que en los casos anteriores se señalan en negrita los casos en los que se cumple la hipótesis nula en cada prueba. La hipótesis nula de la prueba U de Mann-Whitney implica que no existen diferencias significativas entre grupos. Así, el conglomerado OMT es completamente diferente a los conglomerados AfD y EAM durante todo el periodo con un nivel de confidencia del 95%. Sin embargo, este conglomerado es similar al MaA en todos los componentes atmosféricos con la excepción de 1997, en el que solamente lo hace en la distribución de concentración de amonios. El conglomerado AfD por su parte es diferente a los conglomerados OMT y MaA durante los cuatro años con un 95% de confianza. Por otra parte éste es similar al conglomerado EAM durante todo el periodo. Finalmente, el conglomerado EAM, presenta además similitud con el MaA en 1998 en los componentes NO_3^- y NH_4^+ , éste último además presenta valores similares en 1996. Estos resultados son consistentes tal y como se observa en la tabla anterior con los que proporciona la prueba Z de Kolmogorov-Smirnov, que comprueba las diferencias en forma y localización de las funciones de distribución.

	Ζ		OMT				AfD		
U		NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	NO_3^-	Polvo	NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	NO_3^-	Polvo
	1995					0.000	0.000	0.000	0.000
OMT	1996					0.000	0.000	0.000	0.000
OWIT	1997					0.000	0.000	0.000	0.000
	1998					0.000	0.000	0.000	0.000
	1995	0.000	0.000	0.000	0.000				
٨fD	1996	0.000	0.000	0.000	0.000				
AID	1997	0.000	0.000	0.000	0.000				
	1998	0.000	0.000	0.000	0.000				
	1995	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.203	0.262	0.001
FΔM	1996	0.002	0.000	0.000	0.000	0.005	0.191	0.084	0.156
	1997	0.000	0.000	0.000	0.000	0.739	0.947	0.913	0.989
	1998	0.005	0.000	0.004	0.000	0.544	0.790	0.677	0.073
	1995	0.753	0.013	0.000	0.054	0.000	0.000	0.000	0.000
MaA	1996	0.172	0.217	0.012	0.736	0.000	0.000	0.000	0.000
wian	1997	0.173	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1998	0.724	0.544	0.661	0.132	0.000	0.000	0.002	0.000
	Ζ		EAM	1			MaA		
U		NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	NO_3^-	Polvo	NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	NO_3^-	Polvo
	1995	0.000	0.000	0.000	0.000	0.905	0.053	0.000	0.162
OMT	1996	0.004	0.000	0.000	0.000	0.065	0.655	0.070	0.768
OMT	1997	0.003	0.001	0.000	0.000	0.116	0.001	0.000	0.022
	1998	0.010	0.000	0.010	0.000	0.998	0.911	0.938	0.458
	1995	0.173	0.057	0.132	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
٨fD	1996	0.016	0.022	0.082	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000
AID	1997	0.879	0.719	0.927	0.965	0.000	0.000	0.000	0.000
	1998	0.848	0.531	0.748	0.304	0.000	0.000	0.000	0.000
	1995					0.000	0.000	0.000	0.000
TAM	1996					0.154	0.002	0.000	0.002
EAM	1997					0.001	0.000	0.000	0.000
	1998					0.064	0.024	0.064	0.006
	1995	0.000	0.000	0.000	0.000				
	1996	0.119	0.004	0.000	0.003				
MaA	1997	0.001	0.000	0.000	0.000				
	1998	0.120	0.003	0.083	0.014				

Tabla 3.5. Significación estadística de las pruebas no paramétricas: Z de Kolmogorov-Smirnov y U of Mann-Whitney. Los resultados de la matriz diagonal superior corresponde a la prueba U y la inferior a la Z.

El análisis anterior muestra similitudes entre las distribuciones de diversos componentes atmosféricos en los conglomerados AfD y EAM por un lado, y OMT y MaA por otro. Sin embargo, estos pueden presentar diferente especiación y por tanto ser los cuatro grupos diferentes. Para determinar la especiación, se ha analizado la correlación entre estos componentes en cada conglomerado. Éstas han sido calculadas entre micro equivalentes de sulfatos no marinos y nitratos con respecto al amonio; y en micro gramos cuando interviene el polvo mineral.

El análisis de regresión entre las concentraciones diarias de cada anión respecto a la concentración diaria de NH_4^+ y de cada uno de estos componentes con la correspondiente al polvo mineral se ha llevado a cabo utilizando todos los datos, esto es, sin distinguir masas de aire y también para cada una de éstas. En la tabla 3.6 se muestra la pendiente, la constante y el coeficiente de regresión de éste análisis para las estaciones cálida y fría. Y las tablas 3.7 a 3.10 muestran este análisis para cada año. En ambos casos se marca en negrita aquellas regresiones con un nivel de significación mayor que 0.05 lo que implica que la regresión realizada no tiene validez.

Sin distinguir el tipo de masas de aire y tomando el conjunto de los cuatro años, NO_3^- y NH_4^+ presentan correlación tanto en la estación cálida como en la fría, con coeficientes de correlación promedio de r² = 0.64 y de r² = 0.69 respectivamente. Por otra parte, nss- SO_4^{2-} y NH_4^+ presentan una correlación baja con algunas excepciones como se explicará a continuación. Por último, los niveles de polvo mineral correlacionan muy bien con los de nss- SO_4^{2-} , principalmente en la estación fría, presentando además una correlación muy baja con los otros dos componentes.

1005 1009	Estación fría						
1995-1998	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS		
Polvo mineral vs	0.12; 0.00	0.28; 0.00	0.25; 0.00	0.11; 0.00	0.20; 0.00		
NH_4^+	$r^2 = 0.17$	$r^2 = 0.00$	r ² =0.11	$r^2 = 0.31$	r ² =0.06		
Polvo mineral vs	0.33; 0.01	0.82; 0.00	0.73; 0.00	0.28; 0.01	0.55; 0.00		
NO_3^-	r ² =0.35	$r^2 = 0.12$	$r^2 = 0.11$	r ² =0.52	r ² =0.18		
Polvo mineral vs	0.18; 0.02	0.75; 0.01	0.78; 0.02	0.18; 0.02	0.45; 0.01		
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.60	r ² =0.73	r ² =0.32	$r^2 = 0.77$	r ² =0.67		
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.00; 0.79 r ² =0.40	0.02;1.00 r ² =0.12	0.01;1.09 r ² =0.78	0.00;1.00 r ² =0.42	0.01;1.09 r ² =0.32		
NO ₃ ⁻ vs NH ₄ ⁺	0.00; 0.52 r ² =0.54	0.01; 0.50 r ² =0.48	0.01; 0.54 r ² =0.88	0.00; 0.67 r ² =0.88	0.00; 0.58 r ² =0.69		
$(NO_3^- + nss \cdot SO_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 1.32 r ² =0.52	0.02; 1.50 r ² =0.20	0.01; 1.63 r ² =0.86	0.01; 1.66 r ² =0.59	0.01; 1.67 r ² =0.46		

1005 1009		Es	stación cálida		
1995-1998	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS
Polvo mineral vs	0.19; 0.00	0.43;-1.8E-06	0.37; 0.00	0.17; 0.00	0.26; 0.00
$\rm NH_4^+$	r ² =0.03	r ² =0.00	r ² =0.02	r ² =0.05	r ² =0.02
Polvo mineral vs	0.60; 0.01	0.14; 0.00	0.86; 0.01	0.52; 0.00	0.74; 0.00
NO ₃	$r^2 = 0.18$	r ² =0.13	r ² =0.12	$r^2 = 0.28$	r ² =0.14
Polvo mineral vs	0.46; 0.01	0.63; 0.02	0.99; 0.01	0.44; 0.11	0.74; 0.01
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.40	$r^2 = 0.60$	r ² =0.21	$r^2 = 0.54$	r ² =0.31
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.01 ; 0.67 r ² =0.46	0.04; 0.67 r²=0.03	0.01; 0.81 r ² =0.76	0.01; 0.65 r ² =0.50	0.01; 0.87 $r^2=0.23$
NO_3^- vs NH_4^+	0.01; 0.35 r ² =0.53	0.01; 0.30 r ² =0.45	0.01; 0.37 $r^2=0.76$	0.01; 0.35 r ² =0.80	0.01; 0.38 $r^2=0.64$
$(\text{NO}_3^- + \text{nss-} \text{SO}_4^{2-})$ vs NH ₄ ⁺	0.01; 1.32 r ² =0.52	0.02; 1.50 r ² =0.20	0.01; 1.63 r ² =0.86	0.01; 1.66 r ² =0.60	0.02; 1.24 r ² =0.34

Tabla 3.6. Pendiente, constante y coeficiente de correlación (r^2) por conglomerado y estación.

1005		E	stación fría		
1993	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS
Polvo mineral vs	0.15; 0.06	0.29; 0.00	0.64; 0.00	0.12; 0.01	0.23; 0.00
NH_4^+	r ² =0.24	$r^2 = 0.13$	$r^2 = 0.02$	$r^2 = 0.70$	$r^2 = 0.06$
Polvo mineral vs	0.30; 0.02	0.57; 0.01	1.35; 0.00	0.25; 0.03	0.50; 0.01
NO_3^-	$r^2 = 0.49$	$r^2 = 0.31$	$r^2 = 0.01$	$r^2 = 0.75$	r ² =0.21
Polvo mineral vs	0.27; 0.02	0.53; 0.02	1.99; 0.01	0.27; 0.03	0.49; 0.02
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.54	r ² =0.69	r ² =0.10	r ² =0.83	r ² =0.51
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.00; 0.55 $r^2=0.46$	0.00; 1.27 r ² =0.44	0.01; 1.06 r ² =0.88	0.00; 0.91 r ² =0.76	0.00; 1.14 r ² =0.66
NO_3^- vs NH_4^+	0.00; 0.45 $r^2=0.40$	0.01; 0.40 r ² =0.43	0.00; 0.58 $r^2=0.92$	-0.00; 0.76 r ² =0.83	0.00; 0.53 r ² =0.72
$(\mathrm{NO}_3^- + \mathrm{nss} \cdot \mathrm{SO}_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 1.00 r ² =0.51	0.01; 1.67 r ² =0.50	0.01; 1.64 r ² =0.93	-0.00; 1.67 r ² =0.84	0.00; 1.67 r ² =0.75

1005		Es	tación cálida		
1995	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS
Polvo mineral vs	0.26; 0.00	0.69; 0.00	0.76; 0.00	0.23; 0.01	0.37; 0.00
$\rm NH_4^+$	r ² =0.04	$r^2 = 0.03$	r ² =0.01	r ² =0.31	r ² =0.03
Polvo mineral vs	0.66; 0.01	1.23; 0.00	1.21; 0.00	0.63; 0.02	0.80; 0.01
NO_3^-	r ² =0.20	r ² =0.22	$r^2 = 0.02$	$r^2 = 0.45$	r ² =0.22
Polvo mineral vs	0.59; 0.02	0.74; 0.04	1.69; 0.42	0.48; 0.03	0.63; 0.03
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.49	$r^2 = 0.47$	r ² =0.08	r ² =0.70	r ² =0.49
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.00; 0.89 $r^2=0.30$	0.13; -1.18 r²=0.04	0.01; 0.75 r ² =0.78	0.00; 0.73 r ² =0.72	0.01; 0.85 r ² =0.12
NO_3^- vs NH_4^+	0.01; 0.40 r ² =0.50	0.02; 0.15 r ² =0.16	0.01; 0.34 r ² =0.86	0.01; 0.47 r ² =0.49	0.01; 0.36 r ² =0.67
$(NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 1.29 r ² =0.39	0.15; -1.03 r²=0.03	0.02; 1.09 r ² =0.82	0.01; 1.20 r ² =0.78	0.02; 1.22 r ² =0.19

Tabla 3.7. Pendiente, constante y coeficiente de correlación (r^2) por conglomerado y estación durante 1995.

1006	Estación fría						
1990	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS		
Polvo mineral vs	0.13; 0.00	0.33; 0.00	0.07; 0.01	0.15; 0.00	0.17; 0.00		
$\rm NH_4^+$	r ² =0.08	$r^2 = 0.01$	r ² =0.72	r ² =0.43	r ² =0.16		
Polvo mineral vs	0.31; 0.01	0.94; 0.00	0.45; 0.02	0.21; 0.01	0.43; 0.01		
NO ₃	r ² =0.32	$r^2 = 0.10$	r ² =0.69	r ² =0.68	r ² =0.37		
Polvo mineral vs	0.16: 0.03	0.49: 0.02	0.34: 0.01	0.24: 0.01	0.27: 0.02		
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.74	$r^2 = 0.70$	r ² =0.33	r ² =0.56	r ² =0.67		
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.00; 0.47 $r^2=0.25$	0.02; 0.47 r²=0.03	0.01; 0.40 r²=0.14	-0.00; 0.93 r ² =0.59	0.00; 0.91 r ² =0.26		
NO_3^- vs NH_4^+	0.00; 0.35 $r^2=0.47$	0.00; 0.70 r ² =0.61	0.01; 0.68 r²=0.5 7	-0.00; 0.74 r ² =0.59	0.00; 0.62 r ² =0.61		
$(\mathrm{NO}_3^- + \mathrm{nss} \cdot \mathrm{SO}_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 0.83 r ² =0.36	0.03; 1.17 r ² =0.14	0.01; 1.09 r ² =0.33	-0.00; 1.65 r ² =0.61	0.01; 1.52 r ² =0.40		

1000		Es	tación cálida		
1990	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS
Polvo mineral vs	0.12; 0.00	0.35; 0.00	0.09; 0.01	0.12; 0.00	0.19; 0.00
NH_4^+	r ² =0.22	r ² =0.01	r ² =0.69	r ² =0.59	r ² =0.04
Polvo mineral vs	0.52; 0.01	1.07; 0.00	0.58; 0.01	0.45; 0.00	0.69; 0.00
NO_3^-	$r^2 = 0.41$	r ² =0.22	r ² =0.61	r ² =0.69	r ² =0.15
Polvo mineral vs	0.31; 0.01	1.27; 0.00	0.33; 0.02	0.44; 0.01	0.62; 0.01
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.60	r ² =0.85	r ² =0.78	$r^2 = 0.74$	r ² =0.65
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.00; 0.91 r ² =0.50	0.03; 0.85 r²=0.04	0.00; 1.28 r ² =0.74	-0.00; 2.13 r ² =0.66	0.00; 1.38 r ² =0.36
$NO_3^- vs NH_4^+$	0.01; 0.49 r ² =0.45	0.01; 0.47 r ² =0.51	0.01; 0.45 r ² =0.64	0.00; 0.72 r ² =0.66	0.01; 0.54 r ² =0.59
$(NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 1.40 r ² =0.54	0.04; 1.31 r²=0.07	0.01; 1.72 r ² =0.77	-0.00; 2.82 r ² =0.69	0.01; 1.91 r ² =0.46

Tabla 3.8. Pendiente, constante y coeficiente de correlación (r^2) por conglomerado y estación durante 1996.

1007		E	stación fría		
1997	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS
Polvo mineral vs	0.06; 0.00	0.13; 0.00	0.10; 0.01	0.01; 0.02	0.08; 0.00
NH ₄	r =0.43	r =0.20	r =0.56	r =0.80	r =0.37
Polvo mineral vs	0.29; 0.01	0.47; 0.01	0.36; 0.01	0.11; 0.05	0.31; 0.01
NO_3^-	r ² =0.61	r ² =0.42	r ² =0.61	r ² =0.45	r ² =0.53
Polvo mineral vs	0.07; 0.03	0.19; 0.03	0.34; 0.02	0.05; 0.03	0.11; 0.03
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.76	r ² =0.69	r ² =0.62	r ² =0.47	r ² =0.75
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	-0.00; 2.05	0.01; 1.12	0.01; 1.25	0.00; 0.81	0.00; 1.51
	r ² =0.61	r ² =0.35	r ² =0.62	r ² =0.93	r ² =0.52
NO_3^- vs NH_4^+	0.00; 0.62	0.01; 0.56	0.01; 0.57	0.00; 0.71	0.00; 0.63
	r ² =0.69	r ² =0.69	r ² =0.82	r ² =0.45	r ² =0.70
$(NO_3^- + nss \cdot SO_4^{2-})$	0.00; 2.67	0.01; 1.69	0.01; 1.82	0.00; 1.51	0.01; 2.14
vs NH ⁺ ₄	r ² =0.67	r ² =0.47	r ² =0.75	r ² =0.78	r ² =0.62

1007		Es	tación cálida		
1997	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS
Polvo mineral vs	0.10; 0.00	0.01; 0.00	0.09; 0.00	0.07; 0.01	0.09; 0.00
NH ⁺ ₄	r ² =0.08	$r^2 = 0.83$	r ² =0.25	$r^2 = 0.18$	r ² =0.12
Polvo mineral vs	0.53; 0.01	0.41; 0.01	0.47; 0.01	0.41; 0.01	0.50; 0.01
NO_3^-	r ² =0.16	r ² =0.80	r ² =0.59	r ² =0.20	r ² =0.32
Polvo mineral vs	0.38; 0.01	0.14; 0.02	0.28; 0.02	0.30; 0.01	0.34; 0.02
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.15	r ² =0.83	r ² =0.46	r ² =0.23	r ² =0.37
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.01; 0.78 r ² =0.85	0.00; 1.27 r ² =0.56	0.01; 1.29 r ² =0.40	0.01; 0.79 r ² =0.61	0.01; 0.88 r ² =0.60
$NO_3^- vs NH_4^+$	0.01; 0.39 r ² =0.68	0.01; 0.60 r ² =0.64	0.01; 0.59 r ² =0.68	0.01; 0.43 r ² =0.35	0.01; 0.43 r ² =0.63
$(\text{NO}_3^- + \text{nss-} \text{SO}_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 1.17 r ² =0.83	0.01; 1.87 r ² =0.60	0.01; 1.88 r ² =0.52	0.01; 1.22 r ² =0.60	0.01; 1.31 r ² =0.67

Tabla 3.9. Pendiente, constante y coeficiente de correlación (r^2) por conglomerado y estación durante 1997.

1998	Estación fría					
	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS	
Polvo mineral vs	0.12; 0.00	0.25; 0.00	0.07; 0.00	0.03; 0.00	0.21; 0.00	
NH_4^+	r ² =0.16	r ² =0.00	$r^2 = 0.51$	$r^2 = 0.27$	r ² =0.04	
Polvo mineral vs	0.44; 0.01 r ² =0.22	0.84; 0.00 r ² =0.14	0.43; 0.01 r ² =0.59	0.33; 0.01 r ² =0.45	0.70; 0.00 r ² =0.16	
NO_3^-						
Polvo mineral vs	0.29; 0.01	0.73; 0.01	0.14; 0.03	0.17; 0.02	0.54; 0.01	
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.36	r ² =0.82	r ² =0.96	$r^2 = 0.75$	$r^2 = 0.77$	
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.00; 0.82 $r^2=0.85$	0.03; 1.01 r²=0.06	0.01; 1.91 r ² =0.43	0.03; 0.82 r ² =0.35	0.02; 0.98 r ² =0.17	
NO ₃ ⁻ vs NH ₄ ⁺	0.01; 0.70 r ² =0.81	0.01; 0.66 r ² =0.63	0.00; 0.89 r ² =0.89	0.01; 0.61 r ² =0.93	0.01; 0.65 r ² =0.82	
$(NO_3^- + nss \cdot SO_4^{2-})$ vs NH ⁺ ₄	0.01; 1.52 r ² =0.91	$0.04; 1.72 \\ r^2 = 0.13$	0.01; 2.80 r ² =0.58	0.04; 1.43 r ² =0.57	0.03; 1.64 r ² =0.32	

1998	Estación cálida					
	OMT	AfD	EAM	MaA	TODOS	
Polvo mineral vs	0.24; 0.00	0.40; 0.00	0.64; 0.00	0.11; 0.02	0.29; 0.00	
NH_4^+	$r^2 = 0.01$	$r^2 = 0.01$	$r^2 = 0.00$	$r^2 = 0.02$	r ² =0.02	
Polvo mineral vs	0.67; 0.00 r ² =0.13	1.11; 0.00 r ² =0.25	1.11; 0.00 r²=0.06	0.28; 0.10 r²=0.14	0.76; 0.00 r ² =0.18	
NO ₃						
Polvo mineral vs	0.55; 0.01	0.70; 0.01	1.40; 0.01	0.30; 0.04	0.61; 0.01	
nss- SO_4^{2-}	r ² =0.36	$r^2 = 0.86$	r ² =0.13	r ² =0.05	r ² =0.64	
nss- SO_4^{2-} vs NH_4^+	0.01; 0.52 r ² =0.53	0.03; 0.79 r²=0.11	0.02; 0.72 r ² =0.88	0.01; 0.5 r ² =0.95	0.01; 0.70 r ² =0.40	
$NO_3^- vs NH_4^+$	0.01; 0.32 r ² =0.56	0.01; 0.33 r ² =0.49	0.01; 0.40 r ² =0.69	0.01; 0.27 r ² =0.75	0.01; 0.36 r ² =0.62	
$(\text{NO}_3^- + \text{nss-} \text{SO}_4^{2-})$ $vs \text{ NH}_4^+$	0.02; 0.84 r ² =0.59	0.04; 1.12 r ² =0.18	0.03; 1.12 r ² =0.56	0.01; 0.76 r ² =0.92	0.02; 1.05 r ² =0.51	

Tabla 3.10. Pendiente, constante y coeficiente de correlación (r^2) por conglomerado y estación durante 1998.

Analizando los resultados por conglomerados se observa que la correlación entre los iones NO_3^- y NH_4^+ es muy alta en todos ellos, especialmente en los conglomerados EAM y MaA, con un coeficiente de correlación promedio de 0.65. Para ambos tipos de masas de aire la correlación es siempre mayor en la estación fría, con la excepción de 1996 donde ocurre al contrario. La correlación de estos iones en el conglomerado AfD es superior al 60% en ambas estaciones en el periodo 1996-1998. Por último en el conglomerado OMT, se encuentra que si bien la correlación entre estos elementos es pequeña en 1995 y 1996, ésta aumenta en los dos últimos años (r² ≈ 0.75 en la estación fría y 0.62 en la cálida).

Experimental y teóricamente se encuentra que la formación de nitrato amónico es termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas (Mészáros y Horvath, 1984; Seidl et al., 1996; Willison et al., 1985). Así, en la estación cálida se espera menor cantidad de nitrato amónico y la presencia de NO_3^- se atribuye principalmente, a la reacción del gas HNO_3 con especies minerales como el carbonato cálcico para formar $Ca(NO_3)_2$ y/o con sal marina formando $NaNO_3$ (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998; Querol et al., 1998). Sin embargo, en este observatorio situado en la troposfera libre, prácticamente todo el nitrato presente lo hace como nitrato amónico en ambos periodos estaciónales, debido quizá a que la variación de temperatura está en el rango 4-18°C.

Por otra parte, la correlación entre los iones nss- SO_4^{2-} y el NH_4^+ varía notablemente entre los diferentes tipos de masas de aire. Así, éstos presentan muy buena correlación en los conglomerados EAM y MaA, principalmente en las estaciones frías de 1995 y 1997, y en las cálidas de 1996 y 1998. Y en el conglomerado OMT durante los dos últimos años con correlaciones del el 85% en la estación fría de 1997 y en la cálida de 1998. Por tanto, en estas masas de aire las especies de sulfato dominantes son $(NH_4)_2SO_4$ y/o NH_4HSO_4 . Finalmente, estos componentes atmosféricos no presentan correlación alguna en el conglomerado AfD, lo que evidencia la existencia de otras especies químicas que den cuenta del exceso de sulfato en estas masas de aire. Este cambio en la especiación del sulfato se puede explicar bien por la interacción de especies gaseosas contaminantes emitidas desde Europa o África con el polvo mineral, o bien por la interacción del SO_2 de emisión local con el $CaCO_3$ transportado. En el primer caso, la oxidación del SO_2 emitido de desde Europa es incompleto y la formación de $CaSO_4 2H_2O$ (yeso) es posible debido a la interacción con el $CaCO_3$ (calcita) presente en el polvo mineral. En el segundo caso, la baja concentración de SO_2 en la troposfera libre en IZO reduce la posibilidad de esta ultima interacción; sin embargo, la importancia de esta interacción es diferente al nivel del mar donde las emisiones de SO_2 a partir de fuentes locales es mucho mas importante (Alastuey et al., 2003). Otros mecanismos posibles para la presencia de yeso en el polvo mineral africano son: la disolución del sulfato amónico en agua que condensa alrededor de las partículas de calcita con la consecuente volatilización del amonio (debido a la alta alcalinidad de los carbonatos) y la formación de sulfato cálcico; y la emisión de partículas de yeso a partir de la evaporación de sedimentos provenientes de África.

La correlación entre la suma de los aniones NO_3^- y nss- SO_4^{2-} con el catión NH_4^+ es superior al 60% en los conglomerados EAM y MaA. Mientras que en los otros dos, AfD y OMT, las correlaciones dependen del año y de la estación, no obstante la correlación mínima se encuentra en el conglomerado africano. La pendiente de esta regresión es mayor que 1.00 en los conglomerados EAM, MaA y AfD, con algunas excepciones, y durante los años 1997 y 1998 en el conglomerado OMT. Esto evidencia la presencia de otros nitratos y sulfatos diferentes al nitrato y sulfato amónicos en el observatorio de IZO.

Finalmente, el polvo mineral tiene diferente correlaciones con las otras especies químicas dependiendo del conglomerado, año y estación. Así, en el conglomerado AfD tiene una correlación alta con el nss- SO_4^{2-} en ambas estaciones para los cuatro años de estudio. Por el contrario no existe correlación con las otras dos especies NO_3^- y NH_4^+ en este conglomerado, salvo en la estación cálida de 1997 (r² \approx 0.80). En el conglomerado OMT no existe correlación entre el polvo mineral y el resto de componentes atmosféricos salvo las siguientes excepciones: en la

estación fría de 1997 entre el polvo mineral y el NO_3^- (r²=0.61) y el nss- SO_4^{2-} (r²=0.76) y, en 1996 la correlación del polvo mineral y el nss- SO_4^{2-} (r²=0.74 en la estación fría y r²=0.60 en la cálida). En el conglomerado EAM los análisis de regresión muestran una buena correlación entre el polvo mineral y el amonio en 1996, r²≈ 0.70; y con el nitrato en 1996, 1997 y en la estación fría de 1998 con un coeficiente de correlación promedio de 0.60. Además, en este conglomerado el polvo mineral y el sulfato no marino presentan correlación en las estación en las estaciones frías de 1997 y 1998, con coeficientes de correlación de r²=0.62 y r²=0.96 respectivamente; y en la estación cálida de 1996, r²=0.78. En el conglomerado MaA el polvo mineral y el amonio solo correlacionan en la estación fría de 1997 (r² = 0.80); mientras que los nitratos lo hacen durante 1996 (r² = 0.68) y en la estación fría de 1995 (r² = 0.75). Por último, en este conglomerado el sulfato no marino y el polvo mineral están correlacionados en 1995. (r² = 0.76), 1996 (r² = 0.65) y la estación fría de 1998 (r² = 0.75).

Se puede concluir por tanto que los mayores niveles del polvo mineral y nss-SO₄²⁻ están asociados a masas de aire AfD, 120 ± 180 y $2.8 \pm 3.9 \ \mu g/m^3$ respectivamente, mientras que los de NO₃⁻ y NH₄⁺ lo están a EAM, 1.3 ± 1.1 y $0.67 \pm 0.71 \ \mu g/m^3$ respectivamente. Si bien valores similares de estos componentes se obtienen en el conglomerado AfD. Los valores mínimos de los cuatro componentes atmosféricos fueron medidos en el conglomerado MaA: 4.0 ± 8.5 , 0.36 ± 0.30 , 0.08 ± 0.10 y $0.25 \pm 0.25 \ \mu g/m^3$ para polvo mineral, NO₃⁻, NH₄⁺ y nss-SO₄²⁻, respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados en el conglomerado OMT.

Por otra parte se ha encontrado que el conglomerado OMT engloba dos tipos de masas de aire: una representativa de las condiciones de fondo en la troposfera libre y otra que es modificada por arrastre de polvo mineral en su camino hacia la estación.

Las pruebas no paramétricas evidencian similitudes entre los conglomerados OMT-MaA y AfD-EAM. Siendo el conglomerado OMT diferente al AfD y EAM en los cuatro componentes atmosféricos un 95% de confidencia durante todo el periodo. Mientras que el MaA presenta diferencias con AfD en todos los componentes con un 95% de confidencia en los cuatro elementos y con el EAM en 1995 y 1997. No obstante, el análisis de regresión de estos componentes en cada conglomerado muestra que éstos se diferencian en la especiación química. Así, en los conglomerados EAM y MaA los aniones NO_3^- y nss- SO_4^{2-} correlacionan bien (60%-90%) con el catión NH⁺₄, lo que indica que las especies representativas en ambos conglomerados son el sulfato y nitrato amónico. En el conglomerado OMT, se observa un cambio de las correlaciones entre las distintas especies químicas de los dos primeros años de estudio a los dos últimos. Si bien, durante 1995 y 1996 existe una correlación muy baja (25%-49%) entre nss- SO_4^{2-}/NH_4^+ y NO_3^-/NH_4^+ , en dos siguientes, 1997 y 1998 (años ENSO), la correlación aumenta a valores entre 61% y 85%. Las pendientes de la regresión lineal de la suma de los dos aniones nss- SO_4^{2-} + NO_3^- versus NH_4^+ son también mayores en estos dos últimos años que en los dos primeros, evidenciando la presencia de otras especies que dan cuenta del exceso de estos constituyentes.

Por último en el conglomerado AfD, el nitrato se encuentra presente principalmente como nitrato amónico con una correlación muy alta desde 1996 a 1998, mientras que el sulfato no marino no correlaciona con el amonio en los años de estudio. Por otra parte, existe una correlación alta entre la concentración de polvo mineral y sulfato no marino con coeficientes de correlación en el rango de 0.70 a 0.85 durante los cuatro años. Esto implica que en este conglomerado la especiación del nss- SO_4^{2-} está asociada a las especies contaminantes gaseosas emitidas desde Europa o África con los componentes del polvo mineral. A partir de estos resultados es posible asumir que en el conglomerado AfD una fracción importante el sulfato está asociada al modo grueso donde sus propiedades radiativas son menos importantes que en el modo fino y debe tenerse en consideración al modelar el efecto radiativo del mismo.

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN RADIATIVA DE AEROSOLES DESDE SATÉLITE EN LA REGIÓN DE CANARIAS

En este Capítulo se describen los dos sensores remotos que han sido utilizados en este trabajo y que proporcionan información sobre la presencia de aerosoles en la región de estudio TOMS y MODIS. Asimismo se muestran sus respectivos productos: índice de aerosoles (IA) y espesor óptico de aerosoles (EOA). En primer lugar se ha realizado un análisis espacio-temporal de estas magnitudes en el área de estudio (27°N-30°N, 19°W-15°W) para comprobar la homogeneidad de la distribución de aerosoles en la misma. Posteriormente, con la correlación de estos parámetros con las masas de aire que llegan al observatorio situado al nivel del mar, SCO, se evalúa el poder atenuador de los aerosoles transportados.

4.1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad podemos definir la teledetección como "la ciencia de obtener información acerca de las características de un cuerpo sin entrar en contacto con éste. Esto se realiza detectando y grabando la energía emitida o reflejada y procesando, analizando y aplicando esa información".

El proceso de teledetección involucra una interacción entre la radiación incidente y los objetos de interés. Un ejemplo de este proceso con el uso de sistemas de captura de imágenes puede verse en la figura 4.1. Nótese sin embargo que la teledetección también involucra la percepción de energía emitida y el uso de sensores que no producen imágenes.



Figura 4.1. Esquema del proceso de teledetección espacial

Los diferentes elementos que aparecen en la figura 4.1 son:

- A. Fuente de energía o iluminación: el primer requerimiento en teledetección es disponer de una fuente de energía que ilumine o provea energía electromagnética al objeto de interés.
- **B.** Radiación y la atmósfera: interacción con la atmósfera de la energía que se transmite del sensor a la fuente.

- **C.** Interacción con el objeto: la energía interactúa con el objeto dependiendo de las propiedades de éste y de la radiación incidente.
- D. Detección de energía por el sensor: necesitamos un sensor remoto que recoja y grabe la radiación electromagnética reflejada o emitida por el objeto y la atmósfera.
- E. Transmisión, recepción y procesamiento: la energía grabada por el sensor debe ser transmitida a una estación de recepción y procesamiento donde los datos son convertidos en valores digitales.
- F. Interpretación y análisis: la imagen procesada se interpreta visual y o digitalmente para extraer información acerca del objeto que fue iluminado (o que emite radiación).
- **G.** Aplicación: el paso final en el proceso de teledetección se alcanza en el momento en que aplicamos la información extraída de las imagenes del objeto para un mejor conocimiento del mismo revelando nuevas informaciones o aplicándolas a la resolución de un problema particular.

Los satélites artificiales poseen una gran capacidad para observar fenómenos en amplias zonas de la superficie terrestre. Teniendo en cuenta además la precisión que han conseguido estos instrumentos es fácil entender el enorme desarrollo que la teledetección ha experimentado en los últimos años. Así, se ha constituido en uno de los instrumentos fundamentales en campos tan diferentes como las Ciencias de la Tierra, la Oceanografía y especialmente, la Física de la Atmósfera.

Dada la gran variabilidad espacial y temporal de los aerosoles atmosféricos las medidas desde tierra no son suficientes para describir las inhomogeneidades de sus características. Por tanto, es necesario combinar las medidas realizadas en superficie con las proporcionadas por las distintas plataformas espaciales. En este estudio se utilizan los datos de los sensores TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) abordo del Nimbus7 y Earth Probe, y del sensor MODIS (*MODerate resolution Imaging Spectroradiometer*) abordo de los satélites Terra y Aqua, éstos últimos dentro del programa EOS (*Earth Observing System*). Todos estos satélites pertenecen a la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), Estados Unidos. Esta información junto con la descrita en el Capítulo 3 nos proporciona

una completa caracterización tanto físico-química como radiativa de estos constituyentes atmosféricos en la región de Canarias.

4.2. PLATAFORMAS ESPACIALES

Éstas constituyen las plataformas de observación desde donde se va a realizar la medida de radiación electromagnética procedente del sistema en estudio. Existe en la actualidad una enorme cantidad de estos vehículos circunvalando la Tierra, cada uno con su propia instrumentación, acorde con los objetivos para los que han sido desarrollados. De entre ellos cabe destacar: Landsat (desde 1972), SPOT (desde 1986), ERS (desde 1991), Meteosat (desde 1977) y NOAA (desde 1978) por haber sido intensamente empleados por la comunidad científica desde su puesta en órbita. Todos ellos excepto Meteosat, son de órbita polar, esto es, recorren la Tierra de polo a polo lo cual en conjunción con el movimiento de rotación de ésta (de oeste a este) les permite cubrir la mayor parte de la superficie terrestre tras un cierto periodo de tiempo. Meteosat sin embargo, tiene una órbita geostacionaria, situado a 36.000 Km de altitud, de forma que siempre ven la misma porción de la superficie terrestre. No obstante, en este trabajo nos centraremos en las plataformas Nimbus7, Earth Probe, Terra y Aqua, dado que a bordo de los mismos se encuentran los sensores más utilizados actualmente para el estudio de los aerosoles atmosféricos: TOMS y MODIS.

4.2.1. Sensor TOMS

El instrumento TOMS ha estado a bordo de las plataformas espaciales: Nimbus7 (1978-1993), Meteor3 (1991-1994), y Earth Probe (1996-2005), todas ellas de órbita polar. El Nimbus7 se situó a 935 Km con una inclinación de 99.1° respecto al Ecuador, el Meteor3 a 1050 Km y 82.5° y finalmente el Earth Probe a 739 Km con una inclinación de 98.4°. Si bien este instrumento fue diseñado originalmente para determinar la cantidad de ozono en columna posteriormente se han desarrollado algoritmos que permiten evaluar la irradiancia UV en superficie, aerosoles y reflectividad. Este sensor está formando por un monocromador con seis rendijas que permite medir seis longitudes de onda en la región ultravioleta: 313, 318, 331, 340, 360 y 380 nm. Estas longitudes de onda corresponden al instrumento que voló a bordo del Nimbus7, en los siguientes instrumentos han sido modificadas midiendo finalmente en el que vuela a bordo del Earth Probe: 309, 313, 318, 322, 360 y 380 nm. El ancho de banda de éstas es de un nanómetro y la resolución espacial de este instrumento es de 3° x 3°. Cada barrido consiste en 35 muestras que cubren un intervalo angular de ±51° en torno al nadir.

Este sensor a diferencia de los demás tiene la particularidad de medir radiancias retrodispersadas en la región ultravioleta del espectro solar. La ventaja de esta técnica es que permite derivar propiedades de los aerosoles atmosféricos tanto sobre mar como sobre tierra, dada la baja reflectancia de estas superficies en esta región del espectro. De esta forma a partir de las radiancias medidas se calcula un índice de aerosoles que proporciona una imagen diaria global de la distribución de aerosoles sobre la superficie de la Tierra. El cálculo del índice de aerosoles del TOMS (TOMS/IA) se basa en el contraste de las irradiancias retrodispersadas medidas a dos longitudes de onda: 331 y 360 nm (Herman et al., 1997) para una atmósfera puramente molecular.

$$IA = -100 \left[log \left(\frac{I_{331}}{I_{360}} \right)_{medida} - log \left(\frac{I_{331}}{I_{360}} \right)_{calculada} \right]$$
(4.1)

Valores positivos indican la presencia de aerosoles absorbentes en el UV, como por ejemplo el polvo mineral o la quema de biomasa y se denotará por IAA. Los valores diarios son codificados en una rejilla de 1.25° en longitud por 1.00° en latitud, cubriendo el planeta de 89.50°N a 89.50°S y desde 179.375°W a 179.375°E. Este sensor además, proporciona datos sobre ciertas estaciones que se utilizan para validar su productos como es el caso del Observatorio Atmosférico de Izaña (IZO). Estos datos corresponden al mejor pase del sensor sobre el observatorio y se realiza aproximadamente las 12:00 UTC. A estos datos se les denomina *overpass*.

El índice de aerosoles ha demostrado ser una herramienta muy útil en el estudio del análisis de la distribución global de aerosoles absorbentes (Herman et al., 1997); en la obtención de propiedades radiativas de aerosoles (Torres et al., 1998; 2002); en el cálculo del forzamiento radiativo de polvo mineral del Sahara (Hsu et al., 2000); en la identificación de la localización y características geomorfológicas de las fuentes de polvo mineral (Prospero et al., 2002), en la corrección de la temperatura superficial del mar desde satélite bajo condiciones de aerosoles absorbentes (Díaz et al., 2001) y caracterización de masas de aire (Díaz et al., 2002). Además, estos datos están siendo utilizados para chequear y mejorar los modelos de emisión y transporte de polvo mineral (Chin et al., 2002; Ginoux et al., 2003), y como datos de entrada en modelos de predicción de polvo (Alpert et al., 2002).

4.2.2. Sensor MODIS

El sensor MODIS (*MODerate resolution Imaging Spectrometer*) vuela a bordo de los satélites Terra y Aqua desde 1999 y 2002 respectivamente, y forman parte del programa EOS (*Earth Observing System*) de NASA, EE.UU. Ambos satélites son de órbita polar, su altitud nominal es de 705 Km y la inclinación con respecto al ecuador es de 98.2°. Las órbitas de éstos satélites son tal que Terra cruza el ecuador de Norte a Sur a lo largo de la mañana, mientras que Aqua lo hace de Sur a Norte durante la tarde. Los pases de este sensor sobre la zona de estudio varían entre las 11:00 y las 12:00 hora local en el caso de Terra y entre las 14:00 y las 15:00 hora local en el caso del Aqua. El sensor MODIS cuenta con 36 canales espectrales que van desde el visible hasta el infrarrojo térmico (410-15000 nm), aunque son los primeros siete canales (tabla 4.1) los usados para derivar propiedades de los aerosoles atmosféricos.

Canal	Ancho de banda (nm)	Long. onda efectiva (nm)
1	620 - 670	660
2	840 - 880	860
3	460 - 480	470
4	540 - 550	550
5	1230 - 1250	1240
6	1630 - 1650	1640
7	2100 - 2150	2130

Tabla 4.1. Canales del sensor MODIS utilizados para derivar propiedades sobre aerosoles.

La adquisición de datos se realiza con tres resoluciones espaciales dependiendo del canal de medida: 0.25, 0.50 y 1 Km (Salomonson et at., 1989; King et al., 1992). El mayor número de canales y la mejora de los métodos de inversión permiten al MODIS realizar una amplia caracterización radiativa de los aerosoles atmosféricos (Kaufman y Tanré, 1998). Este sensor proporciona información del contenido de aerosoles tanto sobre mar como sobre tierra, para lo cual existen dos algoritmos independientes. Así, sobre mar la inversión de la radiancias medidas proporciona espesor óptico de aerosoles y distribución en volumen en el rango de radios 0.8-5.0 µm. Este sensor proporciona diariamente y con una cobertura global: el espesor óptico de aerosoles (τ), radio efectivo (r), concentración en masa, factor de asimetría (g), cociente de retrodispersión (β), exponente de Ångström (α), flujo reflejado y núcleos de condensación de nubes (CCN), con una resolución de píxel de 10 x 10 Km² sobre mar. Sobre tierra se da con la misma resolución el espesor óptico de aerosoles y su concentración en masa.

El espesor óptico y el radio efectivo sobre océano han sido validados con datos de 132 estaciones pertenecientes a la red de aerosoles AERONET (*Aerosol Robotic Network*, Holben et al., 1998). Este estudio muestra que la incertidumbre del espesor óptico de aerosoles sobre mar es de $\Delta \tau = \pm 0.03 \pm 0.05\tau$ y sobre tierra de $\Delta \tau = \pm 0.05 \pm 0.15\tau$. A partir de datos de estaciones AERONET localizadas en islas y es lugares costeros se encuentra una desviación estándar del radio efectivo MODIS respecto al AERONET de $\Delta r_{eff} = \pm 0.11 \mu m$ (Remer et al., 2002). Por tanto, la precisión de los parámetros proporcionados por este sensor indican que pueden ser utilizados en estudios de forzamiento radiativo (Remer et al., 2005). De entre todo este conjunto de parámetros que proporciona MODIS, en este estudio se utilizarán los espesores ópticos de aerosoles (EOA) sobre mar a 470 y 550 nm dado que la región espectral que estamos analizando se centra en UV y como hemos visto anteriormente el producto sobre mar presenta menor incertidumbre. Estos valores se promedian tomando los píxeles próximos a el observatorio en una caja de $\pm 0.5^{\circ}$ centrada en el mismo. Por último señalar que se han elegido los datos MODIS a bordo del satélite Terra dado que la hora del pase sobre la región de estudio, está próxima al medio día solar y por tanto más cercano al pase del sensor TOMS utilizado en este estudio.

4.3. ÍNDICE Y ESPESOR ÓPTICO DE AEROSOLES

4.3.1. TOMS/IA

El índice de aerosoles del TOMS presenta una de las series más largas en el estudio de aerosoles dado que comienza en 1978 y continúa hasta nuestros días. La única interrupción de esta serie tuvo lugar entre abril del 1993 y julio del 1996 cuando este sensor voló a bordo del Meteor3. Este parámetro es una herramienta muy útil para determinar la presencia de aerosoles absorbentes en el UV como se describe en el punto 4.2.1, permitiendo por tanto evaluar la presencia de este componente atmosférico en la zona de estudio. El polvo mineral es el aerosol absorbente en el UV más importante en esta región dada la proximidad de las estaciones al continente africano.

Con el fin de evaluar la variabilidad espacial y temporal del IAA sobre la región de estudio se ha llevado a cabo su análisis en un conjunto de nueve píxeles centrados en el correspondiente a las estaciones de medida: IZO y SCO, tal como se muestra en la figura 4.2.



Figura 4.2. Píxeles TOMS seleccionados para evaluar la presencia de aerosoles absorbentes en el UV en la región de estudio.

La variabilidad temporal del índice de aerosoles absorbentes en el UV en los píxeles se obtiene a partir de las diferencias entre el valor de un día con los correspondientes a los días anterior y siguiente en cada píxel. Mientras que la variabilidad espacial se entiende como las desviaciones de este parámetro el mismo día con respecto a píxeles contiguos. En ambos casos se han eliminado los píxeles con una reflectividad mayor al 20% (Fioletov et al., 2004) para evitar así diferencias debidas a contaminación nubosa. En las siguientes figuras 4.3 (a) y (b) se muestra la estadística (diagramas de cajas) de la reflectividad en cada uno de los píxeles así como las diferencias con respecto al píxel central, respectivamente, durante el periodo 1978-2003. Durante este periodo se dispone de un total de 67139 datos, que se distribuyen en aproximadamente un 11% (7460 datos) por píxel. De éstos el porcentaje que cumple el criterio anterior en los píxeles del N, NW, NE, E e IZO/SCO oscila entre 60-65%, mientras que los restantes, W, S, SE, SW oscilan entre el 75-85%.


Figura 4.3. Diagramas de caja de la reflectividad TOMS en cada uno de los píxeles estudiados (a) y en (b) se representan las diferencias de reflectividades de los píxeles: NW, N, NE, W, E, SW, S y SE respecto al píxel central durante el periodo 1978-2003.

A pesar de los valores atípicos, se observa que si bien los tres píxeles del sur son los que presentan en promedio menor reflectividad, 14%, son los que a su vez muestran mayor diferencia con el central, un 10% en la mitad de los casos, i. e., los incluidos en la caja.

En el caso del índice de aerosoles absorbentes el número de casos válidos durante el periodo de estudio es de 27896, donde el promedio por píxel es de 9.5% (2950 datos) salvo en los píxeles S, SW y SE que es del 14% (3906 datos). Las variabilidades temporal y espacial del índice de aerosoles absorbentes se muestran en las figuras 4.4 (a) y (b) respectivamente. Se observa como la variabilidad temporal de este parámetro, -0.02, es menor que la variabilidad espacial del mismo, 0.1, con los píxeles al norte y de 0.2 con los píxeles al sur. En cualquier caso queremos es de destacar que estas diferencias son del orden del error del instrumento \pm 0.2 (Herman et al., 1997).

Esto indica que la región se ve afectada de forma homogénea por la presencia de este aerosol y por tanto los resultados que se obtienen para las estaciones de estudio son representativos de la región (27° N a 30° N, -19° W a -15° W).



Figura 4.4. Diferencias entre los valores del índice de aerosoles para el mismo píxel con respecto al valor que tenía el día anterior (a). En (b) se presentan las diferencias entre los valores del índice de aerosoles para el mismo día de los píxeles: N, NE, NW, W, E, SW, SE y S con respecto al valor que tiene en el píxel correspondiente a las estaciones de medida (píxel IZO/SCO).

Para evaluar la presencia de aerosoles absorbentes hay que tener en cuenta que el índice de aerosoles es sensible principalmente, a la altitud de la capa de aerosoles (Torres et al., 1998). En esta región existe una clara estacionalidad de la altitud a la que se produce el transporte de polvo mineral tal y como se concluye del análisis de masas de aire y como prueban otros estudios preliminares (Hsu et al., 1997; Chiapello et al., 1995 y Carlson y Prospero, 1972). Así, durante la estación fría (octubre a marzo) el transporte se desarrolla por debajo de los 2 Km, mientras que en la cálida (abril a septiembre) ocurre entre los 2 y 6 Km. Teniendo en cuenta esto se han calculado el promedio y desviación estándar del índice de aerosoles absorbentes por año y época del año (cálida y fría).

En promedio el IAA presenta un claro comportamiento estacional, tal y como se ha apuntado anteriormente, con valores medios más altos en la estación cálida (0.6-1.7) que en la fría (0.4-0.9). Chiapello y Moulin (2002), muestran que la variabilidad interanual del transporte de polvo mineral desde el continente africano en invierno está relacionada con la Oscilación del Atlántico Norte (NAO), de

forma que los máximos en invierno corresponden a índices NAO muy altos (3.00 a 5.00).

Figura 4.5. Media y desviación estándar del IAA por año y época del año para el píxel IZO/SCO.

Por otra parte el transporte en verano está estrechamente relacionado con el movimiento hacia el norte de la Zona de Convergencia Intertropical como se describió en el Capítulo anterior. El valor promedio mínimo en la estación fría se alcanza en 1986, 0.4 ± 0.3 , y en la cálida en 1982, 0.6 ± 0.7 . Por otra parte los máximos se alcanzan en 2002 en la estación cálida, 1.7 ± 1.1 , y en 2004 en la fría, 0.9 ± 0.8 .

Para evaluar el ciclo anual de este componente se ha realizado un análisis estadístico por meses a todo el periodo. Así, encontramos valores máximos del índice de aerosoles absorbentes en el mes julio, 1.1 ± 1.1 , y mínimos en diciembre, 0.2 ± 0.3 , tal y como se observa en la figura 4.6 (a). La reflectividad presenta el comportamiento contrario, esto es, valores mínimos en agosto, $16 \pm 9\%$ y máximos en diciembre $22 \pm 10\%$, figura 4.6 (b).



Figura 4.6. Diagramas de caja del IAA (a) y reflectividad (b) para el píxel IZO/SCO.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran como ejemplo los promedios mensuales del IAA en la región definida de 5°N a 50°N y de –80°W a 20°E durante 2002, año que se utilizará para evaluar el forzamiento radiativo sobre esta zona en el Capítulo 6. En este año se observa como la región de estudio está fuertemente afectada por presencia de polvo mineral del continente africano, principalmente en los meses de junio, julio y agosto. Si bien, también se observan intrusiones en los meses de abril, septiembre y octubre. Además, esta representación proporciona información sobre las áreas fuentes de este constituyente atmosférico. Así en los meses de invierno el área fuente se encuentra sobre la región del Sahel, moviéndose hacia el norte, sobre el desierto del Sahara, en los meses de verano, lo cual está en concordancia con los estudios de Herman et al. (1997) y Prospero et al. (2002).





Figura 4.8. Promedio mensual del TOMS/IAA durante 2002.

4.3.2. MODIS/EOA

Si bien el índice de aerosoles ha mostrado ser una buena herramienta para detectar la presencia de aerosoles absorbentes en el UV, es necesario disponer de la información sobre el poder de estos componentes atmosféricos para atenuar la radiación solar. Este conocimiento puede ser obtenido a partir del EOA proporcionado por el sensor MODIS. Como se describió en el punto 4.2.2 se tomarán en este trabajo los datos de MODIS/Terra desde 2000-2004 promediando los píxeles en una rejilla de $\pm 0.5^{\circ}$ centrada en el observatorio SCO (figura 4.8), en dicha rejilla caben 135 píxeles MODIS.



Figura 4.9. Rejilla en la que se promedian los datos MODIS de espesor óptico de aerosoles.

Se ha realizado el análisis temporal y espacial de esta magnitud en los nueve píxeles descritos anteriormente para caracterizar la carga de aerosoles en la región de estudio. Así, en la figura 4.10 se muestran los diagramas de cajas del espesor óptico de aerosoles a 470 y 550 nm para cada uno de estos píxeles. Se dispone de un total de 9435 datos, donde cada píxel contiene aproximadamente el 11% de los mismos (1048 datos). En ellos se observa como la mediana del EOA se encuentra en el rango de 0.14 a 0.16, a 470 nm y de 0.12 a 0.14 en el canal de 550 nm para



todos los píxeles.

Figura 4.10. Diagrama de caja del EOA MODIS a 470 nm (a) y 550 nm (b) durante el periodo 2000-2004 para los píxeles: NW, N, NE, W, SCO, E, SW, S y SE.

A continuación se presenta para el píxel centrado en el observatorio, píxel SCO, los valores promedios anuales para las estaciones cálida y fría (figura 4.11) y su evolución anual (figura 4.12). Aunque el periodo de datos disponible de EOA es muy corto para establecer tendencias, se aprecia un ligero aumento en la estación cálida tras el mínimo alcanzado en 2001. Por otro lado, no se observa una variación estacional clara, con valores promedio de 0.2 ± 0.2 a 470 y 550 nm en la estación fría y de 0.3 ± 0.2 y 0.2 ± 0.2 a 470 y 550 nm respectivamente, en la cálida.

La evolución anual del EOA presenta un máximo en la estación cálida, con valor promedio 0.3 ± 0.3 a 470 nm y 0.3 ± 0.2 a 550 nm en el mes de julio y un máximo secundario en febrero con valores promedio de 0.2 ± 0.2 y 0.2 ± 0.3 a 470 y 550 nm respectivamente. Estos están asociados como se explicará más adelante a intrusiones de polvo mineral sobre el observatorio SCO.



Figura 4.11. Diagrama de caja anuales del EOA MODIS a 470 nm (a) y 550 nm (b) en las estaciones fría y cálida.



Figura 4.12. Diagrama de caja mensuales del EOA MODIS a 470 nm (a) y 550nm (b) en el periodo 2000-2004 para el observatorio SCO.

En las figuras 4.13 y 4.14 se presentan como ejemplo los promedios mensuales del EOA a 550 nm sobre la región de Canarias durante el año 2002 en la rejilla definida por 25° W-10°E y 22° N- 35° N. Estos promedios se han calculado en cajas de 50 x 50 Km² dentro de las cuales caben como máximo 25 píxeles MODIS de 10 x 10 Km.



Figura 4.13. Promedios mensuales del EOA a 550 nm durante 2002. Los píxeles blancos corresponden a datos sobre tierra y/o aquellos que no verifiquen el criterio mínimo del 20% de los datos.





Figura 4.14. Promedios mensuales del EOA a 550 nm durante 2002. Los píxeles blancos corresponden a datos sobre tierra y/o aquellos que no verifiquen el criterio mínimo del 20% de los datos.

34 32 33 30 28 28 28 28 28

pnjibuoJ

22 <mark>|</mark> -25

8 32 bujignoJ 8 8 8 8 8 5

22 <mark>-</mark> -25

24

butigno کی دongitud

8 32 Para que los promedios anteriores sean estadísticamente válidos sólo se han escogido aquellas días que contengan como mínimo el 20% de los datos totales para cada caja, criterio que ha sido utilizado en la validación de productos MODIS por otros autores como Levy et al. (2003), Chu et al. (2005), etc. Finalmente sólo se promedian aquellas cajas que verifiquen el criterio anterior el 20% del mes.

Al igual que vimos en el promedio mensual del IAA para 2002 sobre la región de estudio, los meses con mayor carga de aerosoles debido a la presencia de polvo mineral son junio, julio y agosto. Se observa para este año una intrusión muy intensa en el mes de abril con valores de EOA promedio similares a los obtenidos en la estación cálida, esto es, en el rango de 0.8-1.0 a 550 nm, la cual no es representativa del transporte durante este mes ya que, como se ha visto anteriormente, éstas suelen ser de menor intensidad. Por último, es de resaltar que en febrero la pluma de polvo mineral deja la región de estudio al oeste, permaneciendo dicha región débilmente afectada con un EOA promedio de 0.5 a 550 nm. Esta pluma de polvo mineral no fue detectada por el sensor TOMS (figura 4.8), debido a la dependencia que éste presenta con la altitud de la capa de aerosoles (Torres et al., 1998).

Finalmente, se concluye que ambos parámetros IAA y EOA revelan un aumento en los últimos años de la presencia de aerosoles durante la estación cálida sobre la región de Canarias presentando su máximo en el mes de julio. Dada la despreciable variabilidad espacial, definida en el punto 4.3.1, que presentan ambas magnitudes, 0.04 en EOA y 0.05 en el IAA, se puede concluir que la distribución de aerosoles sobre la región de estudio (27°N a 30°N, $-19^{\circ}W$ a $-15^{\circ}W$) es homogénea.

4.3.3. Relación entre TOMS/IAA y MODIS/EOA

Como se ha descrito anteriormente el índice de aerosoles es una medida cualitativa de la presencia de aerosoles absorbentes en el UV mientras que el espesor óptico proporciona información cuantitativa de los mismos. Teniendo en cuenta la serie histórica del IAA y estudios preliminares que muestran su correlación con el espesor óptico proporcionado por otros sensores remotos, Chiapello y Moulin (2002), se ha evaluado su relación con el EOA proporcionado por el sensor MODIS. Así, en este trabajo se ha encontrado una relación lineal entre el TOMS/IAA y MODIS/EOA para la región de Canarias en el periodo 2000-2004. Para correlacionar ambos conjuntos de datos se trabaja con el valor del IAA para los píxeles de tamaño 1.00° en latitud y 1.25° en longitud (tamaño píxel TOMS) y con los promedios de EOA a 550 nm de los 135 píxeles MODIS que puede contener este píxel TOMS. Ésto se ha calculado para cada uno de los nueve píxeles que cubren el área (27°N a 30°N, -19° W a -15° W). El análisis de regresión se ha llevado a cabo entre los promedios de IAA calculado para intervalos de EOA de 0.25 unidades para la estación cálida (2517 datos) y la fría (5344 datos). Con esta estrategia se da un mismo peso a los distintos rangos de EOA y se evita sesgo en la regresión debido a la gran cantidad de valores de EOA por debajo de 0.5. Dicho análisis se ha realizado sobre un conjunto aleatorio que contiene el 50% de los datos de forma que se puede validar los resultados con el 50% restante.



Figura 4.15. Relación entre el TOMS/IAA y el MODIS/EOA en la región de Canarias para el periodo 2000-2004.

Se observa una buena correlación entre ambas variables del 98% en la estación cálida y del 86% en la fría, con un error estándar de 0.25 y 0.32 respectivamente. Estos resultados muestran además como el cociente entre ambos parámetros es mayor en la estación cálida que en la fría debido a la diferencia altitudinal de la capa de aerosoles tal y como se explicó en el punto 4.2.1 y como

confirman los estudios realizados por Torres et al. (1998) y Chiapello y Moulin (2002).

Para validar la regresión se ha aplicado para cada época del año el ajuste obtenido en el conjunto de datos no seleccionado. En la figura 4.16 se muestran los residuos del EOA evaluado a partir de la regresión anterior en ambas épocas del año.



Figura 4.16. Residuos (%) frente al espesor óptico de aerosoles para las estaciones cálida y fría.



Figura 4.17. Evolución temporal del espesor óptico a 550 nm (promedio mensual) calculado a partir del TOMS/IAA para el píxel que contiene las estaciones de estudio durante el periodo 1978-2003.

4.4. CORRELACIÓN DE LAS MASAS DE AIRE CON EL TOMS/IAA Y EL MODIS/EOA

4.4.1. TOMS/IAA y masas de aire

El índice de aerosoles ha sido ampliamente utilizado en la determinación de áreas fuente y en el transporte de aerosoles absorbentes, especialmente en lo que se refiere al polvo mineral del desierto como se ha descrito y referenciado en el punto 4.3.1. Con este parámetro es posible evaluar el aporte de este constituyente atmosférico en las diferentes masas de aire que llegan a las estaciones de medida, clasificadas según su tiempo de residencia y origen.

El observatorio SCO está caracterizado por cuatro tipos de masas de aire: AfD, masas de aire que transportan polvo mineral desde el continente africano; EAM, masas de aire mezcla de diversos tipos de aerosoles (polvo mineral, antropogénicos,...), marítimas bajas y medias (MAL y MAM). En la figura 4.18 se presentan los valores del índice de aerosoles absorbentes asociados a las distintas masas de aire presentes en el observatorio de estudio durante las estaciones fría y cálida para el periodo 1978-2004. Resaltar que de los 4274 datos totales el 63.8% se presentan en la estación cálida dado la mayor frecuencia de ocurrencia de intrusiones de polvo mineral durante esta estación.

El IAA presenta un claro comportamiento estacional con máximos para todas las masas de aire durante la estación cálida. El valor promedio máximo está asociado a las masas de aire que transportan polvo mineral desde el continente africano, AfD, cuyo valor promedio es 1.4 ± 0.9 . Las masas de aire EAM también tienen una contribución de polvo mineral importante sobre todo en la estación cálida, como reflejan sus valores promedios: 1.1 ± 1.0 . Por último, los valores mínimos de éste parámetro 0.5 ± 0.5 están asociados a masas de aire de tipo MAM en la estación fría. Los valores atípicos que presentan las masas de aire de tipo marítimo, principalmente durante la estación cálida, son debidos a que la pluma de polvo de una intrusión en días anteriores es arrastrada hacia las estaciones de

medida como se explicó en el Capítulo 3. Esto ocasiona que en este periodo estacional estas masas de aire tengan valores promedio de IAA más altos de lo que correspondería a una masa de aire de tipo marítimo, 1.0 ± 0.9 en las MAM. En la tabla 4.2 se presentan los estadísticos descriptivos para cada masa de aire y periodo estacional.



Figura 4.18. Diagrama de cajas del IAA en el observatorio SCO por época del año y masas de aire durante el periodo 1978-2004.

SCO	Estación cálida				Estación fría			
1978-2004	AfD	EAM	MAL	MAM	AfD	EAM	MAL	MAM
Media	1.4	1.1	0.9	1.0	0.8	0.6	0.5	0.5
Des. Típ.	0.9	1.0	0.9	0.9	0.7	0.7	0.5	0.5
Mediana	1.2	0.8	0.7	0.7	0.7	0.4	0.4	0.4
Máximo	4.5	7.8	5.5	4.9	4.2	5.1	3.2	4.3
Mínimo	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 4.2. Estadísticos descriptivos del IAA para las distintas masas de aire en el observatorio SCO.

Si analizamos el ciclo anual del IAA en las diferentes masas de aire (figura 4.19) se observa que el máximo de la estación cálida se alcanza en julio asociado a masas de aire tipo AfD y EAM, con valores muy similares a las africanas en abril, $2.1, -1.9 \pm 1.4$ y 1.8 ± 1.1 , respectivamente. Los mínimos ocurren en diciembre y

enero con valores promedios de 0.4 ± 0.4 , para todas las masas de aire con la excepción de las AfD.



Figura 4.19. Media y desviación estándar del IAA en el observatorio de SCO para las distintas masas de aire promediado por meses a todo el periodo.

Para evaluar la evolución temporal de este parámetro se ha calculado sus promedios y desviación estándar anual para los dos periodos estaciónales (figura 4.20).

Las masas de aire tipo AfD y EAM presentan gran variabilidad interanual en ambos periodos estaciónales, al contrario que las masas de aire marítimas, MAL y MAM. En el caso de las AfD es más acusado en la estación cálida debido a la baja frecuencia de ocurrencia que éstas tienen durante esta época del año, tan sólo un 0.5%. Todas las masas de aire presentan máximos absolutos en los años: 1985, 1986, 1988, 1998 y 2000 durante la estación cálida y en 1985, 1992, 1997, 1998 y 2000 en la fría, todos ellos años Niño (*NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center* http://www.cdc.noaa.gov).



Figura 4.20. Media y desviación estándar por años para cada masa de aire en SCO durante el periodo 1978-2004.

4.4.2. MODIS/EOA y masas de aire

Además de evaluar el aporte de polvo mineral en las masas de aire con ayuda del IAA, se ha podido caracterizar radiativamente las masas de aire que llegan a el observatorio de SCO durante el periodo 2000-2004 a partir del EOA proporcionado por el sensor MODIS. Así, cada masa de aire que llega a esta observatorio tiene asociado un valor de espesor óptico promediado en una caja de $\pm 0.5^{\circ}$ centrada en la misma. Recuérdese que la variabilidad espacio-temporal del mismo es de tan solo 0.04. En la figura 4.21 se muestra para cada mes y tipo de masa de aire el

promedio y desviación estándar del EOA a 550 nm (el EOA a 470 nm tiene el mismo comportamiento).



Figura 4.21. Media y desviación estándar del EOA MODIS a 550 nm para las diferentes masas de aire que llegan a el observatorio de SCO.

Como se observa la carga de aerosoles es máxima en julio, 0.6 ± 0.1 , y está asociado a masas de aire tipo EAM. No obstante, éste es del mismo orden que el que presentan las masas de aire africanas en marzo, 0.5 ± 0.1 , resultados que concuerdan con los proporcionados por el IAA, mostrando por tanto que las masas de aire EAM en la estación cálida están constituidas principalmente por polvo mineral. Nótese que el valor promedio del EOA en octubre es muy próximo al de febrero, 0.3 ± 0.1 , el cual está asociado nuevamente al transporte directo de masas de aire africanas. Por último, las masas de aire marítimas MAM y MAL tienen asociados valores mínimos de EOA con un promedio a todo el periodo de 0.1 ± 0.0 .

El estudio realizado ha permitido cuantificar de la presencia de aerosoles en función del IAA (aerosoles absorbentes en el UV) y del EOA en la estación en superficie, SCO. Así, los máximos absolutos de ambas magnitudes se presentan en julio, $EOA_{550}= 0.6 \pm 0.1$, IAA= 1.9 ± 1.4 asociados a masas de aire tipo EAM y AfD. Por el contrario, en la estación fría los máximos del EOA se obtienen en

marzo EOA₅₅₀= 0.6 ± 0.1 , y en abril para el IAA, 1.8 ± 1.1 , ambos asociados a masas de aire AfD. Se ha demostrado además, la buena correlación de ambos parámetros entre sí, 98% en la estación cálida y 86% en la fría.

Capítulo 5

INSTRUMENTACIÓN PARA LA MEDIDA DE LA ENERGÍA UV

En este Capítulo se describe la instrumentación empleada para la medida de irradiancia global en ambos observatorios, los espectrorradiómetros Bentham DM 150. Se expone además la metodología de los controles de calidad empleados: calibraciones absolutas, calibraciones periódicas de control (*QC, Quality Control*) e intercomparación (*QA, Quality Assurance*) con otros instrumentos en diversas campañas (Arenosillo 1999, VELETA2002 e Izaña 2005). Con los primeros se determinan los niveles absolutos de radiación y con los últimos la validación de los mismos.

5.1. INSTRUMENTACIÓN EMPLEADA

Los niveles de energía UV evaluados en este trabajo han sido medidos con dos espectrorradiómetros Bentham DM 150 (figura 5.1) situados en el Observatorio Atmosférico de Izaña (28.3°N 16.5°W, 2367 m.s.n.m), perteneciente al Instituto Nacional de Meteorología (INM), y en las dependencias que éste posee en Santa Cruz de Tenerife (28.78°N 16.5°W, 52 m.s.n.m), durante el periodo 2002-2003. Las condiciones climáticas que afectan a ambos observatorios han sido descritas en el Capítulo 3, apartado 3.1.

Los espectrorradiómetros Bentham DM 150 permiten medir tanto radiación global como difusa y están compuestos por tres unidades básicas: un doble monocromador, un sistema óptico de entrada y el detector. Denotaremos por ULL al espectrorradiómetro situado en Santa Cruz de Tenerife, dado que pertenece al Grupo de Observación de la Tierra y la Atmósfera (GOTA) de la Universidad de la Laguna y por IZO, al que se encuentra situado en el Observatorio Atmosférico de Izaña, que pertenece al INM.



Figura 5.1. Fotografía del doble monocromador y detector de un radiómetro Bentham DM150.

El doble monocromador de estos equipos posee una red de difracción de 1800 y 2400 líneas/mm para ULL e IZO respectivamente y una distancia focal de 300

mm. El rango espectral que pueden medir abarca desde 280 hasta 700 nm para ULL y 250-450 nm para IZO con una resolución de 0.5 nm. La entrada óptica en ambos es una fibra óptica de cuarzo con difusor de teflón. Una diferencia notable entre ambos equipos es el detector, así el ULL posee un DH3 mientras que IZO tiene un DH3-bialkali. Dispone además de una rueda de 6 y 4 filtros en ULL e IZO respectivamente, para evitar la saturación del detector y eliminar la posible contaminación en la señal debida a armónicos.

Los monocromadores en general no son capaces de resolver una única longitud de onda por lo que junto con la nominal se mide radiación procedente de las más próximas. Este efecto se denomina radiación parásita de campo cercano y determina la resolución espectral del instrumento. La irradiancia medida se puede expresar entonces como:

$$I(\lambda) = \int I(\lambda') f(\lambda - \lambda') d\lambda'$$
(5.1)

donde $I(\lambda)$ es la irradiancia medida a la longitud de onda nominal, $I(\lambda')$ es la irradiancia real espectral a la longitud de onda que se desea medir y el factor de peso $f(\lambda - \lambda')$ es la función de transferencia del equipo o función rendija. Normalmente esta función, f, se puede ajustar por una Gaussiana o por una función triangular y se caracteriza por su anchura a la mitad de altura FWHM (*Full Width at Half Maximum*).



Figura 5.2. Función rendija de los espectrorradiómetros: ULL (a) e IZO (b), la señal se ha normalizado al valor obtenido a la longitud de onda nominal (253.65 nm).

Para mejorar la resolución del instrumento de medida, el ancho de banda debe ser el más pequeño compatible con las características del detector empleado, ya que por ejemplo, el reducir el ancho de banda de 10 nm a 1 nm disminuye el flujo de energía sobre el detector en 100 veces (Díaz, 1999). En la figura 5.2 se muestra la función rendija para ambos espectrorradiómetros, la cual ha sido medida empleando radiación de 253.67 nm producida por una lámpara de mercurio CL-Hg de Bentham. Las anchuras a altura mitad son: 1.12 y 0.54 nm para ULL e IZO.

Además de los equipos anteriores se ha empleado un espectrorradiómetro: Optronic OL 752, que ha participado en las campañas VELETA2002 (eValuación del Efecto de la eLevación y los Aerosoles en la radiación UV) llevada a cabo en Granada durante julio de 2002, y en Izaña durante julio de 2005. Este espectrorradiómetro se compone de un doble monocromador con una red de difracción de 1200 líneas/mm y una distancia focal de 100 mm, que permite medir en el rango 250-800 nm. La óptica de entrada es un difusor de teflón y una fibra óptica de cuarzo optimizada para la medida en el UV, mientras que el detector es un fotomultiplicador S20. En la siguiente figura se muestra su función rendija cuyo ancho a altura mitad es 1.21 nm y que se obtuvo de la misma forma que los espectrorradiometros anteriores.



Figura 5.3. Función rendija del espectrorradiométro Optronic OL 752.

5.2. CONTROL DE CALIDAD DE LAS MEDIDAS (QA/QC)

Dada la complejidad del estudio de la transferencia de energía UV en la atmósfera terrestre, debidas principalmente a la absorción por ozono en el rango 290-320 nm, es fundamental la aplicación de precisos protocolos experimentales para la medida de la energía en esta zona del espectro de onda corta (Seckmeyer, 1998). La determinación de tendencias, la correcta comparación entre diferentes estaciones de medida de UV o la evaluación de los efectos biológicos de la radiación UV precisan de estos protocolos experimentales que aseguren la gran estabilidad de los instrumentos, así como una correcta calibración absoluta de los mismos. Con objeto de reducir la incertidumbre asociada a este tipo de medidas es necesario el empleo de lámparas de calibración, QC (*Quality Control*), y la intercomparación con diferentes instrumentos y sistemas de calibración, QA (*Quality Assurance*). A continuación se describe el montaje experimental necesario para las calibraciones absolutas y periódicas, así como la metodología empleada y los resultados obtenidos.

5.2.1. Montaje experimental

La determinación de los niveles absolutos de radiación hace necesario calibrar el instrumental de medida frente a un patrón, lo cual requiere un cuidadoso proceso de medidas en laboratorio. En este trabajo se han utilizado lámparas de 1000W DXW con filamento de tungsteno y ciclo halógeno para alargar el tiempo de vida de la lámpara, calibradas frente a estándares NIST (*National Institute of Standard and Technology*). Además quincenalmente se han realizado calibraciones con lámparas de 100W DXW, lo que permite un exhaustivo control de calidad de las medidas realizadas y analizar la estabilidad temporal del equipo.

Para calibrar un espectrorradiómetro utilizando una lámpara estándar espectral es necesario reproducir las mismas condiciones en las cuales la lámpara fue calibrada. Así, es extremadamente importante la distancia entre la entrada óptica del instrumento con respecto al filamento de la lámpara, su alineación vertical y la corriente de la lámpara durante el proceso de la calibración.

El montaje experimental usado en el laboratorio se muestra en la figura 5.4. Esta disposición alcanza los requisitos exigidos con respecto a la distancia y a la alineación entre el filamento de la lámpara y la entrada óptica del instrumento. Dicho montaje consta de un banco vertical con dos soportes, uno para la lámpara de la calibración y el segundo, en la parte superior del banco, para un láser. El instrumento a calibrar se coloca sobre una base horizontal con su sensor en la vertical de la lámpara y del láser. El soporte de la lámpara usada tiene tres ejes que se pueden ajustar por tres tornillos micrométricos.



Figura 5.4. Configuración del banco óptico (a) y (b) dispositivo experimental en el laboratorio óptico del Observatorio Atmosférico de Izaña.

El láser situado en la parte superior del banco es de He-Ne con una potencia de 10 mW, que permite la alineación vertical entre la lámpara y la entrada óptica del instrumento. Para asegurar esta alineación se coloca un espejo pequeño y plano sobre el difusor. La lámpara y la entrada del equipo estarán en la misma vertical si

el reflejo de la luz láser alcanza la ventana de salida de la fuente láser. Uno de los parámetros más importantes en esta disposición es la distancia entre la entrada del instrumento y del filamento de la lámpara. El campo de intensidad sigue la ley inversa del cuadrado de la distancia con lo que una diferencia de 5 mm en 500 mm, que es generalmente la distancia entre la lámpara y el sensor, proporciona un error del 2% (Gardiner, 1997). Para fijar esta distancia se ha utilizado una barra no deformable de 50 cm. Todos los ajustes finos fueron hechos con los tornillos micrométricos en las tres direcciones del espacio.

La corriente que circula a través de la lámpara de calibración es otro factor importante, que es necesario reproducir de forma exacta para calibrar cualquier instrumento. Esta intensidad se debe mantener constante durante todo el proceso de calibración, dado que los niveles de radiación medida son extremadamente sensibles a ésta. Así por ejemplo, para una lámpara de 1000 W FEL, un error del 1% en la corriente produce un error del 10% en el irradiancia espectral a 300 nm (Gardiner, 1997). Para reproducir siempre la misma intensidad se ha desarrollado el siguiente sistema de control (figura 5.5).



Figura 5.5. Diagrama de bloques para el dispositivo de control de la intesidad de corriente a través del filamento de la lámpara durante el proceso de calibración.

La potencia se le proporciona al circuito a través de una fuente de la marca Sorensen, modelo 150-12B, de 1800W. Ésta suministra entre 0 y 150 V controlándose de forma externa mediante un voltaje de control de 0 a 10 V, con un factor de conversión 1/15. Esta fuente de alimentación puede seguir un voltaje con variaciones en la carga de $\pm 0.03\%$. Tiene una respuesta a los transitorios de 50 ms, aunque esta respuesta disminuve para frecuencias por debajo de 60 Hz en un factor $(60/f)^2$. En este sistema de control la fuente ha trabajado en el modo de voltaje. Para controlar esta fuente de alimentación se ha instalado en un PC una tarjeta conversora analógica-digital/digital-analógica (ADDA). La tarjeta ADDA, es una PCL-812PG que permite enviar la señal apropiada del voltaje a la fuente Sorensen para controlar la corriente de la lámpara. Esta señal depende del voltaje medido por un voltímetro de precisión en el terminal de un resistor o shunt cuya resistencia se conoce con una precisión muy alta: $0.010130 \pm 0.000001 \Omega$. El voltímetro empleado ha sido un HP 34401A con 6 dígitos y medio de precisión. Siguiendo la ley de Ohm, el instrumento mide la corriente en el circuito vía la resistencia shunt y envía continuamente estos datos al PC a través del puerto serie. Para controlar el envejecimiento de la lámpara es importante registrar estos datos y los voltajes en sus extremos. Además, el análisis de estos datos permitirá validar la calibración, porque cualquier variación anormal en el irradiancia debe registrarse en una variación de corriente.

La tarjeta ADDA tiene una resolución de 12 bits, lo que implica una resolución de 2.44 mV en la señal de entrada a la fuente de alimentación para un rango entre 0 y 10 V. Esto se traduce en una resolución aproximada de 2.7 mA en la corriente del circuito. Sin embargo para una calibración de estas características es necesario aumentar dicha resolución. Con este objetivo se ha desarrollado un dispositivo electrónico (figura 5.6), cuya tarea principal es cambiar entre la salida de la tarjeta, 0-10 V, a una salida más exacta, 0-0.5 V, usando una referencia externa. Para esto es necesario enviar una señal de control específica a un multiplexor analógico (CMOS 4051B). Este circuito integrado debe cambiar entre ambas señales.



Figura 5.6. Esquema lógico del circuito electrónico desarrollado para aumentar la resolución en el control de la intensidad. Donde E es la habilitación (enable), Vcc y Vee las líneas de alimentación, S_i son las líneas de control y las a_i entradas analógicas.

Con este sistema la resolución de la corriente aumenta hasta 0.13 mA. Además de este circuito, es necesario utilizar otra fuente de alimentación para producir un voltaje base, que se agrega a la tarjeta ADDA para proveer la entrada a la fuente Sorensen. Esta segunda fuente de alimentación es de la firma Hameg, modelo HM8040, y posee una precisión superior a 0.5 V en el rango 0-10 V, así como una buena estabilidad.

Hemos desarrollado *ex professo* un software de control, que registra el voltaje a través del resistor y calcula la señal de entrada necesaria a la fuente Sorensen para reproducir la corriente original de la calibración a través del filamento de la lámpara. Este programa controla la corriente manteniéndola constante durante todo el proceso de calibración. Además este software realiza otras funciones secundarias: aumentar gradualmente la corriente hasta la de calibración evitando cambios bruscos de corriente en el filamento; calentar la lámpara durante un corto periodo de tiempo para conseguir la estabilidad de la irradiancia (20 minutos) y finalmente, disminuir gradualmente la corriente cuando el espectrorradiómetro ha acabado su proceso de calibración.

El sistema de control tiene dos tareas principales: reducir las fluctuaciones de la corriente a través de la lámpara y fijar el valor de consigna de corriente. Sin ningún control, la intensidad en la lámpara puede variar ampliamente alrededor de la corriente de consigna (figura 5.7 a), mientras que con control lo hace en un entorno de $\pm 2.3 \cdot \text{mA}$ (figura 5.7 b). El análisis de la densidad de potencia espectral de la intensidad indica que el ruido es "blanco", sin componentes espectrales dominantes. Aunque es imposible eliminar esta clase de ruido, el software puede reducir la banda de oscilación a la mitad. Por otra parte, la corriente de la lámpara cambia generalmente con el tiempo debido fundamentalmente a variaciones en la resistencia del filamento y/o en la corriente suministrada. Sin embargo, estas variaciones son lentas y se pueden controlar fácilmente. Finalmente, las perturbaciones externas como los pequeños vibraciones en el banco óptico sobre el que se realiza la calibración o cambios en la temperatura del laboratorio producen variaciones repentinas en la corriente que pueden también ser controladas.



Figura 5.7. Intensidad de corriente a través de la lámpara sin control (a) y con control (b).

Por otra parte como se ha observado antes, existe una relación lineal entre el control del voltaje (0-10 V) y la salida de tensión de la fuente Sorensen con una pendiente 1/15. Sin embargo esta relación no es cierta si se conecta una carga

(lámpara más resistor) a la fuente de alimentación. En este caso la relación que se obtiene es una cuadrática a partir de los 2 V de control debido al cambio de la resistencia en la lámpara cuando comienza la fase de incandescencia (figura 5.8). Este comportamiento depende de la lámpara, por lo que es necesario que el programa tenga la capacidad de adaptarse automáticamente a las distintas características de las lámparas utilizadas.



Figura 5.8. Voltaje de salida de la fuente de alimentación Sorensen con y sin carga.

En el software desarrollado en este trabajo el control se basa en las tres últimas medidas de voltaje a través del *shunt*. El comando enviado a la fuente de alimentación trata de corregir la diferencia entre el valor actual (t) y el valor medido en los pasos anteriores, con una función que pesa las últimas diferencias (t–1 y t–2). Los pesos son 60% para el valor t, 25% para el valor t–1 y el 15% para t–2, estos porcentajes han sido evaluados a partir de la experiencia adquirida. Esta estrategia, aunque no corrige el ruido blanco de las oscilaciones naturales del circuito, reduce la dispersión de estos datos.

El montaje experimental para llevar a cabo la calibración con lámparas de 100W es más sencillo que el descrito anteriormente. Las lámparas de 100W están dispuestas dentro de una caja metálica tal que se mantiene siempre constante la distancia entre el filamento y el difusor (figura 5.9).



Figura 5.9. Diseño de la calibración con lámparas Bentham CL6 de 100W.

Se dispone además de una fuente de alimentación, Bentham 605, con una precisión de \pm 0.1V. Al igual que en el montaje para las lámparas de 1000W, se monitoriza la corriente que circula por la lámpara añadiendo para ello a este sistema una resistencia y un voltímetro de precisión. En la siguiente fotografía (figura 5.10) tomada durante una calibración realizada en el laboratorio óptico del Observatorio Atmosférico de Izaña, se muestra este dispositivo experimental.



Figura 5.10. Dispositivo experimental para la calibración con lámparas de 100W donde se ha enumerado los distintos elementos: (1) corresponde a la lámpara Bentham CL6 de 100W, (2) al voltímetro HP, (3) resistor, (4) fuente Bentham 605 y (5) espectrorradiómetro Bentham.

5.2.2. Análisis de las calibraciones

Mediante las calibraciones con lámparas estándar DXW de 100W y 1000W se pretende por una parte, obtener los factores de calibración para cada uno de los instrumentos, y por otra evaluar las posibles variaciones en la medida de la irradiancia espectral de los equipos a lo largo del tiempo, estabilidad temporal. Además, en todas las calibraciones se miden los diferentes picos (253.6506, 289.36, 296.728 302.15, 334.148, 365.0157, 404.6572, 435.83, 546.074 nm) de una lámpara de mercurio CL-Hg para poder corregir los desplazamientos en longitud de onda de los equipos.

Para evaluar los resultados de las calibraciones realizadas y determinar los factores de calibración necesarios para obtener los valores de irradiancias, se ha desarrollado una estrategia basada en la combinación de las magnitudes que se definen a continuación:

1. Evaluación de las lámparas medidas el mismo día.

$$\kappa = \frac{R_1^i}{R_2^i} \tag{5.2}$$

donde R_1^i y R_2^i representan las respuestas de las lámparas 1 y 2 respectivamente, en la calibración realizada el día *i*. Por respuesta de una lámpara se entiende el cociente entre la medida del equipo y la irradiancia absoluta que proporciona su certificado de calibración. Estos cocientes entre diferentes lámparas realizadas el mismo día permiten determinar si alguna de ellas ha presentado algún problema durante la medida, bien sea por la colocación de la misma o por la corriente que la atraviesa.

2. Evolución temporal de las lámparas.

$$\beta_{ant} = \frac{R_I^i}{R_I^{i-1}} \tag{5.3}$$

$$\beta_I = \frac{R_I^i}{R_I^I} \tag{5.4}$$

donde β_{ant} y β_l representan, respectivamente, los cocientes de la misma lámpara medida en la calibración del día *i* con la obtenida el día *i-1* y el cociente con la calibración realizada el primer día que se midió dicha lámpara. Estos cocientes dan cuenta de los cambios en el equipo, siempre combinando esta información con la anterior y con los datos de intensidad de la corriente que circula por la lámpara. La introducción del parámetro β_l es necesaria para eliminar calibraciones no válidas.

El proceso para determinar si una calibración es válida o no se basa en los siguientes criterios: en primer lugar se ha de comprobar que los cocientes entre lámparas realizados en la misma calibración (κ) sea inferior a un 2%, en segundo lugar que el cociente con la calibración anterior (β_{ant}) sea inferior al 3% y, finalmente, que con la primera calibración (β_l) sea inferior a un 4%. Gardiner (1997) estima en un 5% la incertidumbre asociada a una calibración absoluta. En cada uno de éstos pasos se comprueba que la intensidad que circula por la lámpara ha sido estable con una variación inferior al 0.1%. En la figura 5.11 se muestra un diagrama de bloques que esquematiza esta metodología.



Figura 5.11. Diagrama de flujo de la metodología desarrollada para determinar la validez de una calibración y por tanto determinar los factores de calibración.

5.2.2.1. Calibraciones para el Bentham ULL

Las tablas 5.1 y 5.2 resumen las calibraciones realizadas al espectrorradiómetro ULL durante el periodo 2002-2003 con lámparas DXW de 1000W y de 100 W respectivamente. Las lámparas se nombran según los dos últimos dígitos de su número de serie.

Fecha	Lámparas de 1000W
16/01/2002	04, 08, 85, 95
30/10/2003	05, 82, 95
03/11/2003	04, 81, 82, 95
	, , ,

Tabla 5.1. Resumen de las calibraciones realizadas al Bentham ULL con lámparas de 1000W.

Fecha	Lámparas de 100W	Fecha	Lámparas de 100W	
15/01/2002	31, 33, 48	02/01/2003	33, 48	
16/01/2002	40	27/01/2003	33, 48	
18/02/2002	48	11/02/2003	33, 48	
25/03/2002	33, 48	20/03/2003	33, 48	
24/07/2002	31, 48	27/03/2003	33	
21/08/2002	31, 48	23/04/2003	33, 48	
18/09/2002	31, 33	25/04/2003	48	
25/10/2002	33, 48	02/10/2003	33, 48	
08/11/2002	33, 48	17/10/2003	33, 48	
28/11/2002	33	28/10/2003	48	
04/12/2002	31, 33, 48	30/10/2003	33, 48, 61, 62	
		03/11/2003	48	

Tabla 5.2. Resumen de las calibraciones realizadas al Bentham ULL con lámparas de 100W.

Además de estas calibraciones se debe incluir la realizada en septiembre de 2001 dado que en esta ocasión se midieron tanto lámparas de 100W como de 1000W, lo cual ha permitido contrastar los dos tipos de lámparas.

En la figura 5.12 se presenta la desviación en longitud de onda correspondiente a las medidas de los picos de la lámpara de mercurio respecto a sus correspondientes valores teóricos; éstos siempre han sido inferior a ± 1.0 nm.



Figura 5.12. Evolución temporal de los desplazamientos en longitud de onda de los picos medidos frente a los teóricos para la lámpara de mercurio.

Nótese que estos desplazamientos son introducidos al *software* de forma que el equipo ya está corregido antes de realizar las medidas de las lámparas o de irradiancia solar. Posteriormente, para cada barrido espectral, los pequeños desplazamientos en longitud de onda son corregidos comparando los espectros solares con las líneas de Fraunhofer, aplicando el método desarrollado por Slaper (1995; 1997).



Figura 5.13. Evolución temporal del κ entre las lámparas 48 y 33 desde septiembre de 2001 a noviembre de 2003.
Dado que las lámparas de 100W que se han medido con mayor frecuencia son la 33 y 48, éstas han sido las seleccionadas para evaluar la estabilidad del equipo durante los dos años de medida. En primer lugar presentaremos los valores de κ para estas dos lámparas (figura 5.13).



Figura 5.14. Evolución temporal de la β_{ant} (*a*) *y de* β_1 (*b*) *para la lámpara 33.*

Con este análisis se observa que en todas las calibraciones, salvo la realizada el 23/04/03, verifican el criterio impuesto para κ ($\kappa \le 2$ %) para tomar estas dos lámparas válidas en una calibración. Para identificar si alguna de las lámparas ha tenido problemas en una calibración o si se ha producido un cambio en el equipo,

se analizan las evoluciones temporales de cada una de éstas lámparas. Esto es, el análisis de β_{ant} y β_l de las lámparas 33 (figura 5.14 (a) y (b)) y 48 (figura 5.15 (a) y (b)).



Figura 5.15. Evolución temporal de la β_{ant} y β_l para la lámpara 48.

Los resultados proporcionados por la evolución temporal de las lámparas (β_l y β_{ant}) muestran como en todo el periodo las lámparas se han mantenido estables con una variación inferior al 5% con algunas excepciones. Para determinar si estas irregularidades se han producido debido a cambios en el equipo es necesario

comprobar antes que éstas no son debidas a diferencias en la corriente con la que se operó las lámparas.

En cuanto al registro de intensidad de las lámparas de 100W hay que remarcar dos aspectos: el primero es que no en todas las calibraciones fue posible registrarla porque no se disponía del material necesario, y en segundo lugar, se produjo un problema en la fuente de alimentación Bentham. Ésta ha suministrado más voltaje del que se requería, de tal forma que todas las calibraciones realizadas durante el 2002 y 2003 exceptuando las dos últimas se realizaron con una intensidad promedio de 6.34 A, mientras las realizadas en septiembre de 2001, octubre y noviembre de 2003 se realizaron con una intensidad promedio de 6.30 A. En la figura 5.16 se presenta el cociente entre la irradiancia medida a 6.34 A frente a la que se obtiene operando a 6.30 A, para la lámpara 48 en la calibración del 30/10/03.



Figura 5.16. Cociente entre la irradiancia de la lámpara 48 medida con una intensidad de corriente de 6.34 A frente a la medida realizada a 6.30 A.

Se observa que una diferencia en la intensidad de corriente que circula por las lámparas de +0.04 A genera errores en la irradiancia que oscilan entre un 8% a 280 nm a un 3% a 700 nm. Estas diferencias pueden contribuir a encontrar valores de β superiores al 3% establecido como umbral para aceptar por buena la calibración.

En la tabla 5.3 se muestra los valores promedio y la desviación estándar de la intensidad de corriente con la que se operaron las lámparas 33 y 48 durante las calibraciones del periodo 2002-2003.

Fecha	Lámpara 48 (A)	Lámpara 33 (A)
15/01/2002	6.4175 ± 0.0002	6.4190 ± 0.0001
08/11/2002	_	6.3399 ± 0.0008
02/01/2003	6.3410 ± 0.0001	—
27/01/2003	6.3409 ± 0.0007	6.3406 ± 0.0008
11/02/2003	6.3417 ± 0.0002	6.3413 ± 0.0002
20/03/2003	6.3399 ± 0.0001	6.3396 ± 0.0005
27/03/2003	-	6.3427 ± 0.0006
23/04/2003	6.3406 ± 0.0001	6.3410 ± 0.0003
25/04/2003	6.3410 ± 0.0002	_
17/10/2003	6.3439 ± 0.0002	_
28/10/2003	6.3419 ± 0.0001	6.3448 ± 0.0003
30/10/2003	6.2997 ± 0.0002	6.2997 ± 0.0001
03/11/2003	6.3002 ± 0.0002	_

Tabla 5.3. Intensidad de corriente (A) registrada para las calibraciones de las lámparas de 100 W: 48 y 33.

Finalmente se puede concluir del análisis de las calibraciones realizadas con lámparas de 100W que el equipo ha mostrado un comportamiento estable durante el periodo de estudio, con un cociente promedio entre calibraciones de un $\pm 5\%$.

Para determinar los valores de irradiancia en una escala absoluta es necesario analizar las calibraciones realizadas con lámparas de 1000W en el laboratorio. De entre todas las lámparas que se han medido sólo las lámparas 04 y 95 han sido medidas en tres de las cuatro calibraciones, por lo que se presenta a continuación sus valores de κ y β_l (figura 5.17 (a), (b) y (c)). En ellas se observa que tanto κ como la β_l son inferiores al $\pm 2\%$, lo cual evidencia un buen comportamiento tanto de las lámparas como del equipo.

Estas lámparas han podido evaluarse frente a dos nuevas, 81 y 82, en las calibraciones realizadas en octubre y noviembre de 2003. Éstas lámparas han sido estacionadas y se les ha transferido la calibración en el laboratorio óptico de IZO (figura 5.18 (a) y (b)). En éstas se observa que mientras la lámpara 95 presenta una

diferencia entre un 3 y un 4% respecto a las lámparas 81 y 82, y éstas a su vez están en un $\pm 2\%$, las κ de la lámpara 04 con las lámparas 81 y 82 son de un 7% y un 5% respectivamente.



Figura 5.17. Cociente entre las lámparas 04 y 95 (a) y evolución temporal de éstas, (b) y (c) respectivamente.



Figura 5.18. Valores de κ entre las lámparas medidas en las calibraciones de octubre y noviembre de 2003: 95, 04, 82 y 81.

Al igual que ocurre con las lámparas de 100W es necesario comprobar la intensidad de corriente para cada lámpara en las diferentes calibraciones (tabla 5.4). Estos resultados muestran la gran estabilidad de la corriente que circula por las lámparas de 1000W.

Lómporo	Intensidad (A)			
Lampara	Enero 2002	Octubre 2003	Noviembre 2003	
95	8.0002 ± 0.0005	8.0004 ± 0.0007	8.0003 ± 0.0007	
04	8.0003 ± 0.0012	-	8.0005 ± 0.0011	
82	-	8.0013 ± 0.0022	7.9998 ± 0.0014	
81	-	-	8.0003 ± 0.0009	

Tabla 5.4. Intensidad de corriente (A) promedio y desviación estándar registrada para las calibraciones de las lámparas de 1000 W: 95, 04, 81 y 82.

Finalmente, demostrada la estabilidad del equipo a partir de la evolución temporal de las lámparas de 100W y descartada la lámpara 04 debido a las diferencias presentadas en la última calibración con las lámparas 81 y 82, los factores de calibración a aplicar se han obtenido a partir del promedio de las lámparas de 1000W: 81, 82 y 95 en la calibración de noviembre de 2003.

5.2.2.2. Calibraciones para el Bentham IZO

Las tablas 5.5 y 5.6 resumen las calibraciones realizadas al espectrorradiómetro localizado en la estación de IZO durante el periodo 2002-2003 con lámparas de 1000W y de 100W respectivamente.

Fecha	Lámparas de 1000W
15/01/2002	01, 85, 95
16/01/2002	04
12/09/2003	04, 95, 82

Tabla 5.5. Resumen de las calibraciones realizadas al Bentham IZO con lámparas de 1000W.

Fecha	Lámparas de	Fecha	Lámparas de
	100 W		100 W
14/01/2002	31, 40, 48	03/01/2003	31, 40
20/02/2002	31, 40	20/01/2003	31, 40, 61, 62
15/03/2002	31, 40	19/02/2003	31, 40, 61
17/04/2002	31, 40	17/03/2003	31, 40, 61, 62
08/05/2002	31, 40	16/04/2003	61, 62
24/05/2002	31, 40	13/05/2003	61, 62
12/06/2002	31, 40	06/06/2003	61, 62
29/07/2002	33, 40	03/07/2003	61, 62
07/10/2002	31, 33, 48, 40	17/07/2003	61, 62
24/10/2002	31	01/09/2003	61
06/11/2002	31, 40	30/09/2003	61, 62
05/12/2002	31, 40	28/10/2003	61, 62
		19/11/2003	61, 62
		11/12/2003	61, 62
		22/12/2003	61, 62

Tabla 5.6. Resumen de las calibraciones realizadas al Bentham IZO con lámparas de 100W.

A las calibraciones resumidas en las tablas anteriores hay que añadir una realizada en agosto de 2001 en el laboratorio óptico del Observatorio Atmosférico de Izaña, en la cual este equipo midió las lámparas: 31 y 40 de 100W, 04 y 95 de 1000W.



Figura 5.19. Evolución temporal de los desplazamientos en longitud de onda de los picos medidos frente a los teóricos para la lámpara de mercurio.

Al igual que con el espectrorradiómetro Bentham ULL, en todas las calibraciones se llevaron a cabo medidas con la lámpara de mercurio, con objeto de corregir los posibles desplazamientos en longitud de onda (figura 5.19).

El control de este equipo se realizó con dos grupos de lámparas de 100W: 31 y 40 durante el 2002 y a partir del 2003 se introdujeron dos lámparas nuevas, 61 y 62. Estas cuatro lámparas han sido medidas simultáneamente en dos calibraciones: 20/01/03 y 17/03/03, de forma que se ha podido comprobar la fiabilidad de las mismas así como la del equipo. Por tanto, para este equipo tenemos dos valores de κ , uno para cada grupo de lámparas (figura 5.20).



Figura 5.20. Evolución temporal de las κ entre las lámparas 31-40, y 61-62 desde febrero de 2002 a diciembre de 2003.

Se observa como los dos grupos de lámparas de 100W, 31-40, y 61-62, presentan diferencias menores al 5% con la excepción de cuatro calibraciones: octubre de 2002, enero, mayo y noviembre de 2003. Éstas se evaluarán a partir de las evoluciones temporales, β_{ant} y β_l , de las cuatro lámparas y también a partir de las intensidades de corriente para determinar si esta diferencia se debe a la calibración o bien al espectrorradiómetro (figuras 5.21 y 5.22). Por otra parte, hay que resaltar el buen acuerdo entre lámparas, ±3%, en tres de las cuatro calibraciones en las que coinciden (20/01/03 y 17/03/03).



Figura 5.21. Evolución temporal de la lámpara 40 β_{ant} y β_1 (a) y para la lámpara 31 (b).



Figura 5.22. Evolución temporal ($\beta_{ant} y \beta_l$) de las lámparas 61 (a) y 62 (b).

De las cuatro lámparas de 100W se ha descartado la 40 porque al final del periodo presenta valores de β_l de 0.9 lo que genera valores de κ por encima del criterio establecido ($\kappa \le 2\%$). Al contrario, la lámpara 31 ha mostrado un comportamiento muy estable salvo, como se puede observar del análisis de β_l y β_{ant} , en la calibración del 24/10/02. Finalmente, se observa una oscilación en la evolución temporal de las últimas, 61 y 62, lo cual se explica en parte por las

diferencias en la intensidad de corriente con la que se operaron tabla 5.7 y figura 5.23. Estas diferencias oscilan entre 0.1-0.5% con un calibración en junio de 2003 en la que esta diferencia es de un 1.2%, valores que hacen que los cocientes de estas lámparas en irradiancia oscilen para estas calibraciones en $\pm 10\%$.

Easha	Intensidad (A)					
Fecha	Lámpara 31	Lámpara 40	Lámpara 61	Lámpara 62		
29/07/02	-	6.339 ± 0.012	-	_		
07/10/02	-	6.4175 ± 0.0066	-	_		
24/10/02	6.3749 ± 0.0052	—	-	—		
06/11/02	6.5000 ± 0.0077	6.4147 ± 0.0098	-	—		
05/12/02	6.3283 ± 0.0025	6.3287 ± 0.0015	—	—		
03/01/03	6.3668 ± 0.0066	6.3450 ± 0.0024	—	—		
17/03/03	6.3389 ± 0.0033	6.3443 ± 0.0019	6.3388 ± 0.0021	6.3101 ± 0.0008		
16/04/03	6.3169 ± 0.0013	6.3370 ± 0.0020	6.3222 ± 0.0020	6.3239 ± 0.0023		
13/05/03	—	—	6.3380 ± 0.0035	6.3262 ± 0.0013		
06/06/03	—	—	6.4379 ± 0.0095	6.392 ± 0.016		
03/07/03	_	_	6.313 ± 0.040	6.3096 ± 0.0010		
17/03/03	—	—	6.353 ± 0.011	6.3420 ± 0.0097		
01/09/03	_	_	6.300 ± 0.020	_		

Tabla 5.7. Intensidad de corriente registrada para las calibraciones de las lámparas de 100 W: 31, 40, 61 y 62.



Figura 5.23. Evolución temporal ($\beta_{ant} y \beta_l$) de la intensidad de corriente para las lámparas 61 (a) y 62 (b).

Como en el caso anterior la irradiancia absoluta del equipo se determina a partir de los factores de calibración obtenidos del análisis de lámparas de 1000W. Se han utilizado las lámparas 04 y 95 en las calibraciones de 2001, 2002 y en la de septiembre de 2003, donde se introdujeron las nuevas: 82 y 83. En la figura 5.24 (a) se presentan la κ entre las lámparas 04 y 95 de 2001 a 2003, y en las 5.24 (b) y (c) la evolución temporal de éstas, β_{ant} y β_l , en el mismo periodo. En ellas se observa diferentes valores de κ desde 2.5% en 2001, 0.3% en 2002 y 5% en 2003, según la evolución del las lámparas ambas parecen no haber cambiado entre 2001-2002, pero sí aparece una diferencia de un 5% en 2003 para la 95. Para comprobar que estas diferencias son debidas a la lámpara es necesario comprobar su intensidad de corriente (tabla 5.8) y además su cociente frente a las lámparas 82 y 83 (figura 5.25).



Figura 5.24. Cociente entre las lámparas 04 y 95, (a), y evolución temporal de éstas, (b) y (c) respectivamente.



Figura 5.25. Cociente entre las lámparas 04, 95, 82 y 83 durante la calibración de septiembre de 2003.

De los resultados anteriores así como de los encontrados para el Bentham ULL, se ha descartado la lámpara 04 porque ha perdido la calibración: la desviación frente a las lámparas 95, 83 y 82 en 2003 es mayor de un 8%. Dado que las lámparas 82 y 83 fueron medidas con un intervalo en longitudes de onda excesivamente amplio (5 nm) han sido descartadas para calibrar las medidas de irradiancia. Para ello se ha utilizado únicamente la lámpara 95. En la tabla 5.8 se presenta la intensidad de corriente con la que se operaron dichas lámparas.

Faaba	Intensidad (A)		
recha	Enero 2002	Septiembre 2003	
Lámpara 04	7.9995 ± 0.0062	7.9990 ± 0.0073	
Lámpara 95	7.9989 ± 0.0060	7.9983 ± 0.0064	
Lámpara 82	—	7.9985 ± 0.0062	

Tabla 5.8. Intensidad de corriente (A) registrada para las calibraciones de las lámparas de 1000W.

5.3. CAMPAÑAS DE INTERCOMPARACIÓN

Las campañas de intercomparación de instrumentos son fundamentales para evaluar la metodología desarrollada, QA *(Quality Assurance)*, y poder así comparar niveles de radiación entre diferentes observatorios.

Así, los dos espectorradiometros Bentham (ULL e IZO) participaron en la primera intercomparación Ibérica de instrumentos para la medida de radiación UV-Visible, celebrada en las instalaciones que el Instituto Nacional de Técnica Aerospacial, CEDEA-INTA, posee en el Arenosillo (Huelva) en septiembre de 1999 y en la campaña QASUME, realizada en junio de 2005 en el Observatorio Atmosférico de Izaña, Tenerife. Por otra parte, el espectrorradiómetro Optronic participó en la campaña VELETA2002 celebrada en Granada en julio de 2002.

5.3.1. Arenosillo1999

La primera intercomparación Ibérica de instrumentos para la medida de radiación UV-Visible se llevó a cabo entre el 31 de agosto y el 10 de septiembre de 1999 en el Centro de Experimentación de El Arenosillo (CEDEA-INTA). En esta intercomparación participaron prácticamente la totalidad de espectrorradiómetros y radiómetros de banda ancha utilizados por los grupos españoles que se dedican a la medida de radiación solar. En la tabla 5.9 se muestran los espectrorradiómetros participantes y la institución a la que pertenecen.

Esta intercomparación fue planteada con dos objetivos: por un lado evaluar el estado actual de los instrumentos y por otro, caracterizarlos y calibrarlos frente a una referencia común, que fue establecida durante la campaña. Así, tras la instalación de los instrumentos se realizó una intercomparación durante dos días naturales 246 y 247 (3 y 4 de septiembre). Posteriormente se trasladaron los equipos al laboratorio, donde se realizó la caracterización y calibración de los

Instrumento	Código	Institución	Estación de Medida	
Drawar MI/ III	171	INIM	Observatorio Atmosférico de	
Diewei MK-III	IZ1	IINM	Izaña (Tenerife)	
Pontham DM 150	172	INIM	Observatorio Atmosférico de	
Denuiaiii Divi 150	122	IINIM	Izaña (Tenerife)	
Brewer MK-IV	COB	INM	A Coruña	
Brewer MK-IV	MAB	INM	Madrid	
Brewer MK-IV	MUB	INM	Murcia	
Brewer MK-II	ZAB	INM	Zaragoza	
Brewer MK-III	ARB	INTA	El Arenosillo	
Brewer MK-II	POB	IMP	Azores	
Drower MV II	CAB	CAD	CAD DEEEDENCIA	Instruments Ozone Service,
DIEWEI MIK-II		REFERENCIA	Canadá	
Bentham DM 150	ULL	Universidad de La Laguna	La Laguna	
Optronic 754	UVO	Universidad de Valencia	Valencia	
Oriel MS 257	GIO	Universidad de Girona	Gerona	

mismos frente a una lámpara común, calibrada frente a una NIST (6, 7 y 8 de septiembre).

Tabla 5.9. Instrumentos espectrales participantes en la intercomparación.

Para garantizar una correcta comparación entre instrumentos es necesario que las condiciones de medida sean uniformes para todos los participantes. Así, los equipos midieron de forma simultánea desde las 6:30 hasta las 18:30 UTC cada media hora, en el rango espectral 290-325 nm con un paso 0.5 nm, de forma que la medida de cada longitud de onda se realizó cada 3 segundos.

Durante los días de intercomparación (246 y 247), los instrumentos utilizan la calibración propia, es decir, utilizan como referencia el estándar de radiación propio de cada instrumento. Posteriormente emplean una medida de un estándar común (lámpara NIST), lo cual permite evaluar si las diferencias que se observan entre los instrumentos provienen del estándar propio de cada uno de ellos o de un mal funcionamiento instrumental.

La estación del Arenosillo está localizada en la región Suroeste de España (37.1°N 6.7°W 42 m.s.n.m) y durante la mayor parte del año esta región está caracterizada por un albedo superficial constante, de 0.1 en la región visible del espectro y 0.05 en la región UV (De la Morena, 2004). Las condiciones meteorológicas fueron muy estables durante toda la campaña (Cuevas et al., 2004).

A continuación se presenta el esquema de medida de los equipos participantes (tabla 5.10) del cual, el grupo de Observación de la Tierra y la Atmósfera de la Universidad de la Laguna junto con el grupo del Observatorio Atmosférico de Izaña, fueron responsables. El dispositivo experimental empleado para la calibración con lámparas de 1000W ha sido descrito en el apartado 5.2.1. Tanto el desarrollo experimental como los resultados han sido publicados en Díaz et al. (2004).

Facha	Equipo		Lámpara	
recha	Equipo	85	95	04
06/09/99	ULL	✓	\checkmark	\checkmark
	IZ1		\checkmark	\checkmark
	IZ2	✓	\checkmark	\checkmark
07/09/99	UVO			\checkmark
	UVL			\checkmark
	BAL			\checkmark
	VAL			\checkmark
	GIO			\checkmark
	MUB			\checkmark
	COB			\checkmark
	IZ2	✓	\checkmark	\checkmark
08/09/99	IZ2	✓		
	MAB			\checkmark
	ZAB			\checkmark
	POB			\checkmark
	CAB			\checkmark
	ARB	✓	\checkmark	\checkmark

Tabla 5.10. Esquema de calibración de los espectrorradiómetros durante la campaña Arenosillo 1999.

En la figura 5.26 se muestran los valores de intensidad promedio y desviación estándar de las tres lámparas (04, 85 y 95) durante los tres días de calibración para cada espectrorradiómetro participante. Como se ha descrito en apartados anteriores, estas lámparas deben operarse a 8.0000 A dado que han sido calibradas en estas condiciones. La intensidad promedio con la que se operaron dichas lámparas durante esta campaña fue de 8.0000 ± 0.0012 A para la lámpara 04, 8.0010 ± 0.0002 A para la 85 y 8.0000 ± 0.0024 A para la 95. Se concluye por tanto, que el sistema experimental proporciona una intensidad de corriente estable con una desviación inferior al 0.015%.



Figura 5.26. Intensidad de corriente promedio y desviación estándar con la que se operaron las lámparas 04, 85 y 95 durante los tres días de medidas.

Para validar la metodología de calibración de cada equipo, así como para determinar sus factores de calibración, se calcularon los cocientes entre las medidas de las diferentes lámparas (04, 95 y 85) utilizando los coeficientes de calibración obtenidos por cada grupo frente a los calculados durante la campaña con las medidas del laboratorio. Como ejemplo se presentan en la figura 5.27 los correspondientes al equipo Bentham ULL, el resto se puede consultar en Díaz et al. (2004).

Estos resultados proporcionan información sobre el error de los diferentes equipos midiendo irradiancia solar durante los días de la intercomparación. Así casi todos los equipos presentaron un error de $\pm 5\%$, las excepciones fueron los equipos de VAL y GIO cuyo error se situó en $\pm 10\%$.



Figura 5.27. Cociente entre las medidas de las lámparas 04, 85 y 95 con los factores de calibración originales y los obtenidos durante la campaña por el Bentham ULL.

Para comparar las medidas de diferentes instrumentos es necesario que éstas se convolucionen con una misma función rendija. Esta se obtiene a partir de las medidas de los picos de la lámpara de mercurio y viene caracterizada por la altura a anchura mitad, FWHM, la cual se muestra en la tabla 5.11.

Equipo	FWHM
IZ1	0.62
IZ2	0.55
ULL	0.55
UVO	2.00
UVL	6.00
GIO	2.00
MUB	0.60
ZAB	0.65
COB	0.60
CAB	0.55
MAB	0.60
ARB	0.62

Tabla 5.11. Altura a anchura mitad de los equipos participantes.

El proceso de convolución y deconvolución de los espectros solares se realiza con el método desarrollado por Slaper (1995; 1997). Además, este algoritmo mediante comparación con las líneas de Fraunhofer del espectro solar corrige los pequeños desplazamientos en longitud de onda de éstas.

Para evaluar las diferencias relativas entre instrumentos se eligió como referencia el promedio dado por los equipos: Brewer ARB, Bentham ULL y Brewer IZ1 dado que fueron los equipos más estables durante la campaña (Díaz et al., 2004). En las figuras 5.28 (a) y (b) se muestran los desplzamientos en longitud de onda de estos equipos para los días de intercomparación 246 y 247 respectivamente; y las figuras 5.29 (a) y (b) muestran los cocientes de las medidas de irradiancia solar realizadas a las 12:30 UTC de los equipos participantes frente a la referencia los mismos días.



Figura 5.28. Desplazamientos en longitud de onda para los equipos ULL, IZ1 y ARB durante los días 246 (a) y 247 (b).



Figura 5.29. Cociente de la medida de irradiancia solar realiza a las 12:30 UTC del día 246 (a) y 247 (b) respecto a la referencia.

En general los equipos presentan un buen acuerdo entre sí inferior al 10% en la mayoría de los casos, con las excepciones de GIO, UVO y VAL dado que estos equipos no están diseñados para medir en el rango UV (Redondas et al., 2004).

5.3.2. VELETA2002

En el marco del proyecto coordinado REN CLI2000-0903-C03 financiado por la CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología), se desarrolló la campaña VELETA2002 en julio de 2002 en el macizo de Sierra Nevada, Granada. El objetivo de esta campaña consistió en determinar los efectos de la elevación y los aerosoles sobre la radiación ultravioleta que llega a superficie. Para tal fin se instalaron una serie de radiómetros y espectrorradiómetros (tabla 5.12) en ambas laderas de Sierra Nevada, desde el nivel del mar hasta 3400 m (Alados-Arboledas et al., 2003).



Figura 5.30. Base militar de Armilla donde se llevó a cabo la intercomparación de instrumentos.

La campaña se organizó en dos fases: una primera de calibración e intercomparación de los equipos y otra, de medida en diferentes estaciones situadas a distintas altitudes. En la primera fase se evaluaron las diferencias relativas en las medidas de los distintos instrumentos para poder calcular las variaciones reales en la irradiancia medida de una estación a otra. El Grupo de Observación de la Tierra

y la Atmósfera de la Universidad de La Laguna fue el responsable de establecer la siguiente metodología de la calibración. El esquema seguido fue:

- Medida de los diferentes picos con una la lámpara de mercurio (CL-Hg), para poder corregir los espectros en longitud de onda.
- Obtención de la función rendija, necesaria para convolucionar los espectros a una misma FWHM e intercompararlos. Se utilizó el pico de la lámpara de mercurio en 253.65 nm, midiendo 2 nm antes y 2 nm después con el paso más fino que cada instrumento pudo resolver.
- Medidas de las diferentes lámparas disponibles y compatibles con las distintas ópticas de entrada de los equipos, intercambiando también las fuentes de alimentación.

En la segunda semana (13-20 de julio) cada equipo calibró con la metodología y lámparas usadas habitualmente en sus laboratorios.

La intercomparación de los equipos se llevó acabo durante los días 10 (191) y 11 (192) de julio de 2002, en los que se realizaron medidas simultáneas de radiación global y difusa cada 15 minutos. El rango espectral fue de 290-365 nm cada 0.5 nm, y de 370-800 cada 5 nm para aquellos equipos que podían medir en la región VIS-NIR. El intervalo temporal entre longitudes de onda fue de 3 segundos. Con este esquema cada medida del espectro solar abarca unos 12 minutos, 7.5 minutos en el primer rango y 4.5 minutos en el segundo. En esta fase los equipos midieron con los factores de calibración obtenidos con sus propias lámparas.

Equipo	Institución	Código	Estación
Brewer MK III	INTA (Instituto Nacional de Técnica Aerospacial) El Arenosillo	ARB	Armilla
Bentham DM150	Universidad de Granada	UGR	Armilla Sabinas
Bentham DM150	Universidad de Barcelona	UBB	Armilla Veleta
Optronic 754	Universidad de Valencia	UVO	Armilla
Optronic 752	Universidad de La Laguna	ULL	Armilla Motril
Oriel MS257	Universidad de Girona	UGI	Armilla Pitres
Macam SR9910	Universidad de La Rioja	URM	Armilla

Tabla 5.12. Espectrorradiómetros participantes en la campaña VELETA 2002.

5.3.2.1. Fase de calibración

Como se indicó anteriormente, la medida de los picos de la lámpara de mercurio permitió la obtención de la función rendija de los espectrorradiómetros participantes (figura 5.31). La tabla 5.13 muestra la anchura a altura mitad (FWHM) de los mismos.

Equipo	FWHM (nm)
ARB	0.62
UGR	1.18
UBB	1.35
UVO	1.60
ULL	1.10
UGI	1.80
URM	1.90

Tabla 5.13. Altura a anchura mitad de los equipos participantes.



Figura 5.31. Función rendija de los espectrorradiómetros participantes en la campaña VELETA 2002.

Mediante las calibraciones con lámparas estándar se pretende, de una parte obtener los factores de calibración de cada uno de los instrumentos, y de otra evaluar las posibles variaciones en la medida de la irradiancia espectral de los equipos a lo largo del tiempo, es decir, su estabilidad temporal.

Los instrumentos que han podido ser analizados en la campaña Veleta2002 en lo que se refiere a su estabilidad son UBB, UGR y ULL. Estos espectrorradiómetros midieron lámparas de calibración tanto en su estancia en Armilla en la fase de intercomparación, como en sus respectivos emplazamientos durante la segunda semana por lo que ha sido posible comprobar su estabilidad.

Dado el diseño de la campaña, la calibración se ha realizado con lámparas de 100W al no existir un laboratorio de calibraciones en el que hubiese sido posible operar con las de 1000W. Las lámparas utilizadas han sido: CL6#31 y CL6#48 de la Universidad de La Laguna, CL#52 y CL#51 de la Universidad de Barcelona y la CL#72 perteneciente a la Universidad de Granada. El esquema de medida se presenta en la tabla 5.14.

Lámporo	UI	BB UGR		ULL		
Lampara	1 ^a S.	2 ^a S.	1 ^a S.	2 ^a S.	1 ^a S.	2 ^a S.
31					\checkmark	\checkmark
48	\checkmark				\checkmark	\checkmark
51	\checkmark					
52	\checkmark	\checkmark			\checkmark	
72				\checkmark		

Tabla 5.14. Esquema de medidas de las lámparas de 100W.

Como se ha comentado anteriormente uno de los factores más importantes a tener en cuenta a la hora de transferir la calibración de una lámpara a un instrumento es la intensidad de corriente a través del filamento de la lámpara. Las fuentes de alimentación (fuentes Bentham, descritas en el apartado 5.2) empleadas durante la calibración de los instrumentos poseen sistemas de control capaces de mantener esta corriente de forma constante. Para comprobar la bondad de dicho control se ha empleado un sistema electrónico propio.

La tabla 5.15 muestra las intensidades registradas así como la estabilidad de diferentes lámparas empleadas en Armilla. Se observa como en el peor de los casos el error cometido durante la calibración es inferior al 0.15%, lo que se traduce en un error en la irradiancia inferior al 2% a 280 nm.

Lámpara 48	Equipo	Fecha	Intensidad promedio (A)	Desv. Tip.(A)
	UBB	09/07/02	6.4100	0.0100
	ULL	08/07/02	6.4199	0.0033
Lámpara 72	Equipo	Fecha	Intensidad promedio (A)	Desv. Tip.(A)
	UBB	09/07/02	6.4093	0.0079
	UGR	09/07/02	6.4139	0.0030
Lámpara 31	Equipo	Fecha	Intensidad promedio (A)	Desv. Tip.(A)
	ULL	08/07/02	6.4224	0.0027
Lámpara 52	Equipo	Fecha	Intensidad promedio (A)	Desv. Tip.(A)
	ULL	08/07/02	6.4180	0.0035
	UBB	09/07/02	6.4057	0.0060
Promedio total			6.4119	0.0048

Tabla 5.15. Resumen de la intensidad promedio y desviación estándar con la que se operaron las diferentes lámparas de calibración

Para esta calibración se han obtenido una serie de parámetros que permiten analizar, finalmente, la estabilidad de los equipos.

- *Cuentas* (C): Niveles digitales generados por cada instrumento en cada medida de las lámparas de calibración.
- Factores de calibración calculados (FCC): Dado que se conoce la respuesta espectral de cada lámpara se han obtenido los factores de calibración para cada instrumento y medida según la expresión FCC(λ)=I(λ)/C, donde I(λ) es la radiación en W/m² que emite la lámpara y C son las cuentas medidas con el espectrorradiómetro. A estos factores de calibración así calculados se les ha denominado "factores de calibración calculados" (FCC).
- Cociente entre los factores de calibración no usados frente a los calculados (FCNU/FCC): Este cociente permite ver si existen diferencias entre los factores de calibración obtenidos por los responsables de los equipos durante la campaña, donde FCNU son los factores de calibración calculados pero no utilizados para evaluar los niveles de energía.

 Factores de calibración usados (FCU): factores de calibración calculados y utilizados para generar los datos de irradiancia espectral.

La linealidad del equipo y/o conservación de calibración lámparas se ha evaluado a partir del cociente entre las irradiancias de dos lámparas y el cociente entre las cuentas obtenidas por el equipo para las mismas. Por otra parte, la estabilidad del equipo, esto es su comportamiento entre las dos semanas de intercomparación, se ha analizado a partir de los FCC de ambos periodos de tiempo.

Los resultados que se presentan a continuación son los obtenidos para el espectrorradiómetro Optronic de la Universidad de la Laguna (ULL), pudiéndose consultar el resto de equipos en el apéndice A y en Díaz et al., (2004). En primer lugar se muestran los resultados para la calibración realizada durante la primera semana en la estación de Armilla: en la figura 5.32 (a) los FCC para las tres lámparas medidas 52, 32 y 48 y en la (b) el cociente entre los FCU y el promedio calculado; en la figura 5.33 (a) el cociente entre los FCU y los FCC para las mismas lámparas y la figura 5.34 (b) muestra los cocientes entre cuentas e irradiancias para las lámparas, 52 vs 48. Durante la segunda semana este equipo realizó varias calibraciones mostrando comportamientos diferentes, por lo que el análisis de estos datos se ha dividido en dos periodos: el primero hasta el día 198 y el segundo a partir del día 199. Así, en la figura 5.35 (a) y (b) se presenta los FCC para las lámparas 31 y 48 y el cociente entre los FCU y el promedio calculado; en la figura 5.36 los cocientes entre los FCU y los FCC de las lámparas 31(a) y 48 (b); y en la figura 5.36 (c) los cocientes de cuentas e irradiancias entre las lámparas 31 vs 48 para la primera calibración de la segunda semana. Las figuras 5.37 y 5.38 corresponden a estos mismos parámetros para la segunda calibración de la segunda semana. En último lugar se comparan los resultados de las dos semanas.



Figura 5.32. Factores de calibración calculados (FCC) para las lámparas 31, 48 y 52 (a) y cociente entre FCU y el promedio calculado.



Figura 5.33. Cocientes entre factores de calibración (FCU/FCC) para las lámparas 52 (a) y cocientes de cuentas e irradiancias entre las lámparas: 52 vs 48 (b) en Armila.



Figura 5.34 Factores de calibración calculados (FCC) para las lámparas 31 y 48 (a) y cociente entre FCU y el promedio calculado durante la segunda semana en la estación de Motril.



Figura 5.35. Cocientes entre los FCU y los FCC para las lámparas 31(a) y 48 (b). La figura (c) presenta los cocientes de cuentas e irradiancias entre las lámparas 31 vs 48.



Figura 5.36. Factores de calibración calculados (FCC) para las lámparas 31 y 48 (a) y cociente entre FCU y el promedio calculado durante la segunda semana el día 199 (b).



Figura 5.37. Cocientes entre los factores de calibración usados y los calculados para las lámparas 31(a) y 48 (b). La figura (c) muestra los cocientes de cuentas e irradiancias entre las lámparas 31 vs. 48.

Finalmente se muestran los resultados correspondientes a la comparación de las tres calibraciones realizadas en la campaña para el espectorradiómetro Optronic ULL. La figura 5.38 (a) y (b) muestran los FCC y el cociente de éstos entre las tres calibraciones realizadas respectivamente; y la figura 5.39 (a), (b), (c), (d), (e) y (f) presenta estos cocientes para cada lámpara y periodo de calibración.



5.38. Factores de calibración calculados en los tres periodos (a) y los correspondientes cocientes (b).

Este instrumento ha variado enormemente su comportamiento entre las dos semanas de medida, si bien es de destacar una buena estabilidad durante su permanencia en Armilla, con resultados incluso muy aceptables en lo que a linealidad del equipo con las lámparas se refiere. Sin embargo, es más que notable la diferencia observada la segunda semana, donde se encuentran discrepancias en los FCU entre lámparas y días. Asimismo, la linealidad observada con las lámparas en la primera semana se pierde completamente durante la segunda. Por todo ello aparecen grandes variaciones entre los tres grupos de factores de calibración obtenidos.



5.39. Cociente entre los factores de calibración de las lámparas 31 y 48 entre la 1^a y 2^a semana (a) y (b) para la 31, (d) y (e) para la 48 y entre las dos calibraciones realizadas durante la 2^a semana (c) y (f) para las lámparas 31 y 48 respectivamente.

Como se indicó al principio del apartado este análisis se llevó acabo además para los Bentham UBB y UGR cuyos resultados se muestran en el apéndice A. Los resultados muestran para UBB que los FCC coinciden con los FCNU calculados por los operadores del equipo. Sin embargo los FCU son 3.35 veces superiores a los FCC para todas las lámparas. Se ha sugerido rehacer los cálculos con los FCNU. Por otro lado, las medidas de las lámparas muestran una gran repetibilidad del instrumento con diferencias entre medidas inferiores al 0.5%. A partir de los datos FCNU y los FCC para todas las lámparas usadas en las dos semanas, se puede indicar que el equipo se ha mostrado muy estable. Los FCU muestran una gran diferencia entre semanas debido probablemente a una calibración incorrecta de la lámpara utilizada en el pico Veleta, la cual sirvió de calibración para toda la campaña. Por su parte para el Bentham UGR tanto los FCNU como los FCC coinciden en ambas semanas. Sin embargo, existe una diferencia del 5% entre los FCU y los FCNU (o FCC) en la primera semana, que llega a ser del 25% en la segunda. A tenor de las medidas de este equipo con respecto al de referencia se ha recomendado mantener los FCU, ya que parecen ser mejores que los calculados durante la campaña. Es de destacar en la calibración de la segunda semana, en las gráficas que muestran las cuentas, una disminución apreciable en la medida de la lámpara (Apéndice A). Con respecto a los FCC y FCNU se observa una diferencia del 25% entre semanas debido probablemente a una incorrecta configuración del dispositivo experimental, bien debido a la disposición de la lámpara, bien a una intensidad inapropiada suministrada por la fuente de alimentación de la lámpara.

5.3.2.2. Fase de intercomparación

Para eliminar el ruido que producen las características propias de cada equipo, éstos se convolucionan con una misma función rendija de anchura a altura mitad de 1 nm. Esto se lleva a cabo al igual que en la campaña anterior aplicando el algoritmo desarrollado por Slaper (1995; 1997), el cual además corrige los desplazamientos en longitud de onda (figura 5.40).



Figura 5.40. Desplazamiento en longitud de onda para cada espectrorradiometro durante los días de intercomparación 191 y 192. Cada línea corresponde a una medida.

Tras corregir los espectros en longitud de onda se ha evaluado su diferencia frente a la referencia común. Ésta ha sido el Brewer del INTA, ya que es un equipo que ha mostrado un comportamiento muy estable durante la intercomparación. En la figura 5.41 se muestra su evolución en las medidas de las lámparas de calibración, tanto antes (día 176), como durante (día 183) y después de la intercomparación (días 237 y 266), de tal forma que se puede comprobar la estabilidad de este instrumento (tabla 5.15). Si bien no está termostatizado, el hecho de calibrar con lámparas de mercurio de forma automática antes de cada medida le permite tener una gran precisión en lo que a desplazamiento en longitud de onda se refiere, mostrándose como el equipo con las menores desviaciones en este aspecto.



Figura 5.41. Cociente entre las lámparas medidas en la campaña (183) y las realizadas a posteriori (266) respecto a la realizada antes de la misma (176).

Lámpara	56	56	58	59	60
	(D183/D176)	(D237/D176)	(D237/D176)	(D266/D176)	(D266/D176)
Mínimo	0.9930	0.9767	0.9925	0.9660	1.0177
Máximo	1.0071	1.0001	1.0222	1.0108	1.0351
Media	0.9989	0.9905	1.0096	0.9930	1.0268
Mediana	0.9988	0.9951	1.0122	0.9977	1.0282
Dev. Std	0.0035	0.0088	0.0089	0.0157	0.0059

Tabla 5.15. Estadísticos descriptivos de los cocientes entre las medidas de las lámparas para el Brewer ARB.

A continuación se presentan los cocientes obtenidos para cada equipo y día de intercomparación. Se han calculado dos tipos de evoluciones, una en función de la longitud de onda y otra del tiempo. Se dan para cada día y tipo de cocientes los diferentes estadísticos: M, media; MBD (*mean bias deviation*) desviación del sesgo promedio; MAD (*mean absolute deviation*) desviación absoluta promedio, y RMSD (*root mean square deviation*) desviación cuadrática media. Para cada día se han obtenido *n* cocientes que se representan por $R_t(\lambda)$, donde *t* es el número de la medida, i.e., t = 1, ..., n.

- Media (M)

a) Medias en función del tiempo t:

Se ha obtenido el valor medio para cada cociente $R_t(\lambda)$ y su desviación estándar, de tal forma que aparecen tantas medias y desviaciones estándar como cocientes espectrales (t = 1, ..., n).

$$M(t) = \frac{1}{n} \sum_{\lambda i}^{\lambda f} R_i(\lambda) \quad para \ t \ fijo$$
(5.5)

Se han calculado los promedios en dos intervalos diferentes 290-363 nm y 300-363 nm debido a la dificultad de algunos espectrorradiómetros para medir en el rango 290-300 nm. De esta forma se han obtenido n valores de M(t), tantos como cocientes en un día, los cuales han sido representados para analizar la evolución diaria.

b) Medias en función de λ :

$$M(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^{n} R_t(\lambda) \text{ para } \lambda \text{ fija}$$
(5.6)

En este caso se tienen tantos valores de $M(\lambda)$ como longitudes de onda. Con estas $M(\lambda)$ se comprueba como varía la media en función de la longitud de onda.

- Desviación absoluta promedio (MAD)
 - Al igual que para la media se tienen dos casos:
 - a) En función del tiempo:

$$MAD(t) = \frac{1}{n} \sum_{\lambda i}^{\lambda f} \left| R_{t}(\lambda) - \overline{R}_{t}(\lambda) \right|, \quad para \ t \ fijo$$
(5.7)

donde como antes $R_t(\lambda)$ es el cociente y $\overline{R}_t(\lambda)$ es el valor medio para un *t* fijo. El estudio de este parámetro nos permite ver como varía la desviación absoluta promedio en función de la hora del día.

b) En función de la longitud de onda:

$$MAD(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^{t=n} \left| R_t(\lambda) - \overline{R}_t(\lambda) \right|, \quad para \ una \ \lambda \ fija \tag{5.8}$$

- Desviación promedio del sesgo (MBD)
 - a) En función de t:

$$MBD(t) = \frac{1}{n} \sum_{\lambda i}^{\lambda f} (R_i(\lambda) - I), \text{ en función del tiempo}$$
(5.9)

b) En función de la longitud de onda:

$$MBD(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^{l=n} (R_t(\lambda) - l), \quad para \ una \ \lambda \ fija$$
(5.10)

- Root Mean Square Deviation (RMSD)
 - a) En función del tiempo, t

$$RMSD(t) = \sqrt{\frac{l}{n} \sum_{\lambda i}^{\lambda f} (R_t(\lambda) - \overline{R}_t(\lambda))^2}, \text{ para cada tiempo}$$
(5.11)

Este parámetro muestra la dispersión de los datos en torno a la media según la hora del día.

b) En función de la longitud de onda:

$$RMSD(\lambda) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^{t=n} (R_t(\lambda) - \overline{R}_t(\lambda))^2}, \text{ para todas las } \lambda$$
(5.12)

Permite ver la dispersión de los datos en torno a la media según la longitud de onda.
En este capítulo se presentan sólo los valores de estas magnitudes para los equipos Bentham UGR que, junto con el equipo de referencia Brewer ARB, se utilizaran para evaluar la influencia de los aerosoles atmosféricos en la radiación UV (Capítulo 6) y para el Optronic ULL (el resto se puede consultar en el apéndice A y en Díaz et al., (2004; 2006). Debido al ruido que aparece en los equipos en el rango comprendido entre 290 y 300 nm, se muestran solamente las tablas de estadísticos en función del tiempo desde 300 hasta 363 nm, tablas 5.16, 5.17 y 5.18, y figuras 5.42 y 5.43.



Figura 5.42. Cocientes en función de la longitud de onda de los equipos ULL (a y b) y UGR (c y d) frente a la referencia ARB durante los días 191 y 192 respectivamente.



Figura 5.43. Cocientes en función del tiempo de los equipos ULL (a y b) y UGR (c y d) frente a la referencia ARB durante los días 191 y 192 respectivamente.

Los resultados muestran para el equipo UGR un cocientes promedio de 1.00 y 1.01 para los días de intercomparación; las dispersiones son también las mínimas detectadas para todo el conjunto de datos, por lo que no ha sido necesario recalibrar este instrumento. Sí es de destacar que la media de cocientes en función del tiempo presenta valores algo más altos, principalmente para el segundo día de intercomparación.

Equipo: UGR								
	N	Л	MBD		MAD		STDEV	
<i>a)</i>	191	192	191	192	191	192	191	192
Nº datos	127	127	127	127	127	127	127	127
Media	1.00	1.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03
Mediana	1.00	1.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
Desv.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
			Equi	po: ULL				
1)	N	Л	MBD		M	٩D	STI	DEV
<i>b)</i>	191	192	191	192	191	192	191	192
Nº datos	12	3	12	3	12	3	12	3
Media	1.30	1.85	0.30	0.85	0.33	0.10	0.36	0.11
Mediana	1.26	1.65	0.26	0.65	0.29	0.02	0.31	0.02
Desv.	0.12	0.65	0.12	0.65	0.11	0.31	0.12	0.36

Tabla 5.16. Estadísticos en función de la longitud de onda para el Bentham UGR (a) y Optronic ULL (b) en el rango espectral 300-363 nm para los días de intercomparación 191 y 192.

	EQUIPO UGR								
	Ν	М		MBD		MAD		STDEV	
<i>a)</i>	191	192	191	192	191	192	191	192	
Nº datos	127	127	127	127	127	127	127	127	
Media	1.00	1.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	
Mediana	1.00	1.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	
Desv.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	
			OPTR	RONIC	ULL				
<i>b</i>)	Ν	Л	MI	BD	MAD STDEV			DEV	
0)	191	192	191	192	191	192	191	192	
Nº datos	12	3	12	3	12	3	12	3	
Media	1.3	1.85	0.3	0.85	0.33	0.094	0.36	0.11	
Mediana	1.26	1.65	0.26	0.65	0.29	0.02	0.31	0.02	
Desv.	0.12	0.65	0.12	0.65	0.11	0.31	0.12	0.36	

Tabla 5.17. Estadísticos en función del tiempo para el Bentham UGR (a) y Optronic ULL (b) en el rango espectral 300-363 nm para los días de intercomparación 191 y 192.

Estación: ULL					día 191				
	Ν	1	ME	MBD		MAD		STDEV	
a)	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
Nº datos	127	127	127	127	127	127	127	127	
Media	1.027	1.032	0.027	0.032	0.113	0.117	0.146	0.152	
Mediana	1.005	1.013	0.005	0.013	0.069	0.070	0.081	0.081	
Desv.	0.21	0.226	0.21	0.226	0.292	0.315	0.431	0.464	
			Estación:	ULL	día 192				
	Ν	1	Ν	1	MBD		MAD		
b)	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
Nº datos	127	127	127	127	127	127	127	127	
Media	1.042	1.119	0.041	0.119	0.053	0.055	0.060	0.062	
Mediana	0.929	0.987	-0.071	-0.013	0.011	0.012	0.013	0.014	
Desv.	0 366	0 373	0 366	0 373	0.175	0 1 7 7	0.20	0.20	

Las tablas 5.18 y 5.19 recogen la estadística de los cocientes del equipo ULL corregido frente a la referencia en función del tiempo y de la longitud de onda.

Tabla 5.18. Estadísticos de los cocientes corregidos en función de la longitud de onda para el Optronic ULL en el intervalo 300-363 nm durante los días 191 (a) y 192 (b). Los ajustes corresponden: (1) ajuste a una constante: 1.78 (1.02 para el día 192 por la mañana) y (2) ajuste a una recta: $Y = -0.0034 \cdot X + 2.7822$ para el día 191 e $Y = 0.0022 \cdot X + 0.2869$ para el día 192.

	Estación: ULL día191							
	Ν	Λ	MI	3D	MAD		STDEV	
a)	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Nº datos	12	12	12	12	12	12	12	12
Media	1.209	1.215	0.105	0.108	0.068	0.064	0.272	0.272
Mediana	1.076	1.079	0.038	0.040	0.040	0.031	0.114	0.100
Desv.	0.340	0.342	0.171	0.171	0.053	0.06	0.371	0.410
			Estación:	ULL	día 192			
	Ν	Λ	MI	3D	MAD		STI	DEV
b)	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Nº datos	3	3	3	3	3	3	3	3
Media	1.042	1.119	0.021	0.060	0.101	0.111	0.376	0.387
Mediana	1.036	1.113	0.018	0.057	0.100	0.111	0.342	0.351
Desv.	0.062	0.064	0.031	0.032	0.037	0.038	0.220	0.213

Tabla 5.19. Estadísticos de los cocientes corregidos en función del tiempo para el Optronic ULL en el intervalo 300-363 nm durante los días 191 (a) y 192 (b). Los ajustes corresponden: (1) ajuste a una constante: 1.78 (1.02 para el día 192 por la mañana) y (2) ajuste a una recta: $Y = -0.0034 \cdot X + 2.7822$ para el día 191 e $Y = 0.0022 \cdot X + 0.2869$ para el día 192.

En el caso del Optronic ULL ha sido necesario separar las medidas de la mañana de las de la tarde para el primer día de intercomparación, como se observa en la figura 5.42.

Finalmente, tras corregir los equipos estos muestran un buen acuerdo entre sí, en el rango de -2% a un 4%, resultado que incluso mejora los obtenidos en campañas anteriores como en el Arenosillo (±10%). De éstos hay que resaltar los espectrorradiómetros Bentham UBB y UGR, que muestran los MBD, MAD y desviación estándar más bajos, alrededor de 0.00, 0.02 y 0.03. Los espectrorradiómetros Optronic UVO y ULL así como los equipos UGI y URM presentan valores muy diferentes para estos parámetros (tabla 5.20).

Equipo		Cocientes promedio	MAD	MBD	STDEV
Bonthom	UBB	1.00	0.02	0.00	0.03
Dentilaili	UGR	1.00	0.01	0.00	0.01
Ontronio	UVO	0.98	0.14	0.02	0.17
Optionic	ULL	1.03	0.11	0.03	0.15
Oriel	UGI	1.00	0.07	0.00	0.13
Macam	URM	1.04	0.08	0.04	0.12

Tabla 5.20. Cocientes promedios de los equipos participantes una vez corregidos frente a la referencia durante los días de intercomparación.

5.3.3. Izaña2005

Los objetivos de esta campaña, que se llevó a cabo del 5 al 11 de junio de 2005 en el Observatorio Atmosférico de Izaña fueron: evaluar los diversos métodos de calibración de radiación solar directa; evaluar frente al estándar europeo de irradiancia UV, QASUME (*Quality Assurance of Solar Ultraviolet spectral irradiance MEasurements*), las medidas de radiación global y la evaluación de diversos factores como la sensibilidad de los instrumentos a la polarización en las medidas de radiancia solar. En esta campaña participaron 15 espectrorradiómetros que se resumen en la tabla 5.21.

A vistatia Hairavita of These lavili		Brewer
Aristotie University of Thessaloniki	AUTH	CCD
University of Innsbruck, Institute of Medical Physics	UIIMP	Bentham 300
University of Manchester Institute of	UMICT	Bentham 300
Science and Technology	UMIST	CCD
University of Hannover	UHAN	Bentham 300
Joint Research Centre	JRC	Benthm 150
Institute for Meteorology and Climate Research	IMK	Bentham 300
		Brewer
	DDA	Brewer
Observatorio Atmosferico de Izana	IINIM	Brewer
		Bentham 150
	TITT	Bentham 150
Universidad de La Laguna	ULL	Optronic OL 752

Tabla 5.21. Equipos participantes en la campaña realizada en Izaña, junio de 2005.

El estándar de referencia europeo para la medida de radiación solar UV es un proyecto cuyo objetivo principal es el diseño de un equipo de radiación solar UV que pueda ser transportado para validar las medidas realizadas en las diferentes estaciones Europeas. Éste proporciona una alternativa a las campañas de intercomparción para validar la calidad de las medidas de radiación solar UV. Otra de las ventajas de este equipo es que posee un sistema de calibración portátil diseñado para realizar calibraciones con lámparas FEL de 250W, por lo que no es necesario disponer de un laboratorio de calibraciones. Las lámparas utilizadas han sido calibradas en el Instituto Federal Físico-Tecnológico PTB (*Physikalisch-Technische Bundesanstalt*, Alemania). La incertidumbre en este proceso en el rango UV es de 1.1% (Gröbner, 2005).

La presencia del QASUME durante esta campaña nos ha proporcionado una oportunidad única para determinar la incertidumbre asociada a nuestros equipos en las medidas de radiación solar, así como de evaluar nuestra metodología de calibración *in situ*. Con estos objetivos los espectrorradiometros Bentham y Optronic de la Universidad de La Laguna fueron calibrados con lámparas de 100W

(33, 48, 61, 62) y 1000W (04, 95, 81, 82, 83) en el laboratorio del Observatorio Atmosférico de Izaña las semanas anteriores a la campaña (tabla 5.22), aplicando la metodología descrita en el apartado 5.2.1.

	Bentham	Optronic
18/05/05	04, 95, 81, 82, 83	33, 48, 61, 62
19/05/05	33, 48, 61, 62	04, 95, 81, 82, 83

Tabla 5.22. Esquema de calibración de los espectrorradiómetros Bentham y Optronic.

La figura 5.44 (a) y (b) muestra el cociente entre las lámparas de 1000W, κ , 81 y 82 frente a la 83, estándar NIST, para los equipos Bentham y Optronic respectivamente. La tabla 5.23 resume la intensidad de corriente promedio y desviación estándar de cada una de estas lámparas durante las calibraciones de los dos espectrorradiómetros.



Figura 5.44. Cociente entre las lámparas de 1000W 81 y 82 frente a la 83 para los equipos Bentham (a) y Optronic (b).

Los resultados muestran un acuerdo entre las tres lámparas muy bueno inferior al $\pm 2\%$ en ambos equipos. Si bien el Optronic presenta una diferencia mayor en el rango espectral 290-310 nm, por la dificultad de este equipo para medir en el mismo. Se tiene además que las variaciones en la intensidad de corriente son inferiores al 0.002%.

Lámpara	Equipo	Fecha	Intensidad promedio (A)	Desv. Tip.(A)
01	Bentham	18/05/05	7.9999	0.0017
01	Optronic	19/05/05	8.0002	0.0008
02	Bentham	18/05/05	7.9989	0.0004
82	Optronic	19/05/05	8.0005	0.0017
02	Bentham	18/05/05	8.0002	0.0017
83	Optronic	19/05/05	7.9999	0.0006

Tabla 5.23. Resumen de la intensidad promedio y desviación estándar con la que se operaron las diferentes lámparas de calibración

Las medidas de radiación solar UV se llevaron a cabo los días 8, 9 y 10 de junio. Éstas se realizaron de forma simultánea desde las 06:30 UTC hasta las 19:30 UTC cada 30 minutos en el rango espectral 290-450 nm cada 0.5 nm. Se presentan a continuación los resultados de esta intercomparación, empezando por los desplazamientos en longitud de onda de los equipos Bentham y Optronic, figura 5.45 (a) y (b) respectivamente.



Figura 5.45. Desplazamiento en longitud de onda calculada para los equipos Bentham (a) y Optronic (b) durante los días de intercomparación.

Se observa que al igual que se obtuvo en campañas anteriores estos equipos muestran un buen comportamiento en cuanto al desplazamiento en longitud de onda, con valores inferiores a 0.5 nm. Una vez corregidos en longitud de onda y convolucionados a una misma función rendija triangular de ancho a mitad de altura de 1 nm se calcularon los cocientes de las medidas de radiación solar de éstos

equipos frente al estándar europeo. La figura 5.46 (a) corresponde a las medidas del espectrorradiómetro Bentham y la (b) al Optronic.



Figura 5.46. Cociente entre las medidas de radiación global realizadas por los equipos Bentham (a) y Optronic (b) frente al Qasume durante los días 8, 9 y 10 de junio de 2005.

Los resultados obtenidos han sido muy satisfactorios dado que los cocientes de ambos equipos con el QASUME son de 1 con una desviación del $\pm 5\%$ en el caso del Bentham y un $\pm 10\%$ para el Optronic. Nótese que la precisión que puede proporcionar el estándar europeo es de 6% (Gröbner et al., 2005). La mayor desviación que presenta el Optronic se debe a que este equipo no está termostatizado.

5.4. RESPUESTA ANGULAR

En un difusor ideal la intensidad medida debe ser proporcional al coseno del ángulo entre la dirección del haz incidente y la normal al difusor. La desviación de este comportamiento se denomina error coseno y en la práctica es superior al 10% (Seckmeyer et al., 1993). La respuesta angular o respuesta coseno de un espectrorradiometro depende por tanto de sus características.

Para determinar la respuesta coseno de los espectrorradiómetros utilizados en este trabajo se ha dispuesto del sistema diseñado para el QASUME y se ha podido realizar en el laboratorio del Observatorio Atmosférico de Izaña en septiembre de 2005. Este sistema (figura 5.47) posee un brazo mecánico (1) que es posible rotar desde -90° a +90°, a partir de un punto de referencia fijado en su centro. El motor permite mover el brazo en pasos de 0.05 grados, si bien las medidas fueron realizadas cada 5°. Este brazo tiene una longitud de 50 cm y en su parte superior se sitúa una fibra óptica (2), que está conectada a una lámpara de 1000W (3) e ilumina el difusor (5). El sistema se alinea con la ayuda de dos láseres, uno vertical y otro horizontal. La lámpara se encuentra dentro de una carcasa a la cual se conectan dos fibras ópticas: una como se ha descrito anteriormente, del sistema óptico de entrada al espectrorradiómetro y la otra (4), va desde la lámpara a un fotodiodo que permite medir su estabilidad durante el proceso de calibración. Se utiliza una lámpara halógena que emite en los rangos espectrales UV y visible. Las medidas fueron realizadas para ángulos de incidencia de 0 a 180º según los ejes perpendiculares Norte-Sur y Este-Oeste para el siguiente conjunto de longitudes de onda: 310, 325, 360, 420, 500 y 630. La figura 5.48 muestra la respuesta coseno del difusor utilizado por el Bentham y el Optronic. Se observa como el error cometido aumenta de un 4% a 40% a un 20% a 60%.



Figura 5.47. Montaje experimental para evaluar la respuesta coseno del difusor. Consta de (1) brazo giratorio, (2) fibra óptica, (3) lámpara, (4) fotodiodo y (5) difusor.



Figura 5.48. Respuesta coseno normalizada para el difusor de los espectrorradiómetros Bentham y Optronic.

Dado que estos equipos solo han medido radiación global se aplica la metodología propuesta por Gröbner (1996) para corregir este efecto. El factor de corrección se expresa como:

$$f_g = f_d \left(I - \frac{DIR}{GLO} \right) + f_r \left(\frac{DIR}{GLO} \right)$$
(5.13)

donde f_g , f_d y f_r son los factores de corrección de la radiación global, difusa y directa, y DIR y GLO las irradiancias directa y global respectivamente. A su vez los factores de corrección se pueden expresar de la siguiente forma:

$$f_r = \frac{C(\theta)}{\cos(\theta)} \tag{5.14}$$

$$f_{d} = \frac{2\pi \int_{0}^{\pi/2} C(\theta) \sin \theta d\theta}{\pi}$$
(5.15)

Correspondiendo $C(\theta)$ al factor de corrección del difusor medido en el laboratorio y θ al ángulo cenital de incidencia. El factor f_d se obtiene suponiendo una distribución de radiancia isotrópica y los cocientes (DIR/GLO) se puede determinar experimentalmente, si el equipo mide estas componentes, o aplicando códigos de transferencia radiativa.

En este trabajo se ha optado por el segundo método dado que los espectrorradiómetros no han medido la componente directa. El modelo de transferencia radiativa utilizado ha sido el UVSPEC (Kylling, 1994) que se describe en detalle en los apartados 6.2.1 y 6.2.3 del Capítulo 6. La clasificación de masas de aire en los observatorios muestran como éstas están caracterizadas principalmente por dos tipos de aerosoles, marítimo y polvo mineral. Por tanto, se ha realizado la simulación de las irradiancias directa y difusa en el rango de longitudes de onda 290 a 400 nm para éstas dos situaciones. Los datos de entrada al modelo, índice de refracción y distribución de partículas, se han tomado de los proporcionados por Dubovick et al., (2001) para Cabo Verde y Lanai, Hawai, para las situaciones con polvo mineral y aerosol marítimo respectivamente. El espesor óptico de aerosoles a partir de los datos suministrados por el sensor MODIS (Capítulo 4). Esto ha permitido obtener para cada medida la corrección coseno a

aplicar a los niveles de radiación global medidos en función de la masa de aire y espesor óptico de aerosoles. La figura 5.49 (a), (b) y (c) muestra como ejemplo los cocientes (DIR/GLO) para las longitudes de onda 310, 325 y 360 nm en los días 15 de febrero, junio y octubre respectivamente para una situación de intrusión de polvo mineral. Y la figura 5.50 (a), (b) y (c) los mismos cocientes en el caso de aerosol marítimo. Nótese la clara dependencia de los cocientes con el ángulo cenital solar y espesor óptico. Así, la contribución de la directa a la global es inferior al 10% para ángulos cenitales inferiores a 70° para espesores ópticos próximos a 0.1. También hay que resaltar el hecho que para polvo mineral estos cocientes son más pequeños debido principalmente al rango de espesores ópticos simulados mucho mayores que en el caso del aerosol marítimo. Este rango de espesor óptico viene determinado por los valores experimentales encontrados (Capítulo 4).

Una vez evaluado estos cocientes y aplicando la ecuación 5.13, se ha podido determinar para cada día el factor de corrección a la irradiancia global medida. Las figuras 5.51 y 5.52 muestran estos factores de corrección en función de la longitud de onda, espesor óptico de aerosoles y época del año, para situaciones marítimas y de intrusión de polvo mineral respectivamente. En ambas situaciones las correcciones promedio de la componente global oscilan entre un 20% durante la estación fría a un 10% en la cálida para espesores ópticos y ángulo cenital solar pequeños.



Figura 5.49. Cocientes entre la componente directa y la radiación global para el caso de intrusión de polvo mineral sobre el observatorio de medida, los días 15 de febrero (a), junio (b) y octubre (c) a las longitudes de onda 310, 325 y 360 nm.



Figura 5.50. Cocientes entre la componente directa y la radiación global para el caso de aerosol marítimo sobre el observatorio de medida, los días 15 de febrero (a), junio (b) y octubre (c) a las longitudes de onda 310, 325 y 360 nm.



Figura 5.51. Factor de corrección coseno para la radiación global para el caso de intrusión de polvo mineral sobre el observatorio de medida para los días 15 de febrero (a), junio (b) y octubre (c) a las longitudes de onda 310, 325 y 360 nm.



Figura 5.52. Factor de corrección coseno para la radiación global en situaciones con aerosol marítimo en el observatorio de medida para los días 15 de febrero (a), junio (b) y octubre (c) a las longitudes de onda 310, 325 y 360 nm.

Capítulo 6

FORZAMIENTO RADIATIVO DE AEROSOLES EN EL UV

En este capítulo se evalúa el "forzamiento" o *forcing* radiativo en la región ultravioleta del espectro solar de los principales tipos de aerosoles que afectan a las estaciones de medida. Para ello se han correlacionado los niveles de irradiancia bajo las dos situaciones dominantes en esta región: masas de aire atlánticas y africanas. Esta correlación también se ha llevado a cabo con los parámetros de satélite estudiados, IAA y EOA, con el objeto de estimar una eficiencia de forzamiento radiativo para los diferentes tipos de aerosoles. Finalmente, con el conocimiento adquirido sobre los aerosoles en esta región se simulan, mediante un modelo de ordenadas discretas, los niveles de radiación en éstas para comprobar el forzamiento teórico obtenido.

6.1. MEDIDAS DE IRRADIANCIA GLOBAL UV

Las medidas de radiación global espectral fueron realizadas por dos espectrorradiómetros Bentham DM150 durante los años 2002 y 2003 en los observatorios de SCO e IZO. Se dispone así de datos espectrales, en el rango 290-400 nm con un paso de 0.5 nm, cada 15 minutos. La exactitud de estas medidas se ha estimado en $\pm 5\%$ (Capítulo 5). En la figura 6.1 se muestra como ejemplo las medidas de irradiancia global espectral en cada observatorio realizadas a las 12 UTC los días quince de cada mes.



Figura 6.1. Ejemplos de irradiancia global espectral medida en IZO (a) y en SCO (b) durante 2002 y 2003.

La figura 6.2 muestra el ciclo anual de la irradiancia global integrada en el rango 290-400 nm, correspondiente a la medida de las 12:00 UTC en ambas observatorios. En esta representación se han tomado todos los días sin discriminar nubes ni aerosoles. A continuación se expone la metodología desarrollada para eliminar el primero de estos factores y poder evaluar la diferencia de energía entre ambos observatorios debida únicamente a la presencia de aerosoles.



Figura 6.2. Evolución anual de la irradiancia global integrada a las 12:00 UTC en las estaciones de SCO (a) e IZO (b) durante el periodo de estudio 2002-2003.

6.1.1. Filtro de nubosidad: ajuste gaussiano

Para eliminar la contaminación nubosa de los datos de irradiancia se ha implementado un algoritmo automático a partir del ajuste a una función de Gauss (ecuación 6.1) de la evolución horaria de la irradiancia global integrada y los datos de reflectividad proporcionado por el sensor TOMS (descrito en el Capítulo 4).

$$y = a \cdot exp\left[-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2\right]$$
(6.1)

El criterio elegido para determinar si un día esta cubierto o no se basa en los siguientes valores: coeficiente de determinación (r^2) del ajuste mayor que 0.98 y reflectividad TOMS inferior a 20% (Fioletov et al., 2004). Por último, se realiza una inspección visual de las imágenes RGB MODIS.

En la figura 6.3 se muestra la curva representativa de la evolución diaria de la irradiancia global integrada en IZO para días con y sin nubes, junto con sus respectivos ajustes a una función de Gauss. La figura 6.3 (a) corresponde al día

despejado, que tiene asociado una reflectivdad TOMS del 6.8% y un coeficiente de determinación del 99%; mientras que, la figura 6.3 (b) muestra el día cubierto con una reflectividad del 27% y un coeficiente de determinación del 92%.



Figura 6.3. Irradiancia global integrada medida en el observatorio IZO en 2002 y sus respectivos ajustes gaussianos, r^2 representa el coeficiente de determinación. La imagen a) corresponde a un día sin nubes mientras que la b) a un día cubierto.

Con los criterios anteriores se han obtenido para el observatorio IZO 256 días despejados en la estación cálida y 182 en la fría; mientras que para el observatorio SCO se tienen 122 y 42 días despejados en la estación cálida y fría respectivamente. El claro sesgo de datos en la estación cálida del 60% en IZO y 74% en SCO se debe a las condiciones sinópticas de la región (Capítulo 3).

6.1.2. Variación altitudinal de las irradiancias UV

La variación de la energía UV con la altura es función de diversos factores: nubes, ozono troposférico, albedo superficial, aerosoles y factores astronómicos. En regiones montañosas además, el gradiente vertical de variación de la energía con la altura puede llegar a 50% por kilómetro debido a efectos locales como incremento del albedo con la altitud y altas concentraciones de ozono o aerosoles (Seckmeyer et al., 1997). Cabrera et al. (1995) encontró incrementos de la irradiancia UV entre 4-10% por kilómetro de ascenso; Gröbner et al. (2000) halló incrementos de irradiancia UV del 9% a 400 nm, 20% a 320 nm y del 30% a 300 nm bajo condiciones de carga de aerosoles muy baja durante la campaña CUVRA (*Characterization of the UV Radiation field in the Alps*) realizada en 1999 en las proximidades de la ciudad de Garmisch-Partenkirchen, Alemania.

Para evaluar este efecto en nuestra región de estudio se han calculado para días sin nubes y en el mediodía solar los cocientes entre la irradiancia global integrada en ambas estaciones de medida, SCO e IZO (figura 6.4). Los cocientes promedio entre las irradiancias medidas en los observatorios oscilan entre $16 \pm 8\%$ en la estación cálida y de $24 \pm 10\%$ en la fría (tabla 6.1). Si consideramos que el aumento en el cociente en irradiancias es lineal se obtiene una diferencia por kilómetro de ascenso del 7% y 10% en las estaciones cálida y fría respectivamente. Estas diferencias con la época del año se deben principalmente a la distinta carga de aerosoles en ambos observatorios. Los datos están sesgados hacia la estación cálida, de forma que de los 107 días de medidas comunes 87 corresponden a esta estación y 20 a la fría. Las diferencias máximas entre ambos observatorios, 64% en la estación cálida y 59% en la fría, corresponden a episodios de intrusión de polvo mineral desde el continente africano.

	Media	Máximo	Mediana	Mínimo	Des. Típ.	Ν
Estación cálida	1.16	1.64	1.14	1.07	0.08	87
Estación fría	1.24	1.59	1.21	1.13	0.10	20

Tabla 6.1. Estadísticos descriptivos del cociente entre la irradiancia global integrada en IZO y SCO.

Se observa además una dependencia de este cociente con la longitud de onda siendo más acusado a longitudes de onda pequeñas, tal y como se muestra en la figura 6.5. Esta diferencia se debe principalmente a la variación en la concentración de ozono troposférico que afecta a longitudes de onda por debajo de 320 nm (Gröbner et al., 2000).



Figura 6.4. Cociente entre la irradiancia global integrada medida en el observatorio IZO frente a la medida en SCO durante los días sin nubes del periodo 2002-2003. Se han remarcado los días de intrusión de polvo mineral sobre las estaciones.



Figura 6.5. Cociente entre las irradiancias espectrales a 320, 340 y 360 nm medidas en los observatorios de IZO y SCO durante el periodo 2002-2003.

6.2. FORZAMIENTO RADIATIVO

El "forzamiento" radiativo se define como la diferencia de energía medida en la superficie terrestre bajo la presencia de aerosoles frente a la que se mediría en una situación limpia, esto es, en ausencia de aerosoles.

$$\Delta F = F_A - F_L \tag{6.2}$$

En la ecuación anterior F_L representa la irradiancia medida en el observatorio en ausencia de aerosoles y F_A , bajo la presencia de los mismos. Todo el análisis se realiza en ausencia de nubosidad, por lo que las variaciones de energía o "forzamiento" radiativo encontrado son debidas únicamente a la presencia de aerosoles. La primera de ellas, F_L , se obtiene a través de un modelo de transferencia radiativa, dado que es imposible medir experimentalmente un día con ausencia total de aerosoles; mientras que la segunda, F_A , es la que se ha obtenido experimentalmente. El valor del "forzamiento" radiativo obtenido con esta expresión es un valor instantáneo por lo que, para una mejor evaluación del impacto de los aerosoles en el balance de energía, así como para comparar estos resultados con estudios similares, es necesario introducir otras magnitudes que permitan un análisis temporal más representativo, como son el promedio diario y el *fractional forcing* (DFF). El valor promedio diario del *forcing* se obtiene como la integral de los valores instantáneos a lo largo del día, pesada a 24 horas.

$$DF = \frac{1}{24} \int_{t_1}^{t_2} \Delta F(t) dt$$
(6.3)

El término *fractional forcing*, introducido por Bush y Valero (2003), representa el porcentaje de radiación solar que es atenuada por la atmósfera. Esta magnitud se obtiene como el forzamiento radiativo diario dividido por la irradiancia total en el límite superior de la atmósfera, TOA (*Top of Atmosphere*), integrada en el rango espectral 290-400 nm, promediada en un periodo de 24 horas (ecuación 6.4).

$$DFF = \frac{DF}{\frac{1}{24} \int_{t_1}^{t_2} TOAdt}$$
(6.4)

Para evaluar la irradiancia en el TOA se toma el espectro de radiación solar ATLAS-3, cuya incertidumbre se estima en un 3% (Woods et al., 1996).

6.2.1. Modelización en ausencia de aerosoles (F_L) : LibRadTran

Dado que experimentalmente no se dispone de un día en el que no haya ninguna carga de aerosoles, es necesario simular la energía que se mediría en la superficie de la Tierra en ausencia de estos componentes atmosféricos. En este trabajo se ha empleado un software libre para obtener dicho resultado. LibRadTran (Library for Radiative Transfer) es un conjunto de programas que nos permite resolver numéricamente la ecuación de transferencia radiativa (2.1) (Mayer y Kylling, 1998; 2005). Éste fue desarrollado originalmente para calcular la irradiancia espectral en los rangos ultravioleta y visible, por lo que al modelo de transferencia radiativa se le denomina UVSPEC (Kylling, 1995). El LibRadTran consta de tres partes: un modulo que permite convertir los perfiles atmosféricos de ozono, presión, temperatura, aerosoles, etc., en las correspondientes propiedades ópticas (coeficientes de extinción, albedo de dispersión simple, función de fase, etc.) que se utilizan como parámetros de entrada; varios métodos numéricos para resolver la ecuación de transferencia radiativa que calcula radiancias, irradiancias y flujo actínico. Finalmente un post-procesado de las salidas, que incluye la multiplicación por el espectro solar extraterrestre, la corrección de la distancia Tierra-Sol, convolución con la función rendija elegida, etc.

Con este modelo de transferencia radiativa se han calculado las irradiancias directa y difusa en el rango de longitudes de onda 290 a 400 nm con una resolución espectral de 0.5 nm, obteniendo para cada día y ángulo cenital solar la irradiancia en ausencia de aerosoles. El método numérico para resolver la ecuación de transferencia elegido ha sido el DISORT2.0 (*DIScrete ORdinate Radiative*)

Transfer) (Stammes et al., 1998; 2000), basado en un sistema de ordenadas discretas que incluye dispersión múltiple en una atmósfera compuesta por un conjunto de capas plano paralelas. El perfil de atmósfera utilizado ha sido el correspondiente a latitudes medias para las estaciones cálida y fría (Anderson et al., 1986), dado que es el que mejor se aproxima a las condiciones de esta región. El espectro solar extraterrestre viene dado por el ATLAS-3 (Woods et al., 1996) y el albedo superficial se ha fijado a 0.05 para todas las longitudes de onda (Backer et al., 2001). Finalmente, para modelar estas irradiancias es necesario introducir la concentración de ozono en el observatorio, valor que se obtiene del sensor TOMS. El perfil vertical de ozono utilizado es el proporcionado por Molina y Molina (1986).



Figura 6.6. Ejemplo de día limpio experimental y modelado (a) y cociente entre ambos (b) para el observatorio de SCO.

Para evaluar la referencia de día limpio modelado se seleccionaron en cada observatorio de medida aquellos días con el EOA más bajo posible y masas de aire tipo OMT en el observatorio situada en la troposfera libre y MAM en la situada al nivel del mar. Las diferencias obtenidas oscilan en el rango 2 a 7% dependiendo del valor del EOA si bien estos errores aumentan hasta un 15% para ángulos

cenitales grandes como se puede ver en la figura 6.6 donde se presenta un ejemplo para el observatorio SCO.

6.2.2. *Forzamiento* radiativo en función de las masas de aire

El "forzamiento" radiativo de los aerosoles atmosféricos depende fundamentalmente de sus propiedades ópticas y de su cantidad en la atmósfera. Por tanto, es necesario evaluar este efecto en función de las masas de aire, del espesor óptico e índice de aerosoles.

Atendiendo a la clasificación y caracterización de las masas de aire se distinguirá entre episodios de polvo mineral, situaciones marítimas y limpias, en ambos observatorios, SCO e IZO. Para obtener el "forzamiento" radiativo diario (DF) así como el correspondiente *fractional forcing* (DFF) representativo de cada masa de aire se ha calculado el promedio del *forcing* diario en cada una de ellas para cada periodo estacional. En las siguientes tablas, 6.2 y 6.3, se resumen estos valores para los dos observatorios y periodo estacional. En el observatorio de IZO se obtienen un total de 267 días válidos de los cuales 173 corresponden a la estación cálida (abril-septiembre) y 95 a la fría (octubre-marzo), mientras que para el observatorio SCO se obtienen 105 días tal que 77 corresponden a la estación cálida y 28 a la fría.

170		Estación fi	tia	Estación cálida			
2002-2003	F.O. (%)	DF(W/m ²)	DFF(%)	F.O. (%)	DF(W/m ²)	DFF(%)	
AfD	26	-1.8 ± 0.6	-4.1 ± 1.3	8	-2.6 ± 1.6	-5.1 ± 3.0	
EAM	19	-1.5 ± 0.4	-3.5 ± 0.8	16	-1.8 ± 1.1	-3.6 ± 0.1	
MaA	28	-1.1 ± 0.4	-2.6 ± 0.9	24	-1.4 ± 0.5	-2.7 ± 1.0	
OMT	27	-1.2 ± 0.4	-2.9 ± 1.0	52	-1.1 ± 0.4	-2.3 ± 0.9	

Tabla 6.2. Valores medios del forzamiento radiativo promedio diario y fraccional forcing representativos de cada conglomerado para el observatorio IZO. F.O. representa la frecuencia de ocurrencia de estas masas de aire en cada estación.

SCO		Estación frí	a	Estación cálida			
2002-2003	F.O. (%)	DF(W/m ²)	DFF(%)	F.O. (%)	DF(W/m ²)	DFF(%)	
AfD	24	-2.3 ± 0.5	-5.2 ± 1.0	_	_	_	
EAM	28	-1.8 ± 0.7	-4.1 ± 1.3	26	-3.1 ± 1.8	-6.0 ± 3.5	
MAL	21	-1.6 ± 0.6	-3.8 ± 1.5	57	-1.8 ± 1.0	-3.5 ± 2.0	
MAM	27	-1.4 ± 0.3	-3.5 ± 0.8	17	-1.8 ± 0.6	-3.5 ± 1.2	

Tabla 6.3. Valores medios del forzamiento radiativo promedio diario y fractional forcing representativos de cada conglomerado para el observatorio SCO.

La mayoría de los trabajos realizados sobre forzamiento radiativo del polvo mineral procedente del Sahara sobre el Atlántico (Hsu et al., 2000; Christopher y Zhang, 2002; Loeb y Kato, 2002; Haywood et al., 2003; Li et al., 2004), se centran en la evaluación de éste en el rango espectral 0.3-3 µm en el TOA y por tanto no son directamente comparables con nuestros resultados. Por otro lado, existen trabajos que determinan el forzamiento radiativo del polvo mineral en superficie en la región visible del espectro solar, 0.4 a 0.7 µm, pero en diferentes áreas geográficas. Meloni et al. (2004) obtienen valores de forzamiento radiativo instantáneo que oscilan entre -12.3 a -25.0 Wm⁻² durante episodios de intrusión de polvo mineral del Sahara en la isla de Lampedusa, Italia, si bien, estos valores instantáneos son imposibles de comparar debido a que están influenciados por la geometría solar, dependencia con el ángulo cenital solar, así como por los diferentes rangos de espesor óptico medidos (Li et al., 2004). Bush y Valero (2003) durante el Aerosol Characterization Experiment en Asia (ACE-Asia) encuentraron valores de forcing promedios diarios en el observatorio de Gosan (33.29°N 126.16°E, Corea) de -7.3 a -20.8 Wm⁻² y valores de *fractional forcing* en torno a -12.6%, durante episodios de intrusión de polvo mineral procedente del desierto del Gobbi. Estos últimos valores de fractional forcing son comparables a los determinados en nuestro estudio, teniendo en cuenta las diferencias en la región espectral evaluada y en el área fuente.

Nótese que en la región espectral estudiada la atenuación de la componente directa se ve compensada por el aumento en la componente difusa a medida que incrementa la carga de aerosoles, moderando la disminución en la radiación global.

Jayaraman et al. (1998) muestra como la atenuación en la componente directa de la radiación solar, $42 \pm 4 \text{ Wm}^{-2}$, se ve compensada por el incremento en la componente difusa en un $30 \pm 3 \text{ Wm}^{-2}$, encontrando finalmente una atenuación de 14 Wm⁻² por cada incremento de 0.1 de espesor óptico a 497 nm en el rango visible del espectro solar. En el siguiente apartado se evaluará teóricamente este efecto en nuestro estudio.

El forzamiento radiativo obtenido para aerosol marítimo es inferior pero comparable al debido a polvo mineral. Haywood et al. (1999) estimó un forzamiento a escala global para el aerosol marítimo de -2.5 a -0.75 W/m², comparable al forzamiento a escala global del polvo mineral, -1.22 W/m² sobre océanos y -0.57 W/m² sobre continentes (Díaz et al., 2001). El aerosol marítimo tiene gran importancia en el clima dado que el forzamiento radiativo de éstos es mayor que los de otros aerosoles naturales como el sulfato (Jacobson, 2001). En el siguiente apartado se demostrará que los forzamientos a escala local de estos tipos de aerosoles son comparables dado los valores de espesor óptico que caracterizan estas masas de aire.

6.2.3. Forzamiento radiativo teórico

Para evaluar la contribución de los aerosoles atmosféricos en la irradiancia global integrada, así como para analizar la compensación entre la atenuación de la componente directa con el aumento de la componente difusa, se ha calculado con el modelo de transferencia radiativa LibRadTran las irradiancias espectrales en el rango 290-400 nm para distintas cargas de aerosoles. Se modelan 12 días que corresponden al día 15 de cada mes, según los ángulos cenitales solares medidos experimentalmente.

Con objeto de realizar una simulación lo más precisa posible se tomaron los datos del índice de refracción y distribución de partículas (ecuación 6.5) dados por Dubovick et al. (2001) para Cabo Verde, en el caso de la simulación de polvo

mineral, y de Lanai, Hawai, para modelar condiciones de aerosol marítimo (tabla 6.4).

$$\frac{dV}{d\ln r} = \sum_{i=1}^{2} \frac{C_{v,i}}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} \exp\left[-\frac{\left(\ln r - \ln r_{v,i}\right)^2}{2\sigma_i^2}\right]$$
(6.5)

El índice *i* denota los modos fino y de acumulación, $C_{v,i}$ es la concentración en volumen, $r_{v,i}$ el radio medio y σ_i la desviación estándar.

	Polvo mineral	Aerosol marítimo
Índias da refrassión	$n = 1.48 \pm 0.05$	$n=1.36\pm0.01$
indice de refracción	$k = 0.0006 \pm 0.001$	$k=0.0015\pm0.001$
	$C_{v,f} = 0.02 + 0.02 \cdot \tau_{1020} \pm 0.03$	$C_{v,f} = 0.40 \cdot \tau_{1020} \pm 0.01$
	$C_{v,c} = 0.90 \cdot \tau_{1020} \pm 0.09$	$C_{v,c} = 0.80 \cdot \tau_{1020} \pm 0.02$
Distribución de partículas	$\sigma_f = 0.49 \pm 0.10 \cdot \tau_{1020} \pm 0.04$	$\sigma_{\rm f}{=}0.48\pm0.04$
Distribución de particulas	$\sigma_c = 0.63 - 0.10 \cdot \tau_{1020} \pm 0.03$	$\sigma_c = 0.68 \pm 0.04$
	$r_{v,f} = 0.12 \pm 0.03$	$r_{v,f} = 0.16 \pm 0.02$
	$r_{v,c} = 1.90 \pm 0.03$	$r_{v,c} = 2.70 \pm 0.04$
Espesor óptico a 1020 nm	$0.1 \le \tau_{1020} \le 2$	$0.01 \le \tau_{1020} \le 0.2$

Tabla 6.4. Datos promedios para las estaciones de Cabo Verde en el caso de polvo mineral y Lanai, Hawai, para el aerosol marítimo (Dubovick et al., 2001).

Los datos, promedios en los periodos 1993-2000 en el caso de Cabo Verde y de 1995-2000 para Lanai, se han obtenido a partir de la inversión de las medidas proporcionadas por los fotómetros solares que la red AERONET dispone en estas localizaciones. Con la información sobre el índice de refracción y distribución de partículas se obtiene el coeficiente de extinción, albedo de dispersión simple, función de fase y parámetro de asimetría aplicando el método propuesto por Wiscombe (1980). En la figura 6.7 (a), (b) y (c) se muestran los cocientes entre los coeficientes de dispersión, absorción y extinción de los tipos de aerosol en función del radio de las partículas y de la longitud de onda. Se observa como el polvo mineral presenta mayor absorción en los dos modos, acumulación (r < 0.6) y *coarse* (r>0.6). Por otro lado la dispersión y extinción de ambos tipos de aerosoles es similar en este último modo, mientras que en acumulación presenta una clara dependencia con la longitud de onda y el radio de las partículas.



Figura 6.7. Cociente entre los coeficientes de dispersión (a), absorción (b) y extinción (c) para polvo mineral y aerosol marítimo según el radio de la partícula. La figura superior representa el modo acumulación y la inferior el coarse.

Para ambos casos se han construido los correspondientes perfiles verticales de aerosoles: en el caso de aerosol marítimo éste se concentra por debajo de los 2 Km de altitud, y en el caso de polvo mineral se distingue los diferentes tipos de transporte según la época del año, esto es, por debajo de 2 Km en la estación fría y entre 2 y 6 Km en la cálida. Entre 6 y 10 Km se distribuye polvo mineral con sólo el 5% del espesor óptico total y de 10 Km hasta el tope de la atmósfera se incluye aerosol de fondo (WMO, 1996) tanto en caso de polvo mineral como marítimo. El rango de espesor óptico simulado en cada distribución viene dado por los valores mínimo y máximo experimentales en los conglomerados marítimos, MAL, y africano, AfD. Esto es, para el aerosol marítimo desde 0.03 a 0.3, y entre 0.12 y 1.02 para el polvo mineral.

Con la simulación de los niveles de radiación para las situaciones de aerosol marítimo y polvo mineral se ha evaluado el forzamiento diario debido a la presencia de estos aerosoles en el observatorio SCO (tabla 6.5) aplicando la ecuación 6.3.

Teniendo en cuenta que el promedio de espesor óptico a 550 nm proporcionado por el sensor MODIS para las masas de aire con transporte de polvo mineral es de 0.33 ± 0.17 y 0.22 ± 0.20 en las estaciones cálida y fría respectivamente; y para aerosol marítimo de 0.15 ± 0.10 en la estación cálida y 0.13 ± 0.08 en la estación fría. Los valores de forzamiento radiativo teórico obtenidos se encuentran en el rango de los experimentales, si bien los calculados para el caso de aerosol marítimo son inferiores a los encontrados experimentalmente. Esto se debe a que el aerosol marítimo en el Atlántico se ve modificado por la presencia de otros tipos de aerosoles, polvo mineral, quema de biomasa y aerosol industrial, lo que genera un aumento en el modo acumulación de la distribución de tamaños (Smirnov et al., 2002), donde su poder de extinción es mayor (figura 6.7).

Polvo mineral			
EOA (500 nm)	Estación cálida	Estación fría	
	$DF(W/m^2)$	$DF(W/m^2)$	
0.20	-1.32 ± 0.10	-1.19 ± 0.25	
0.30	-1.88 ± 0.10	-1.66 ± 0.36	
0.40	-2.41 ± 0.10	-2.10 ± 0.48	
0.50	-2.95 ± 0.13	-2.52 ± 0.59	
0.60	-3.46 ± 0.14	-2.90 ± 0.70	
0.70	-3.96 ± 0.14	-3.29 ± 0.81	
0.80	-4.44 ± 0.18	-3.65 ± 0.91	
0.90	-4.91 ± 0.20	-3.98 ± 1.10	
1.00	-5.36 ± 0.21	-4.30 ± 1.11	
1.10	-5.80 ± 0.23	-5.16 ± 1.38	
1.20	-6.22 ± 0.25	-5.42 ± 1.46	
a)			

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Aerosol marítimo			
EOA (500 nm)	Estación cálida	Estación fría	
	$DF(W/m^2)$	$DF(W/m^2)$	
0.04	-0.27 ± 0.09	-0.20 ± 0.10	
0.08	-0.52 ± 0.09	-0.40 ± 0.11	
0.12	-0.76 ± 0.09	-0.60 ± 0.13	
0.16	-0.99 ± 0.09	-0.77 ± 0.16	
0.20	-1.23 ± 0.09	-0.95 ± 0.19	
0.24	-1.46 ± 0.09	-1.12 ± 0.23	
0.28	-1.60 ± 0.09	-1.30 ± 0.26	
0.30	-1.92 ± 0.10	-1.44 ± 0.30	
b)			

Tabla 6.5. Valores medios del forzamiento radiativo promedio diario correspondiente a una situación con polvo mineral (a) y con aerosol maítimo (b) en el observatorio SCO en función de la carga de aerosoles.

La simulación de los niveles de radiación nos ha permitido evaluar la atenuación en la componente directa frente al aumento en la difusa en la región espectral UV. En la figura 6.8 se muestra la dependencia de estas componentes en función del espesor óptico para polvo mineral (a) y aerosol marítimo (b), en ambos periodos estaciónales. Nótese como para el polvo mineral, en el que el rango de espesor óptico es mayor, el aumento en la difusa alcanza su máximo para un valor de espesor óptico de 0.5 y comienza a disminuir a partir de 0.8. En la figura 6.9 se muestra la fracción que cada modo representa del espesor óptico total, en ella se observa que a medida que éste aumenta va aumentando la contribución al modo

coarse donde disminuye el poder dispersor del aerosol. En el caso del aerosol marítimo para el rango de espesores ópticos medidos se observa que la atenuación en la componente directa se ve compensada casi en su totalidad por el aumento en la componente difusa.



Figura 6.8. Evolución de las componentes directa y difusa, y de la radiación global en función del espesor óptico de aerosoles a 500 nm para polvo mineral (a) y aerosol marítimo (b). Para cada valor de espesor óptico se representa la media y desviación estándar.



Figura 6.9. Distribución del espesor óptico de aerosoles para polvo mineral según el modo acumulación (a) y el coarse (b).

6.3. MEDIDAS DE RADIACIÓN UV Y AEROSOLES: EFICIENCIA DE *FORCING*

La eficiencia de *forcing* (F_e) como la variación de energía por unidad de espesor óptico (Charlson et al., 1991):

$$F_e = \Delta E \,/\, \Delta \tau_{550} \tag{6.5}$$

De igual forma, en este trabajo además se introduce la eficiencia de *forcing* por unidad de índice de aerosoles absorbentes en el UV:

$$F_e^{IAA} = \Delta E / \Delta IAA \tag{6.6}$$

En primer lugar se presentan las eficiencias calculadas para el observatorio SCO, a partir de los datos de EOA/MODIS e IAA, y posteriormente las obtenidas para IZO a partir de los datos de EOA suministrados por el *World Data Centre for Aerosols (http://rea.ei.jrc.it/netshare/wilson/WDCA/)*. Estos valores son obtenidos a partir de las medidas realizadas por un fotómetro solar localizado en el mismo observatorio.

Para evaluar las eficiencias de *forcing* en el observatorio SCO se combinan medidas de irradiancia global espectral realizadas en tierra, con las obtenidas desde sensores remotos como son el EOA/MODIS y el IAA/TOMS. Esto hace necesario una simultaneidad espacio-temporal entre ambos conjuntos de datos. El criterio temporal elegido está limitado por las horas de pase de ambos satélites sobre la región de estudio, los cuales se encuentran en la franja 11:00-12:30 UTC. En este intervalo de tiempo se promedian las medidas de irradiancia global integradas, las cuales se realizan cada 5 minutos. Este criterio es más restrictivo que el utilizado por otros autores como Fioletov et al. (2004), que realiza promedios de ± 1 hora en torno al pase del satélite. La simultaneidad espacial es diferente según el parámetro utilizado, ya que si bien para el IAA tenemos datos sobre el observatorio denominados datos de *overpass*, para el EOA se calcula su promedio en una rejilla de $\pm 0.5^{\circ}$ centrada en el observatorio SCO.

En el observatorio de IZO sólo es necesario realizar una simultaneidad temporal entre ambos conjuntos de datos. Para comparar los resultados obtenidos con los resultados en el observatorio de SCO, se promedian en el mismo intervalo horario 11:00-12:30 UTC.

Las eficiencias de *forcing*, que se presentan a continuación, se han calculado aplicando el método de la pendiente introducido por Rajeev y Ramanathan (2001). Este método consiste en un análisis de regresión entre la irradiancia global integrada en el rango 290-400 nm y el IAA o el EOA según el camino óptico a 550 nm.

6.3.1. Eficiencia de forcing por unidad de IAA

El índice de aerosoles absorbentes proporcionado por el sensor TOMS es un indicador de la presencia de aerosoles absorbentes en el UV que, en la región de estudio, es fundamentalmente el polvo mineral con origen en el continente africano.

Aplicando los filtros de nubosidad a los días con medidas simultáneas de IAA e irradiancia se obtienen 99 días en la estación cálida frente a 8 en la fría para el observatorio SCO. Este sesgo de los datos hacia la estación cálida viene dado principalmente por la mayor frecuencia de días nublados en la estación fría, representando este conjunto de días el 81% de los datos en la estación cálida y el 19% en la estación fría. Esta distribución de los datos hace necesario en la estación cálida realizar la regresión lineal por intervalos de IAA. Los intervalos han sido seleccionados a partir de 0.6 unidades, valor umbral hallado en dicha estación que nos permite dar el mismo peso a los diferentes rangos de IAA. Mientras en la estación fría dado el escaso número de episodios válidos se realiza la regresión lineal punto a punto. La figura 6.10 muestra la dependencia de los valores de


irradiancia global integrada en ambas estaciones cálida (a) y fría (b) frente a los valores del IAA.

Figura 6.10. Variación de la irradiancia global integrada en el observatorio SCO en las estaciones fría (a) y cálida (b) durante el periodo de estudio 2002-2003.

El comportamiento en ambos periodos estaciónales es el mismo, observándose una clara disminución de los niveles de irradiancia al aumentar el IAA. Las eficiencias de *forcing* por unidad de IAA obtenidas son: -2.90 ± 0.63 y -8.2 ± 4.1 Wm⁻² por unidad de IAA en las estaciones cálida y fría respectivamente, con coeficientes de correlación del 0.84 en la estación cálida y de 0.40 en la fría. Las diferencias entre ambos periodos estaciónales se evaluarán más adelante en función de las masas de aire.

6.3.2. Eficiencia de forcing por unidad de EOA

Para obtener la eficiencia de *forcing* por unidad de espesor óptico en el observatorio SCO, se han promediado los valores de irradiancia medidos en el intervalo horario 11:00-12:30 UTC correspondientes al pase del satélite TERRA

sobre la región de estudio. Nuevamente se eligen días sin nubes, con lo cual se obtienen 118 días válidos, de ellos 87 corresponden a la estación cálida y 31 a la fría, esto corresponde al 97% y al 74% del total de datos en ambas épocas del año en el observatorio SCO. El análisis de regresión se lleva a cabo entre los valores de irradiancia promedio y el EOA proporcionado por el sensor MODIS a 470 y 550 nm según el camino óptico (ecuación 6.7).

$$\mu_{470/550} = \tau_{470/550} / \cos(\theta) \tag{6.7}$$

donde θ es el ángulo cenital solar.



Figura 6.11. Frecuencia de ocurrencia (%) a intervalos de 0.1 del EOA a 470 y 550 nm en el observatorio de SCO durante el periodo 2002-2003 en las estaciones cálida (columna de la izquierda) y fría (a la derecha).

Dado que la frecuencia de ocurrencia de los distintos valores de EOA se concentra en rangos pequeños (figura 6.11), se ha realizado el promedio de la irradiancia global integrada por intervalos de EOA de 0.2 unidades, con lo que es posible darle el mismo peso a cada rango en la regresión lineal. En la figura 6.12 se muestra estos ajustes por época del año.



Figura 6.12. Variación de la irradiancia global integrada por rango de 0.2 unidades de μ_{470} (a) y μ_{550} (b) en el observatorio de SCO durante el periodo 2002-2003.

En esta figura se observa una clara disminución de la irradiancia a medida que aumenta el EOA, esto es, con la presencia de aerosoles. Así la eficiencia de *forcing*, que corresponde con la pendiente de la regresión anterior, es de $-11.1 \pm 1.8 \text{ W/m}^2 \tau_{470} \text{ y} - 8.8 \pm 1.4 \text{ W/m}^2 \tau_{550}$ en la estación cálida, mientras que para la fría es de $-7.2 \pm 4.9 \text{ W/m}^2 \cdot \tau_{470} \text{ y} - 6.8 \pm 1.5 \text{ W/m}^2 \cdot \tau_{550}$.

Para el observatorio de IZO sólo se disponen de datos de espesor óptico para 2002 y mitad de 2003 (enero-mayo). Se observa, figura 6.13, que el 80% de los valores de espesor óptico a 500 nm se encuentran por debajo de 0.1, evidenciando unas condiciones limpias (ausencia de aerosoles) durante la mayor parte del periodo de estudio. La figura 6.14 muestra la atenuación en la irradiancia global por incremento de espesor óptico en la estación cálida, mientras que durante la estación fría no se encuentra correlación.



Figura 6.13. Frecuencia de ocurrencia (%) a intervalos de 0.02 del EOA a 500 nm en el observatorio de IZO durante el periodo 2002-2003 en la estación fría (a) y cálida (b).



Figura 6.14. Variación de la irradiancia global integrada por unidad de μ_{500} en el observatorio de IZO durante el periodo 2002-2003.

La mayor eficiencia de *forcing* en el observatorio de IZO se debe principalmente a la diferencia en el rango de espesores ópticos medidos en ambos observatorios. Para comprobar este efecto se han calculado las eficiencias de *forcing* que cabría esperar teóricamente en cada observatorio para el mismo tipo de aerosol (figura 6.15). Estos valores se han obtenido a partir de la simulación de la irradiancia global en ambos observatorios para una situación de intrusión de polvo mineral en los respectivos rangos de espesor óptico experimentales. Los valores de eficiencia de *forcing* experimentales son del orden de los obtenidos teóricamente, $-13.6 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{500}$ en el observatorio de SCO y $-20.8 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{500}$ en IZO. Nótese además como para SCO el hecho de considerar todo el rango de espesores óptico disminuye la eficiencia en 1 Wm⁻²/ τ_{500} . Este efecto se ha encontrado en trabajos similares (Conant et al., 2003; Li et al., 2004), en los que apuntan a la moderación que sufre la eficiencia de *forcing* a medida que aumenta el espesor óptico de aerosoles debido a la atenuación de la radiación y los procesos de dispersión múltiple.



Figura 6.15. Variación de la irradiancia global integrada por unidad de μ_{500} teórica en los observatorios de IZO y SCO para los rangos de espesor óptico experimentales. En azul se representa la variación de irradiancia global integrada en SCO si se considera el mismo rango de EOA que en IZO.

6.3.3. Eficiencia de forcing y masas de aire

Combinando la información sobre la cantidad de aerosoles y sus propiedades ópticas es posible evaluar la eficiencia de *forcing* según los diferentes tipos de aerosoles que caracteriza el observatorio de estudio, SCO, polvo mineral y aerosol

marítimo. Para determinar estos valores se ha realizado un análisis de regresión lineal entre la irradiancia global integrada y los parámetros EOA e IAA para cada tipo de masa de aire y época del año.

En el apartado 6.3.1 se evaluó la eficiencia de *forcing* por unidad de IAA en ambos periodos estaciónales para el observatorio de SCO, encontrándose tan sólo 8 días válidos en la estación fría y 89 en la cálida. Por lo tanto sólo es posible evaluar esta eficiencia de *forcing* por tipo de masa de aire en la estación cálida. En esta estación solo 19 días se corresponden con masas de aire que pueden transportar polvo mineral hacia el observatorio, esto es, masas de aire EAM, las cuales no presentan correlación con el IAA y por tanto no es posible determinar la eficiencia de forcing con este parámetro.

La eficiencia de *forcing* por unidad de espesor óptico nos permite comparar los resultados encontrados con estudios similares. El conjunto de episodios a estudiar en esta estación, al eliminar los días con contaminación nubosa e intersectar las bases de datos de EOA y de energía UV, es de 10 episodios de transporte de polvo mineral en la estación cálida y 11 en la fría. En la figura 6.16 se presentan las eficiencias de *forcing* en estos casos de intrusión de polvo mineral.

Se obtiene una clara disminución de los niveles de radiación UV durante eventos de intrusión de polvo mineral, con eficiencias de *forcing* de -12.8 ± 3.4 W/m² τ_{470} a -14.6 ± 4.2 W/m² τ_{500} en la estación cálida y de -12.5 ± 2.2 W/m² τ_{470} a -13.7 ± 2.5 W/m² τ_{500} en la fría. Los coeficientes de correlación son del 67% y 78% para las regresiones a 470 nm y de 80% y 88% a 550 nm en las estaciones cálidas y frías.

Al igual que ocurría en el caso del forzamiento radiativo existen pocos estudios comparables, no obstante, en los estudios citados anteriormente sobre polvo mineral: Meloni et al. (2004), obtiene una eficiencia de *forcing* instantánea que oscila entre $-39.3 \text{ y} -79.0 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{0.5}$ en el rango visible del espectro solar; las obtenidas por Bush y Valero (2003) para la misma región espectral son: $-94 \pm 13 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{0.5}$, $-42.2 \pm 4.8 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{0.5}$, $-21.8 \pm 3.8\% \text{ y} -26.7 \pm 3.3\%$ que corresponden a valores instantáneos, al promedio diario, al *fractional forcing*

efficiency (eficiencia de *forcing* respecto al TOA) y el promedio diario de ésta última respectivamente. Si bien estos valores son considerablemente más altos hay que tener en cuenta que el polvo mineral estudiado en cada uno de ellos procede de regiones fuente diferente: África y Asia, así como la región espectral de trabajo (visible y UV respectivamente) y el rango de espesores ópticos.



Figura 6.16. Variación de la irradiancia global integrada con el EOA en el camino óptico a 470 nm (a) y 550 nm (b) en el observatorio SCO para eventos de intrusión de polvo mineral durante las estaciones cálida y fría de 2002-2003.

6.3.4. Eficiencia de forcing en VELETA2002

La campaña VELETA2002 descrita en el Capítulo 5, ha proporcionado una buena oportunidad para evaluar la eficiencia de *forcing* de aerosoles antropogénicos debilmente absorbentes. Para realizar este estudio se han seleccionado, de entre todas las estaciones de medida, las de Armilla (37.13°N 3.32°W, 691 m.s.n.m.) y Sabinas (37.12°N 3.43°W, 2200 m.s.n.m.) debido a sus localizaciones y condiciones. La primera de ellas se encuentra dentro de la capa de mezcla marítima y se ve afectada principalmente por aerosol urbano (Alados-Arboledas et al., 2003) dada la cercanía de ésta a la ciudad de Granada. Por otro

lado, la estación de Sabinas se encuentra en el límite superior de la capa de mezcla y por tanto en muchas ocasiones bajo condiciones de fondo.

La situación sinóptica durante la campaña, celebrada del 7 al 20 de julio de 2002, estuvo gobernada principalmente por el sistema de alta presión de las Azores, el cual inyecta aire limpio y seco con dirección norte sobre la Península Ibérica. Sin embargo, este patrón meteorológico cambió del 17 al 20 de julio debido al desarrollo de un sistema de baja presión sobre el Norte del continente africano. En la figura 6.19 se muestran las retro-trayectorias isentrópicas calculadas a cuatro niveles (691, 2200, 3398 y 5000 m.s.n.m) donde los tres primeros corresponden a la altitud de las estaciones: Armilla, Sabinas y Veleta. Las trayectorias mostradas corresponden a los días en los que se produce un cambio en la situación sinóptica. Al igual que para la región de Canarias, éstas han sido calculadas con el modelo HYSPLIT4 (Draxler y Hess, 1997) a las 12:00 UTC.



Figura 6.17. Retro-trayectorias isentrópicas calculadas sobre la estación de Armilla a los niveles de: 691, 2200, 3398 y 5000 m.s.n.m a las 12:00 UTC.

Se observa como en los cuatro primeros días de la campaña, del 10 al 13 de julio, las trayectorias tienen origen en el océano Atlántico. Sin embargo, a partir del día 14 de julio la situación cambia: durante los tres días siguientes las masas de aire provienen del norte de la península terminando los últimos días, del 18 al 20, bajo la influencia de masas de aire con origen en Europa y que pasan gran parte de su tiempo sobre el Mediterráneo en niveles bajos.

En esta región existen además tres estaciones de la red europea EMEP (*European Monitoring Evaluation Programme, http://www.emep.int/*) que proporcionan, junto con otros datos, información sobre el material particulado total, TSP, y con diámetro inferior a 10 µm, PM10. Estas estaciones son: Constitución P.F. (37.19°N 3.62°W) y Granada Norte (37.19°N 3.61°W) de tipo urbano y la estación de fondo rural de Víznar (37.24°N 3.47°W), todas ellas localizadas en la provincia de Granada (figura 6.18).



Figura 6.18. Niveles promedios diarios de PM10, en el eje izquierdo, para las estaciones de Constitución P.F., Granada Norte y Víznar. También se presentan en el eje derecho los niveles de TSP registrados en la estación de fondo de Víznar durante la campaña VELETA2002.

Los niveles de PM10 durante la campaña son inferiores a 34 μ g/m³, que es el valor promedio en las tres estaciones, hasta el 17 de julio donde empiezan a incrementarse debido a la llegada de aire con origen en el Mediterráneo. Los niveles de TSP de la estación de fondo de Víznar muestran igualmente el mismo comportamiento.

Dado que no existen datos suficientes para evaluar el forzamiento radiativo de de los dos tipos de aerosol presentes: urbano y polvo mineral, este estudio se centra en el periodo de días del 10 al 17 de julio, en el que el aerosol predominante es de tipo urbano.

La irradiancia global espectral se midió en ambas estaciones con dos espectrorradiómetros: un Brewer MKIII (ARB), que fue el equipo de referencia de la intercomparación de este tipo de instrumentos, y el Bentham DM150 (UGR), cuyo cociente con el anterior fue de 1.00 ± 0.01 (Capítulo 5). El primero de ellos se situó en la estación de Armilla y midió irradiancia global espectral en el rango de 290 a 363 nm desde el día 10 al 19 de julio, mientras que el segundo midió desde el 13 al 19 de julio en la estación de Sabinas en el rango 290 a 400 nm. No obstante, al eliminar los días con nubes aplicando los criterios establecidos para la región de Canarias, el número de días válidos se reduce a 9 días (10-18 julio) en Armilla y 5 (13, 14, 15, 16 y 18 de julio) en Sabinas.

Los valores de EOA utilizados en este trabajo son obtenidos a partir de la inversión de las medidas de radiación de los fotómetros solares CIMEL. Éste tipo de fotómetros solares son los empleados en la red mundial AERONET (Holben et al., 1998) destinada a medir propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos. Este instrumento está formando por un doble detector que le permite medir radiancia directa y de cielo. De entre todos los participantes en esta campaña se utilizaron los pertenecientes a la Universidad de Granada, (#307 y #394) y el perteneciente a la NASA, #109, que está incluido en la red AERONET. Los dos primeros estuvieron midiendo en las estaciones de estudio, Armilla y Sabinas, y el último se ha utilizado para evaluar la calibración desarrollada en esta campaña (Estellés et al., 2005).

Al igual que ocurrió con los espectroradiómetros, estos fotómetros fueron calibrados e intercomparados durante la primera semana de la campaña. La calibración de estos equipos se llevó a cabo a través de los ajustes tipo Langley (Harrison et al., 1995) realizados durante las mañanas del 8 al 11 de julio en la estación localizada a 2103 m.s.n.m. Se tomó como referencia el CIMEL de la Universidad de Granada #307 dado que éste midió 14 días en estaciones situadas por encima de los 2200 m.s.n.m siendo sus ajustes Langleys de muy buena calidad, con coeficientes de correlación de 0.999 (figura 6.19). Estos coeficientes fueron calculados como el promedio de los obtenidos en los días con menor carga de aerosoles, esto es, espesores ópticos inferiores a 0.09 a 670 nm (tabla 6.6).



Figura 6.19. Calibraciones tipo Langley para el CIMEL #307 durante la mañana del 16 de julio.

Longitud de onda (nm)	$V_0(a.u)$	Desv. estándar	% Error
1020	3526	20	0.6
870	4936	26	0.5
670	9508	38	0.4
440	3971	28	0.7
380	33057	329	1.0
340	21024	244	1.2

Tabla 6.6. Coeficientes de calibración y desviación estándar obtenidos con el CIMEL #307.

Estos coeficientes de calibración han sido comparado con los proporcionados por el CIMEL #109 perteneciente a la red mundial AERONET, mostrando una desviación inferior al 1% para la mayoría de las longitudes de onda, con las excepciones de 340 nm con una desviación del 3.8% y 670 nm con una desviación de 1.6%. La incertidumbre en la obtención de estos coeficientes de calibración se encuentra entre 1-2% (Holben et al., 1998; Eck et al., 1999), por lo que la calibración realizada en la campaña es consistente con la proporcionada por la red AERONET.

Una vez realizada la calibración, ésta ha sido transferida al resto de fotómetros aprovechando las medidas simultáneas realizadas durante la primera semana de la campaña. El criterio establecido para transferir esta calibración ha sido: masas ópticas inferiores a 3.5, condiciones atmosféricas estables para evitar cambios rápidos en el EOA y medidas simultáneas (Estellés et al., 2005). Para evaluar la intercomparación de estos equipos se calcularon los siguientes parámetros estadísticos: desviación cuadrática media (*Root Mean Square Deviation, RMSD*), desviación promedio del sesgo (*Mean bias deviation, MBD*) y desviación estándar, STD, (tabla 6.7).

#109			#394				
λ (nm)	RMSD	MBD	STD	λ (nm)	RMSD	MBD	STD
340	0.009	0.008	0.005	340	0.710	0.690	0.150
380	0.008	0.007	0.004	380	0.012	-0.003	0.012
440	0.003	0.000	0.003	440	0.010	-0.002	0.010
670	0.008	-0.006	0.005	670	0.010	-0.001	0.010
870	0.004	-0.001	0.003	870	0.007	-0.002	0.007
1020	0.006	0.001	0.006	1020	0.014	-0.003	0.014

Tabla 6.7. Estadísticos entre los fotómetros de #109 y #394 respecto al elegido como referencia, #307.

Aunque estos fotómetros proporcionan EOA en el rango 340 a 1020 nm, debido a la región espectral en estudio se han seleccionado los EOA a 380 y 400 nm para evaluar la eficiencia de *forcing*. En la tabla 6.8 se puede observar como la desviación estándar entre los CIMEL elegidos para estimar el forzamiento radiativo a estas longitudes de onda son 0.010 y 0.008 respectivamente. La comparación con

el estándar AERONET #109 presenta un valor de 0.004 a 380 nm y 0.003 a 440 nm.



Figura 6.20. Frecuencia de ocurrencia (%) del espesor óptico de aerosoles en columna para las estaciones de Armilla (a) y Sabinas (b) desde el 10 al 19 de julio de 2002, en el primer caso y del 16 al 19 en el segundo.



Figura 6.21. Evolución temporal del EOA a 380 y 440 nm para los observatorios de Armilla (a) y Sabinas (b) durante el periodo de estudio.

La figura 6.20 muestra los histogramas de frecuencia de ocurrencia (%) del EOA a intervalos de 0.1 unidades, en los observatorios de Armilla y Sabinas, a las longitudes de onda antes comentadas. Y en la figura 6.21 se presenta para ambos observatorios y longitudes de onda la evolución temporal del EOA durante el periodo de estudio, en la que se observa un claro aumento del EOA a partir del 18 de julio en ambos observatorios debido a la llegada de polvo mineral procedente del continente africano.

Al igual que en el estudios realizados en la región de Canarias, la eficiencia de *forcing* se ha obtenido a través del método de la pendiente. Dado que en este caso los equipos presentan simultaneidad espacio-temporal en sus medidas, se ha podido calcular para ambas estaciones una eficiencia de *forcing* instantánea (F_e), además de una eficiencia de *forcing* diaria (DF_e). Esta última se obtiene a partir de la integral de las eficiencias de *forcing* instantáneas desde la salida a la puesta del sol promediada a 24 horas (ecuación 6.7).

$$DF_{e} = \frac{1}{24} \int_{t_{1}}^{t_{2}} F_{e}(t) dt$$
(6.7)

En la figuras 6.22 (a) y (b) se muestra las eficiencias de *forcing* instantáneas en las estaciones de Armilla y Sabinas respectivamente. La bondad del análisis de regresión es superior al 90% en todos los casos. Las correspondientes eficiencias de *forcing* diarias para la estación de Armilla son de $-2.7 \pm 0.5 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{380} \text{ y}$ $-2.9 \pm 0.5 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{440}$; y en la estación de Sabinas de $-3.2 \pm 0.6 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{380} \text{ y}$ $-3.4 \pm 0.6 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{440}$. Al igual que ocurría con el forzamiento radiativo es posible referir la eficiencia de *forcing* respecto al TOA a la que se denomina *fractional forcing efficiency*, ΔFF_e , y su promedio diario, ΔFDF_e . Los valores obtenidos en estas estaciones de medida son: $-8.0 \pm 1.4\%/\tau_{380} \text{ y} -8.6 \pm 1.3\%/\tau_{440}$ en Armilla, y $-12.0 \pm 2.3 \%/\tau_{380} \text{ y} -12.6 \pm 2.3 \%/\tau_{440}$ en Sabinas (Díaz et al., 2006).



Figura 6.22. Eficiencia de forcing instantánea en la estación de Armilla (a) y de Sabinas (b) por unidad de espesor óptico a 380 y 440 nm.

La eficiencia de *forcing* instantáneas para la estación de Armilla en torno al mediodía solar es de $-10.3 \pm 1.2 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{440}$, ligeramente inferior a los $-12.8 \pm 3.4 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{470}$ obtenidos en Santa Cruz de Tenerife durante la estación cálida en condiciones de intrusión de polvo mineral. También hay que tener presenta el rango de espesores ópticos en cada estación, mientras en Armilla oscilan entre 0.05 y 0.5 a 440 nm en SCO están en el rango 0.02-0.8 a 470 nm.

Comparando los valores de eficiencia diaria referidas al TOA con los encontrados en la literatura, como los de Bush y Valero (2003) en el observatorio de Gosan (Corea), $-42.2 \pm 4.8 \text{ Wm}^{-2} / \tau_{500}$ en el rango espectral de 400 a 700 nm, se observa una notable diferencia, debida principalmente al tipo de aerosol que afecta a ambos observatorios aerosol antropogénico, Armilla, y polvo mineral, Gosan.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

7.1. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las principales conclusiones del trabajo realizado.

1. Se ha elaborado una climatología de las masas de aire que llegan a los observatorios de medida, SCO e IZO, basada en la contribución de las principales fuentes de aerosoles que afectan a la región de Canarias en el periodo 1948-2004.

2. Hemos desarrollado dos metodologías nuevas para la clasificación de las masas de aire. La principal novedad de esta clasificación consiste en el empleo de los tiempos de permanencia según sector geográfico y altura. La primera de ellas se basa en la técnica de análisis de conglomerados y la segunda emplea lógica difusa. Ambas metodologías muestran resultados análogos.

3. El estudio de los valores obtenidos mediante el análisis de conglomerados y lógica difusa muestran que las masas de aire del sector Atlántico son las que caracterizan ambos observatorios, con la diferencia en altura entre ambas: masas de aire con origen y desarrollo en este sector sobre los 2 Km, OMT, en el caso de IZO, y por debajo de 2 Km, MAL, para SCO. Así en IZO éstas representan el 44.0% del total y un 47.0% SCO. Estas masas de aire muestran además una clara variación estacional aumentando en un 7.5% y en un 25.0% en la estación cálida respecto de la fría para las estaciones IZO y SCO respectivamente. Sus máximos se obtienen en junio con valores de un 55.0% en IZO y un 69.0% en SCO; mientras sus mínimos se alcanzan en abril, en el caso de las OMT en IZO con 40.0% y 30.0% en enero en el caso de las MAL en SCO. El segundo grupo de masas de aire más importante en ambos observatorios corresponden nuevamente a masas de aire que se desarrollan sobre el océano Atlántico, pero con la diferencia que para IZO lo conforman las MaA (marítimas por debajo de 2 Km), con un 21.3% y para SCO las MAM (marítimas por encima de 2 Km) con un 23.2%. El tercer grupo está formado por masas de aire que atraviesan diferentes sectores (Europeo, Africano y/o marítimo), EAM, con un porcentaje promedio anual de 17.4% en IZO y de un 21.8% en SCO con una variación estacional inferior al 5.0%. Por último, el conglomerado que agrupa las masas de aire que transportan polvo mineral desde el continente africano presentan, AfD, frecuencias de ocurrencia promedio muy diferentes en los dos observatorios: 16.9% en IZO y 8.0% en SCO. Éstas presentan un claro comportamiento estacional en el observatorio de IZO llegando a aumentar más de un 10% de la estación fría a la cálida, manteniéndose prácticamente constante en el observatorio SCO. Los máximos de este tipo de masa de aire se obtienen en agosto para IZO, mientras que éstos se alcanzan en los meses de diciembre y enero en SCO.

4. A partir de las medidas realizadas de los elementos polvo mineral, NO_3^- , NH_4^+ y nss- SO_4^{2-} durante el proyecto internacional *Aerosol Ocean Experiment* (AEROCE), hemos podido caracterizar químicamente los aerosoles transportados en las diferentes masas de aire que llegan al observatorio IZO durante el periodo 1995-1998. Los mayores niveles del polvo mineral y nss- SO_4^{2-} están asociados a masas de aire AfD, 120 ± 180 y $2.8 \pm 3.9 \ \mu\text{g/m}^3$ respectivamente, mientras que los de NO_3^- y NH_4^+ lo están a EAM, 1.3 ± 1.1 y $0.67 \pm 0.71 \ \mu\text{g/m}^3$ respectivamente. Los valores mínimos de los cuatro componentes atmosféricos fueron medidos en el conglomerado MaA: 4.0 ± 8.5 , 0.36 ± 0.30 , 0.08 ± 0.10 y $0.25 \pm 0.25 \ \mu\text{g/m}^3$ para polvo mineral, NO_3^- , NH_4^+ y nss- SO_4^{2-} respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados en el conglomerado OMT. Los resultados obtenidos muestran que este último conglomerado engloba dos tipos de masas de aire: una representativa de las condiciones de fondo en la troposfera libre y otra que es modificada por arrastre de polvo mineral en su camino hacia la estación.

5. Aplicando técnicas estadísticas, pruebas no paramétricas y análisis de regresión lineal, se ha encontrado que los cuatro conglomerados presentan diferente especiación química de estos componentes atmosféricos. Así, en los conglomerados EAM y MaA los aniones NO_3^- y nss- SO_4^{2-} correlacionan bien (60-90%) con el catión NH_4^+ , lo que indica que las especies representativas en ambos conglomerados son el sulfato y nitrato amónico. En el conglomerado OMT se observa un cambio en las correlaciones entre las distintas especies químicas de los dos primeros años de estudio a los dos últimos. Durante 1995 y 1996 existe una

baja correlación (25-49%) entre nss- SO_4^{2-}/NH_4^+y NO₃/NH₄⁺, mientras en los dos siguientes, 1997 y 1998 (años ENSO), la correlación aumenta a valores entre 61% y 85%. Las pendientes de la regresión lineal de la suma de los dos aniones $nss\text{-}\,SO_4^{2-}\text{+}\,NO_3^-$ versus $\,NH_4^+\,$ son también mayores en estos dos últimos años que en los dos primeros, evidenciando la presencia de otras especies que dan cuenta del exceso de estos constituyentes. Por último, en el conglomerado AfD el nitrato se encuentra presente principalmente como nitrato amónico con una correlación del 65% desde 1996 a 1998, mientras que el sulfato no marino no correlaciona con el amonio en los años de estudio. Por otra parte, existe una correlación alta, 70-85%, entre la concentración de polvo mineral y sulfato no marino durante los cuatro años. Esto implica que en este conglomerado la especiación del nss- SO_4^{2-} está asociada a las especies contaminantes gaseosas emitidas desde Europa o África con los componentes del polvo mineral. A partir de estos resultados es posible asumir que en el conglomerado AfD una fracción importante del sulfato está asociada al modo grueso (r $> 0.6 \mu$ m), donde sus propiedades radiativas son menos importantes que en el modo acumulación ($r > 0.6 \mu m$) y debe tenerse en consideración al modelar el efecto radiativo del mismo.

6. El análisis que hemos realizado a las medidas de los sensores TOMS y MODIS a bordo de las plataformas espaciales Nimbus 7 y Earth Probe (pertenecientes a NASA) para el primero, Terra y Aqua para el segundo, nos han permitido caracterizar la región de Canarias en función de los aerosoles presentes en la misma. El primero de estos sensores proporciona información sobre la presencia de aerosoles absorbentes en el UV, que en esta región es polvo mineral con origen en el continente africano, y el segundo nos da el poder de atenuación de los aerosoles en el rango espectral VIS-IR. El análisis de la variación espacial y temporal de estos parámetros en el conjunto de los píxeles que cubren el área (27°N-30°N, 19°W-15°W), 0.04 en EOA y 0.05 en el IAA, indica que la distribución de aerosoles sobre la región de estudio es homogénea. El estudio de las series temporales de éstos, desde el 1978 a 2004 para el IAA y desde 2000 a 2004 para el EOA, revelan un aumento en los últimos años de la presencia de aerosoles durante la estación cálida sobre la región de Canarias presentando su máximo en el

mes de julio. Además, ambas magnitudes reflejan máximos secundarios en febreromarzo y septiembre-octubre.

7. La correlación de estos parámetros con las masas de aire nos ha permitido evaluar la capacidad atenuadora de los mismos. Así, el valor promedio máximo de IAA, 1.4 ± 0.9 , está asociado a las masas de aire que transportan polvo mineral desde el continente africano, AfD. Las masas de aire EAM también tienen una contribución de polvo mineral importante sobre todo en la estación cálida, como refleja su valor promedio, 1.1 ± 1.0 . Por último, los valores mínimos de este parámetro, 0.5 ± 0.5 , están asociados a masas de aire de tipo MAM en la estación fría. La correlación entre masas de aire y EOA presenta el mismo comportamiento: valores máximos en julio, 0.6 ± 0.1 asociado a masas de aire tipo EAM, y valores mínimos en masas de aire marítimas, MAM y MAL, con un promedio a todo el periodo de 0.1 ± 0.0 .

8. Las medidas simultáneas de radiación solar UV llevadas a cabo durante 2002 y 2003 en ambos observatorios han permitido por un lado valorar su variación altitudinal y por otro, evaluar el forzamiento radiativo de los aerosoles atmosféricos en esta región del espectro solar. Los equipos utilizados para obtener estas medidas han sido sometidos a estrictos controles de calidad, QC, pudiendo evaluar su comportamiento en diversas campañas de intercomparación, QA. En ellas éstos han mostrado un acuerdo con los equipos de referencia, superior al 95% para los espectrorradiómetros Bentham y de un 90% para el espectrorradiómetro Optronic. El gradiente promedio de radiación solar UV por kilómetro de ascenso es de 7% y 10% en las estaciones cálida y fría respectivamente.

9. Los valores promedios de forzamiento radiativo diario en la región de Canarias en condiciones de intrusión de polvo mineral africano son: -1.8 ± 0.6 W/m² en el observatorio de IZO y de -2.3 ± 0.5 W/m² en el observatorio SCO durante la estación fría; y en la estación cálida de -2.6 ± 1.6 y -3.1 ± 1.5 W/m² en los observatorios IZO y SCO respectivamente. Se ha evaluado además la eficiencia de los aerosoles atmosféricos en el observatorio SCO para los que se ha obtenido valores de -8.8 ± 1.4 Wm⁻²/ τ_{550} en la estación cálida y de -6.8 ± 1.5 Wm⁻²/ τ_{550} en la fría. Estos niveles se incrementan en el caso de intrusiones de polvo mineral,

 $-14.6 \pm 4.2 \text{ y} - 13.7 \pm 2.5 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{550}$ en las estaciones cálida y fría respectivamente. Para este tipo de aerosol además se ha evaluado la eficiencia de *forcing* por unidad de IAA, siendo ésta de $-2.90 \pm 0.63 \text{ y} - 8.2 \pm 4.1 \text{ Wm}^{-2}/\text{IAA}$ en las estaciones cálida y fría respectivamente. Para el observatorio de IZO la eficiencia de *forcing* en caso de intrusión de polvo mineral durante la estación cálida es de $-30 \pm 4 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{500}$.

10. La metodología desarrollada para determinar la eficiencia de *forcing* de aerosoles en la región de Canarias ha sido aplicada a las medidas realizadas durante la campaña VELETA2002 (Granada) pudiendo evaluar la eficiencia de *forcing* de aerosoles antropogénicos débilmente absorbentes. Los valores instantáneos encontrados, $-10.3 \pm 1.2 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{440}$, son inferiores a los encontrados en el caso de intrusión de polvo mineral $-12.8 \pm 3.4 \text{ Wm}^{-2}/\tau_{470}$ obtenidos en Santa Cruz de Tenerife durante la estación cálida.

11. Los valores de forzamiento radiativo encontrados en ausencia de polvo mineral, -1.4 ± 0.3 a -1.8 ± 0.6 W/m², muestran la importancia del aerosol marítimo en el balance de energía del sistema Tierra-Atmósfera y por tanto debe incluirse en los modelos climáticos.

7.2 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Existen diferentes líneas de investigación que podrían desarrollarse en un futuro a partir de lo expuesto en esta memoria.

La clasificación de masas de aire y su correlación con el índice de aerosoles absorbentes muestran una clara estacionalidad con una marcada variabilidad interanual de éstos, principalmente durante la estación fría. Para explicar estos cambios se hace necesario introducir nuevos parámetros en el análisis, como los índices que dan cuenta de alteraciones de la circulación atmosférica, Oscilación del Atlántico Norte y el ENSO (Oscilación del Sur – El Niño), que se abordarán en futuras líneas de investigación.

El análisis del forzamiento radiativo en función del tipo de aerosol ha puesto de manifiesto la importancia de incluir los aerosoles naturales en modelos de cambio climático, así como la necesidad de realizar el estudio en función de parámetros de tamaño. Por tanto, en futuras líneas de investigación se pretende de un lado aplicar la metodología desarrollada a otros tipos de aerosoles además de evaluar el forzamiento radiativo de los mismos en función de parámetros de tamaño como el radio efectivo.

Apéndice A

INTERCOMPARACIÓN VELETA2002

A.1. FASE DE CALIBRACIÓN

Mediante las calibraciones con lámparas estándar se pretende, de una parte obtener los factores de calibración de cada uno de los instrumentos, y de otra evaluar las posibles variaciones en la medida de la irradiancia espectral de los equipos a lo largo del tiempo, es decir, su estabilidad temporal.

Los instrumentos que han podido ser analizados en la campaña Veleta2002 en lo que se refiere a su estabilidad son UBB, UGR y ULL. Estos espectrorradiómetros midieron lámparas de calibración tanto en su estancia en Armilla durante la fase de intercomparación, como en sus respectivos emplazamientos durante la segunda semana por lo que ha sido posible comprobar su estabilidad.

A continuación se exponen los resultados de la calibración para los espectrorradiómetros UBB y UGR dado que los correspondientes al equipo ULL fueron mostrados en el capítulo 5. Los resultados se han dividido en dos periodos: la primera semana en Armilla y la segunda con cada instrumento en su base de operaciones. Finalmente, se muestra una comparación entre los resultados obtenidos en ambas semanas.

Para esta calibración se han obtenido una serie de parámetros que permiten analizar la estabilidad de los equipos:

- *Cuentas* (C): Niveles digitales generados por cada instrumento en cada medida de las lámparas de calibración.
- *Factores de calibración calculados* (FCC): Dado que se conoce la respuesta espectral de cada lámpara se han obtenido los factores de calibración para cada instrumento y medida según la expresión $FCC(\lambda)=I(\lambda)/C$, donde $I(\lambda)$ es la radiación en W/m^2 que emite la lámpara y C son las cuentas medidas con el espectrorradiómetro. A estos factores de calibración así calculados se les ha denominado "factores de calibración calculados" (FCC).

- Cociente entre los factores de calibración no usados frente a los calculados (FCNU/FCC): Este cociente permite ver si existen diferencias entre los factores de calibración obtenidos por los responsables de los equipos durante la campaña, donde FCNU son los factores de calibración calculados pero no utilizados para evaluar los niveles de energía.
- *Factores de calibración usados* (FCU): factores de calibración calculados y utilizados para generar los datos de irradiancia espectral.

A.1.1. Bentham de Granada (UGR)

A continuación se presentan los factores de calibración obtenidos para este equipo, para cada semana a partir de las medidas de la lámpara Bentham de 100W, CL657872.



Figura 1. Factores de calibración calculados para cada medida de la lámpara en la primera semana.



Figura 2. Factores de calibración calculados para cada medida de la lámpara durante la segunda semana.



Figura 3. Factores de calibración calculados para cada medida de la lámpara en cada semana.

Del análisis de los FCC se observa una diferencia del 5% respecto a los FCU en la primera semana, que llega a ser del 25% en la segunda. A tenor de las medidas de este equipo con respecto al de referencia (apartado A.2) se concluye que los FCC obtenidos durante la campaña no son correctos. Particularmente, los obtenidos con la calibración de la segunda semana, en la que se observa una disminución apreciable en la medida de la lámpara. El equipo presenta un comportamiento excelente en lo que a repetibilidad de las medidas se refiere, así como una óptima calibración en irradiancia con los FCU.

A.1.2. Bentham de Barcelona (UBB)

Se presentan a continuación los FCC obtenidos en Armilla durante la primera semana de la intercomparación y en Veleta durante la segunda semana, a partir de las medidas realizadas con las lámparas Bentham CL6 (CL64375#2, 52, y CL64375#1, 51). Se muestran además los cocientes entre los factores de calibración entre las dos semanas, así como los cocientes con los FCNU proporcionados por los usuarios para la primera semana.

Los FCU son 3.35 veces superiores a los FCC para todas las lámparas, sin embargo, los FCC coinciden con los FCNU calculados por los operadores del equipo lo que apunta a una incorrecta calibración y por tanto a descartar estos factores de calibración. Por otro lado, los datos proporcionados por los FCNU y los FCC para todas las lámparas usadas en las dos semanas podemos indicar que el equipo se ha mostrado muy estable.



Figura 4. Factores de calibración calculados para cada medida de la lámpara 51 (a) y 52 (b).



Figura 5. Promedio y desviación estándar de los cocientes entre los factores usados finalmente y los calculados para cada medida de la lámpara 51 (a) y 52 (b).



Figura 6. Factores de calibración calculados para cada medida de la lámpara 52 durante la segunda semana.



Figura 7. Cociente entre los factores de calibración promedio para la 2^a semana y los de la 1^a semana.

A.2. FASE DE INTERCOMPARACIÓN

Tras corregir los espectros en longitud de onda se ha evaluado su diferencia frente a la referencia común. Ésta ha sido el Brewer del INTA, ya que es un equipo que ha mostrado un comportamiento muy estable durante la intercomparación (Capítulo 5).

A continuación se presentan los cocientes obtenidos para todos equipos participantes y día de intercomparación (con la excepción del equipo ULL mostrado en el capítulo 5). Se han calculado dos tipos de evoluciones, una en función de la longitud de onda y otra del tiempo. Se dan para cada día y tipo de cocientes los diferentes estadísticos: M, media; MBD (*mean bias deviation*) desviación del sesgo promedio; MAD (*mean absolute deviation*) desviación absoluta promedio, y RMSD (*root mean square deviation*) desviación cuadrática media. Para cada día se han obtenido *n* cocientes que se representan por $R_t(\lambda)$, donde *t* es el número de la medida, es decir, t = 1, ... n.

		EQUIPO: UBB D	ia 191	
	М	MBD	MAD	STDEV
Nº DATOS	127	127	127	127
MINIMO	3.19	2.19	0.04	0.05
MAXIMO	3.43	2.43	0.18	0.31
MEDIA	3.34	2.34	0.07	0.09
MEDIANA	3.34	2.34	0.07	0.09
DESV.	0.04	0.04	0.02	0.03
		a)		
	I	EQUIPO: UBB [dia 192	
	М	MBD	MAD	STDEV
NUDATOO	107	107	107	107

	М	MBD	MAD	STDEV
Nº DATOS	127	127	127	127
MINIMO	3.21	2.21	0.03	0.04
MAXIMO	3.48	2.48	0.26	0.46
MEDIA	3.35	2.35	0.06	0.07
MEDIANA	3.35	2.35	0.06	0.06
DESV.	0.04	0.04	0.02	0.04
		b)		

Tabla 1. Estadísticos en función de la longitud de onda para el día 191 (a) y 192 (b).



Figura 8. Cocientes en función de la longitud de onda del equipo UBB frente a la referencia para el día 191 (a) y 192 (b), y en función del tiempo (c) y (d) para los días 191 y 192 respectivamente.

		EQUIPO: UBB I	dia 191	
	М	MBD	MAD	STDEV
Nº DATOS	20	20	20	20
MINIMO	2.85	1.60	0.02	0.03
MAXIMO	3.45	2.11	0.20	0.29
MEDIA	3.32	2.00	0.05	0.09
MEDIANA	3.35	2.03	0.04	0.06
DESV.	0.13	0.11	0.04	0.07

a)						
	Equipo: UBB dia 192					
	М	MBD	MAD	STDEV		
Nº DATOS	17	17	17	17		
MINIMO	3.27	1.96	0.02	0.04		
MAXIMO	3.45	2.12	0.20	0.45		
MEDIA	3.36	2.04	0.06	0.11		
MEDIANA	3.37	2.05	0.04	0.06		
DESV.	0.05	0.04	0.04	0.11		
		b)				

Tabla 2. Estadísticos en función de la longitud de onda para el día 191 (a) y 192 (b).

EOUIPO: UGI DIA 191					
	М	MBD	MAD	STDEV	
Nº DATOS	127	127	127	127	
MINIMO	0.38	-0.62	0.01	0.02	
MAXIMO	1.23	0.23	2.58	4.52	
MEDIA	1.12	0.12	0.09	0.16	
MEDIANA	1.13	0.13	0.02	0.04	
DESV.	0.08	0.08	0.29	0.52	
		a)			
		EQUIPO: UGI DL	a 192		
	М	MBD	MAD	STDEV	
Nº DATOS	127	127	127	127	
MINIMO	1.09	0.09	0.002	0.002	
MAXIMO	1.95	0.95	0.88	1.44	
MEDIA	1.18	0.18	0.03	0.04	
MEDIANA	1.16	0.16	0.10	0.01	
DESV.	0.13	0.13	0.01	0.16	
b)					

Tabla 3. Estadísticos en función de la longitud de onda para el día 191 (a) y 192 (b).



Figura 9. Cocientes en función de la longitud de onda del equipo UGI frente a la referencia para el día 191 (a) y 192 (b), y en función del tiempo (c) y (d) para los días 191 y 192 respectivamente.

I		EQUIPO: UGI DI	A 191			
	М	MBD	MAD	STDEV		
Nº DATOS	17	17	17	17		
MINIMO	0.79	-0.18	0.03	0.06		
MAXIMO	1.24	0.21	0.55	1.69		
MEDIA	1.15	0.13	0.10	0.30		
MEDIANA	1.17	0.15	0.05	0.14		
DESV.	0.11	0.09	0.13	0.41		
a)						
	Equipo: ugi dia 192					
	М	MBD	MAD	STDEV		

EQUID. UGI DIA 172					
	М	MBD	MAD	STDEV	
Nº DATOS	17	17	17	17	
MINIMO	1.16	0.14	0.04	0.10	
MAXIMO	2.27	1.10	1.78	6.05	
MEDIA	1.30	0.26	0.25	0.81	
MEDIANA	1.18	0.16	0.06	0.16	
DESV.	0.32	0.28	0.52	1.77	
		b)			

Tabla 4. Estadísticos en función del tiempo para el día 191 (a) y 192 (b).

Equipo: ugr dia 191					
	М	MBD	MAD	STDEV	
Nº DATOS	127	127	127	127	
MINIMO	0.97	-0.03	0.003	0.004	
MAXIMO	1.03	0.03	0.03	0.04	
MEDIA	1.00	0.002	0.01	0.01	
MEDIANA	1.00	0.004	0.009	0.01	
DESV.	0.014	0.014	0.007	0.008	

a)						
	EQUIPO: UGR DIA 192					
	М	MBD	MAD	STDEV		
Nº DATOS	127	127	127	127		
MINIMO	0.99	-0.01	0.01	0.01		
MAXIMO	1.09	0.09	0.15	0.23		
MEDIA	1.01	0.01	0.02	0.03		
MEDIANA	1.01	0.01	0.02	0.02		
DESV.	0.01	0.01	0.02	0.02		
		b)				

Tabla 5. Estadísticos en función de la longitud de onda para el día 191 (a) y 192 (b).



Figura 10. Cocientes en función de la longitud de onda del equipo UGR frente a la referencia para el día 191 (a) y 192 (b), y en función del tiempo (c) y (d) para los días 191 y 192 respectivamente.
		EQUIPO: UGR D	ia 191	
	М	MBD	MAD	STDEV
Nº DATOS	13	13	13	13
MINIMO	0.83	-0.14	0.01	0.01
MAXIMO	1.53	0.46	0.61	1.15
MEDIA	1.11	0.09	0.15	0.27
MEDIANA	1.01	0.005	0.02	0.03
DESV.	0.23	0.20	0.24	0.44

a)									
Equipo: ugr dia 192									
	M MBD MAD STDEV								
Nº DATOS	19	19	19	19					
MINIMO	0.98	-0.02	0.007	0.01					
MAXIMO	1.94	0.81	1.11 2.20						
MEDIA	1.28	0.24	0.32	0.63					
MEDIANA	1.09	0.08	0.028	0.07					
DESV.	0.33	0.29	0.38	0.76					
		b)							

Tabla 6. Estadísticos en función del tiempo para el día 191 (a) y 192 (b).

Equipo: urm dia 191									
	М	MBD	MAD	STDEV					
Nº DATOS	127	127	127	127					
MINIMO	1.04	0.04	0.04	0.06					
MAXIMO	1.79	0.79	0.91	1.64					
MEDIA	1.14	0.14	0.09	0.13					
MEDIANA	1.13	0.13	0.06	0.08					
DESV.	0.8	0.08	0.10	0.19					

a)									
Equipo: urm dia 192									
	M MBD MAD STDEV								
Nº DATOS	127	127	127	127					
MINIMO	1.02	0.02	0.03	0.04					
MAXIMO	1.24	0.24	0.15	0.21					
MEDIA	1.10	0.10	0.06	0.08					
MEDIANA	1.10	0.10	0.05	0.07					
DESV.	0.03	0.03	0.02	0.04					
		b)							

Tabla 7. Estadísticos en función de la longitud de onda para los días 191 (a) y 192 (b).



Figura 11. Cocientes en función de la longitud de onda del equipo URM frente a la referencia para el día 191 (a) y 192 (b), y en función del tiempo (c) y (d) para los días 191 y 192 respectivamente.

EQUIPO: URM DIA 191								
	M MBD MAD STDE							
Nº DATOS	54	54	54	54				
MINIMO	0.91	-0.08	0.02	0.03				
MAXIMO	1.65	0.56	0.40	1.16				
MEDIA	1.14	0.12	0.06	0.12				
MEDIANA	1.15	0.13	0.05	0.07				
DESV.	0.11	0.10	0.05	0.17				

		a)							
Equipo: urm dia 192									
	M MBD MAD STDEV								
Nº DATOS	40	40	40	40					
MINIMO	0.90	-0.09	0.02	0.03					
MAXIMO	1.24	0.21	0.10	0.10 0.16					
MEDIA	1.10	0.08	0.04	0.07					
MEDIANA	1.10	0.09	0.03	0.05					
DESV.	0.07	0.06	0.02	0.03					
		b)							

Tabla 8. Estadísticos en función del tiempo para el día 191 (a) y 192 (b).

Equipo: uvo dia 191									
	М	MBD	MAD	STDEV					
Nº DATOS	127	127	127	127					
MINIMO	0.73	-0.27	0.05	0.08					
MAXIMO	1.32	0.32	0.79	0.94					
MEDIA	0.88	-0.12	0.13	0.15					
MEDIANA	0.88	-0.12	0.10	0.12					
DESV.	0.08	0.08	0.10	0.12					

a)									
Equipo: uvo dia 192									
	M MBD MAD STDEV								
Nº DATOS	127	127	127	127					
MINIMO	0.81	-0.19	0.02	0.02					
MAXIMO	1.43	0.43	0.89	1.17					
MEDIA	0.95	-0.05	0.13	0.15					
MEDIANA	0.94	-0.06	0.10	0.11					
DESV.	0.08	0.08	0.12	0.16					
		b)							

Tabla 9. Estadísticos en función de la longitud de onda para los días 191 (a) y 192 (b).



Figura 12. Cocientes en función de la longitud de onda del equipo URM frente a la referencia para el día 191 (a) y 192 (b), y en función del tiempo (c) y (d) para los días 191 y 192 respectivamente.

Equipo: uvo dia 191							
	М	MBD	MAD	STDEV			
Nº DATOS	18	18	18	18			
MINIMO	0.71	-0.25	0.04	0.07			
MAXIMO	1.17	0.15	0.13	0.34			
MEDIA	0.88	-0.10	0.07	0.13			
MEDIANA	0.84	-0.14	0.06	0.09			
DESV.	0.15	0.13	0.02	0.08			
		a)					
EQUIPO: UVO DIA 192							
		Equipo: uvo di	ia 192				
	М	Equipo: uvo di MBD	ia 192 MAD	STDEV			
Nº DATOS	M 17	Equipo: uvo di MBD 17	IA 192 MAD 17	STDEV 17			
Nº DATOS MINIMO	M 17 0.79	EQUIPO: UVO DI MBD 17 -0.11	MAD 17 0.03	STDEV 17 0.08			
N° DATOS MINIMO MAXIMO	M 17 0.79 1.24	EQUIPO: UVO DI MBD 17 -0.11 0.12	MAD 17 0.03 0.12	STDEV 17 0.08 0.53			
N° DATOS MINIMO MAXIMO MEDIA	M 17 0.79 1.24 0.93	EQUIPO: UVO DI MBD 17 -0.11 0.12 -0.04	MAD MAD 17 0.03 0.12 0.04	STDEV 17 0.08 0.53 0.13			
N° DATOS MINIMO MAXIMO MEDIA MEDIANA	M 17 0.79 1.24 0.93 0.88	EQUIPO: UVO DI MBD 17 -0.11 0.12 -0.04 -0.06	MAD 17 0.03 0.12 0.04 0.03	STDEV 17 0.08 0.53 0.13 0.09			
N° DATOS MINIMO MAXIMO MEDIA MEDIANA DESV.	M 17 0.79 1.24 0.93 0.88 0.14	EQUIPO: UVO DI MBD 17 0.11 0.12 0.04 0.06 0.07	MAD MAD 17 0.03 0.12 0.04 0.03 0.02	STDEV 17 0.08 0.53 0.13 0.09 0.12			

Tabla 10. Estadísticos en función del tiempo para el día 191 (a) y 192 (b).

En base a los resultados anteriores se proponen dos posibles correcciones a las desviaciones de los equipos frente a la referencia o equipo patrón. Los ajustes propuestos para cada equipo junto con los estadísticos se presentan a continuación para cada día de la campaña, salvo para los equipos: Optronic ULL presentados en el capítulo 5 y para el Bentham UGR, que no necesita ser corregido.

Equipo: ubb dia 191										
	M MBD		MAD		STDEV					
	Ajuste									
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	20	20	20	20	20	20	20	20		
MEDIA	0.993	0.987	-0.006	-0.012	0.016	0.015	0.026	0.024		
MEDIANA	1.004	0.997	0.003	-0.002	0.012	0.012	0.018	0.017		
DESV.	0.040	0.040	0.034	0.034	0.011	0.010	0.020	0.019		

a)									
EQUIPO: UBB DIA 192									
	Ν	1	ME	3D	MAD		STE	STDEV	
	Ajuste								
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
Nº DATOS	17	17	17	17	17	17	17	17	
MEDIA	1.005	0.999	0.004	-0.001	0.017	0.016	0.034	0.033	
MEDIANA	1.008	1.002	0.007	0.002	0.012	0.011	0.018	0.015	
DESV.	0.016	0.015	0.013	0.013	0.013	0.013	0.033	0.033	

(1).- *Ajuste a una cte:* 3.34

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = 0.0015 \cdot X + 2.8631$

Tabla 11. Estadísticos en función de la longitud de onda para el equipo UBB los días 191 (a) y 192 (b).

Equipo: UBB dia 191										
	N	1	MBD MA		٨D	STI	DEV			
	Ajuste									
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127		
MEDIA	1.000	0.993	-0.001	-0.007	0.023	0.022	0.028	0.027		
MEDIANA	1.000	0.991	-0.001	-0.009	0.022	0.022	0.027	0.026		
DESV.	0.012	0.011	0.012	0.011	0.006	0.006	0.010	0.010		

a)										
Equipo: UBB dia 192										
	Ν	1	ME	3D	MA	AD	STDEV			
	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127		
MEDIA	1.004	0.998	0.004	-0.002	0.017	0.017	0.021	0.021		
MEDIANA	MEDIANA 1.003 0.996 0.003 -0.004 0.017 0.016 0.019 0.01									
DESV.	0.013	0.012	0.013	0.012	0.007	0.007	0.013	0.013		
				· · ·						

(1).- Ajuste a una cte: 3.34

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = 0.0015 \cdot X + 2.8631$

Tabla 12. Estadísticos en función del tiempo para el equipo UBB los días 191 (a) y 192 (b).

Equipo: ugi dia 191											
	N	1	MI	3D	MA	4D	STDEV				
	Ajuste										
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)			
Nº DATOS	17	17	17	17	17	17	17	17			
MEDIA	1.00	1.01	-0.001	0.010	0.089	0.080	0.26	0.25			
MEDIANA	1.02	1.04	0.019	0.030	0.047	0.037	0.12	0.11			
DESV.	0.09	0.09	0.081	0.079	0.110	0.110	0.36	0.35			

a)										
Equipo: UGI dia 192										
	M MBD MAD STDEV									
	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	17	17	17	17	17	17	17	17		
MEDIA	1.13	1.14	0.113	0.121	0.219	0.204	0.71	0.68		
MEDIANA	1.03	1.04	0.025	0.036	0.051	0.040	0.14	0.12		
DESV.	0.28	0.27	0.243	0.235	0.457	0.445	1.54	1.50		

(1).- Ajuste a una cte: 1.15

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = -0.0016 \cdot X + 1.6655$

Tabla 13. Estadísticos en función de la longitud de onda para el equipo UGI los días 191 (a) y 192 (b).

Equipo: ugi dia 191										
	Ν	1	MI	3D	MA	4D	STDEV			
	Ajuste	Ajuste Ajuste		Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127		
MEDIA	1.00	1.01	-0.002	0.01	0.07	0.07	0.13	0.13		
MEDIANA	0.99	1.00	-0.01	-0.000	0.02	0.02	0.43	0.42		
DESV.	0.08	0.07	0.08	0.07	0.22	0.21	0.03	0.03		

a)											
Equipo: ugi dia 192											
	M MBD MAD STDEV										
	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste			
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)			
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127			
MEDIA	1.03	1.04	0.03	0.04	0.03	0.25	0.04	0.04			
MEDIANA	1.01	1.02	0.01	0.02	0.007	0.007	0.01	0.01			
DESV.	0.11	0.10	0.11	0.10	0.08	0.08	0.14	0.13			

(1).- Ajuste a una cte: 1.15

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = -0.0016 \cdot X + 1.6655$

Tabla 14. Estadísticos en función del tiempo para el equipo UGI los días 191 (a) y 192 (b).

EQUIPO: URM DIA 191											
	N	1	MI	3D	MA	4D	STDEV				
	Ajuste										
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)			
Nº DATOS	54	54	54	54	54	54	54	54			
MEDIA	1.04	1.02	0.031	0.016	0.053	0.053	0.11	0.11			
MEDIANA	1.04	1.03	0.039	0.023	0.042	0.042	0.07	0.07			
DESV.	0.10	0.10	0.088	0.087	0.049	0.049	0.16	0.15			

a)										
Equipo: urm dia 192										
	M MBD MAD STDEV									
	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste		
	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $							(2)		
Nº DATOS	40	40	40	40	40	40	40	40		
MEDIA	1.00	0.98	-0.002	-0.017	0.037	0.036	0.06	0.06		
MEDIANA	EDIANA 1.00 0.98 0.0003 -0.015 0.031 0.030 0.05 0.05									
DESV.	0.06	0.06	0.052	0.051	0.014	0.014	0.03	0.03		

(1).- Ajuste a una cte: 1.1

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = 0.0003 \cdot X + 1.0202$

Tabla 15. Estadísticos en función de la longitud de onda para el equipo UGI los días 191 (a) y 192 (b).

Equipo: urm dia 192										
	N	1	MI	3D	MA	AD	STDEV			
	Ajuste									
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127		
MEDIA	1.00	0.98	0.000	-0.02	0.05	0.05	0.08	0.08		
MEDIANA	1.00	0.99	0.004	-0.01	0.04	0.04	0.06	0.06		
DESV.	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03		

a)											
Equipo: urm dia 192											
	M	M MBD MAD STDEV									
	Ajuste (1)	Ajuste (2)	Ajuste (1)	Ajuste (2)	Ajuste (1)	Ajuste (2)	Ajuste (1)	Ajuste (2)			
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127			
MEDIA	1.00	0.98	0.000	-0.02	0.05	0.05	0.08	0.08			
MEDIANA	1.00	0.99	0.004	-0.01	0.04	0.04	0.06	0.06			
DESV.	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03			

(1).- Ajuste a una cte: 1.1

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = 0.0003 \cdot X + 1.0202$

Tabla 16. Estadísticos en función del tiempo para el equipo UGI los días 191 (a) y 192 (b).

Equipo: uvo dia 191											
	Ν	1	MI	3D	MA	AD.	STI	DEV			
	Ajuste										
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)			
Nº DATOS	18	18	18	18	18	18	18	18			
MEDIA	0.978	0.943	-0.019	-0.049	0.073	0.070	0.142	0.137			
MEDIANA	0.928	0.895	-0.062	-0.091	0.063	0.060	0.103	0.097			
DESV.	0.163	0.158	0.141	0.137	0.024	0.024	0.086	0.086			

	a)											
EQUIPO: UVO DIA 192												
	Ν	M MBD MAD STDEV										
	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste	Ajuste				
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)				
Nº DATOS	17	17	17	17	17	17	17	17				
MEDIA	1.032	0.995	0.027	-0.004	0.078	0.075	0.148	0.143				
MEDIANA	VA 0.977 0.942 -0.020 -0.050 0.063 0.060 0.098 0.093											
DESV.	0.156	0.151	0.135	0.130	0.044	0.045	0.130	0.130				

(1).- Ajuste a una cte: 0.9

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = 0.0004 \cdot X + 0.8004$

Tabla 17. Estadísticos en función de la longitud de onda para el equipo UGI los días 191 (a) y 192 (b).

Equipo: uvo dia 191										
	М		Mł	3D	MA	٨D	STI	DEV		
	Ajuste									
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127		
MEDIA	0.978	0.943	-0.022	-0.057	0.140	0.136	0.165	0.160		
MEDIANA	0.975	0.934	-0.025	-0.066	0.112	0.109	0.134	0.128		
DESV.	0.088	0.085	0.088	0.085	0.109	0.107	0.132	0.129		
a)										

d)								
Equipo: uvo dia 192								
	М		MBD		MAD		STDEV	
	Ajuste							
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Nº DATOS	127	127	127	127	127	127	127	127
MEDIA	1.054	1.016	0.054	0.016	0.145	0.140	0.167	0.161
MEDIANA	1.047	1.007	0.047	0.007	0.113	0.108	0.122	0.116
DESV.	0.092	0.090	0.092	0.090	0.133	0.130	0.179	0.175
			1					

(1).- Ajuste a una cte: 0.9

b) (2).- Ajuste a una recta: $Y = 0.0004 \cdot X + 0.8004$

Tabla 18. Estadísticos en función del tiempo onda para el equipo UGI los días 191 (a) y 192 (b).

Bibliografía

- Adedokun, J.A., W.O. Emofurieta and O.A. Adedeji, 1989. Physical, mineralogical and chemical properties of harmattan dust at Ile-Ife, Nigeria. *Theoretical and Applied Climatology*, 40, 161-169.
- Alados-Arboledas, L., J. Lorente, J.A. Martínez-Lozano, V. Cachorro, A. Labajo,
 B. de la Morena, A. Díaz, M. Pujadas, H. Horvath, A.M. Silva, G. Pavese, and
 J. Rodríguez, 2003. VELETA2002 field campaign, *Geophys. Res. Abstracts*, 5, 12218.
- Alados-Arboledas, L., F.J. Olmo, A. Alcántara, H. Lyamani, J. Lorente, A. Martínez-Lozano, V. Cachorro, A. Labajo, B. De La Morena, A. Díaz, M. Pujadas, H. Horvath, A.M. Silva, G. Pavese. 2004. Evolution of aerosol columnar properties at the main station of Armilla during VELETA 2002 field campaign. *Journal of the Aerosol Science*. Vol. 35, pp. 377-378. ISSN: 0021-8502
- Alpert, P., S.O. Krichak, M. Tsidulko, H. Shafir and J.H. Joseph, 2002. A dust prediction system with TOMS initialization. *Mon. Weather Rev.*, 130 (9), 2335-2345.
- Anderson, G.P., S.A. Clough, F.X. Kneizys, J.H. Chetwynd and E.P. Shetle, 1986. "AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0-120 Km)", AFGL-TR-86-0110, AFGL(OPI), *Hanscom AFB*, MA 01736, EE.UU.
- Ávila, A., I. Queralt and M. Alarcón, 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. J. of Geophys. Res., 102, 21977-21996.
- Balairón, L., 1998. "Escenarios climáticos" en Energía y Cambio Climático. Ministerio de Medio Ambiente. Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología. Serie Monografías. Madrid, 39-56.
- Bush, B.C. and F.P.J. Valero, 2003. Surface aerosol radiative forcing at Gosan during the ACE-Asia campaign. J. of Geophys. Res., 108 (D23), 8660.
- Cabrera, S., S. Bozzo and H. Fuenzalida, 1995. Variations in UV-radiation in Chile. J. of Photochemistry and Photobiology, 28 (2), 137-142.
- Cachorro, V.E, R. Vergaz, M.J. Martín, A.J. de Frutos, J.M. Vilaplana and B. de la Morena, 2002. Measurements and estimation of the columnar optical depth of tropospheric aerosols in the UV spectral region. *Annales Geophysicae*, 20 (4), 565-574.

- Cadle, R.D., 1976. Particle in the atmosphere and space. *Reinhold Publication*, New York, EE.UU.
- Caquineau, S., A. Gaudichet, L. Gomes, M.C. Magonthier and B. Chatenet, 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil delivered aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 983-986.
- Carlson, T.N. and J.M. Prospero, 1972. The large scale movement of Saharan air outbreaks over the northern equatorial Atlantic. *J. Appl. Meteorol.*, 11, 283-297.
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae and S.G. Warren, 1987. Oceanic Phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326, 655-661.
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rodher, C.B. Loevy and S. Warren, 1991. Perturbation of Northern Hemisphere radiative balance by anthropogenic sulphate aerosol. *Tellus.*, 43A, 152-163.
- Chiapello, I., G. Bergametti, L. Gomes and B. Chatenet, 1995. An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophys. Res. Lett.*, 22 (23), 3191-3194.
- Chiapello, I. and C. Moulin, 2002. TOMS and METEOSAT satellite records of the variability of Saharan dust transport over the Atlantic during the last two decades (1979-1997). *Geophys. Res. Lett.*, 29 (8), 1176-1176.
- Chin, M., P. Ginoux, S. Kinne, O. Torres, B.N. Holben, B.N. Duncan, R.V. Martin, J.A. Logan, A. Higurashi and T. Nakajima, 2002. Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and Sun photometer measurements. J. of Amos. Sci., 59 (3), 461-483.
- Christopher, S.A. and J.L. Zhang, 2002. Shortwave aerosol radiative forcing from MODIS and CERES observations over the oceans. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (18), 1859-1859.
- Chu, D.A., L.A. Remer, Y.J. Kaufman, B. Schmid, J. Redemann, K. Knobelspiesse, J.D. Chern, J. Livingston, P.B. Russell, X. Xiong and W. Ridgway, 2005. Evaluation of aerosol properties over ocean from Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) during ACE-Asia. J. of Geophys. Res., 110 (D7), 7308-7308.

- Chubachi, S., 1984. Preliminary Results of Ozone Observations at Syowa station from February 1982 to January 1983. *Memoirs of National Institute of Polar Research*, Special Issue N. 34., EE.UU.
- Chylek, P. and J. Wong, 1995. Effect of absorbing aerosols on global radiation budget. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 929-931.
- Cornette, W. and J. Shanks, 1992. Physically reasonable analytic expression for the single-scattering phase function. *Appl. Opt.*, 31, 3152.
- Cornette, W. and J. Shanks, 1995. Physically reasonable analytic expression for the single-scattering phase function: errata. *Appl. Opt.*, 34, 641.
- Cuevas, E., C. Torres, V. Carreño and A. Redondas, 2004. "Meteorological conditions during the intercomparison", en *The first Iberian UV-Visible instruments intercomparison. Final report.* Ministerio de Medio Ambiente. I.S.B.N. 84-8320-274-3. Madrid.
- Cuevas, E., 1995. Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el observatorio de Izaña y su relación con la dinámica atmosférica. Tesis Doctoral, *Facultad de Ciencias Físicas*, Universidad Complutense de Madrid.
- Danielssen, E.F., 1961. Trajectories: isobaric, isentropic and actual. J. Meteor., 18, 479-486.
- De la Morena, B.A., 2004. Characteristics and description of the Atmospheric Sounding Station "El Arenosillo", en *The first Iberian UV-Visible instruments intercomparison. Final report.* Ministerio de Medio Ambiente. I.S.B.N. 84-8320-274-3. Madrid.
- Díaz A.M, Díaz J.P., Expósito F.J., 2002. Size distribution of atmospheric aerosols and radiative properties. *IEEE International Geoscience and Remote Sensing*. I.E.E.E, NEW YORK, NY 10017 USA. ISBN: 0-7803-7536-X
- Díaz A.M, Díaz J.P., Expósito F.J., 2002. Clasificación de masas de aire en la región Nordeste del Atlántico subtropical en función de la distribución de aerosoles. *3^a Asamblea Hispano-Lusa de Geodesia y Geofísica*. Editorial de la Universitat Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-297-8
- Díaz A.M., Expósito F.J., Díaz J. P. 2002. Diseño y desarrollo de un sistema de termostatización para un espectrorradiómetro. *3^a Asamblea Hispano-Lusa de Geodesia y Geofísica*. Editorial de la Universitat Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-297-8

- Díaz A.M, Díaz J.P., Expósito F.J., 2002. Obtención del agua precipitable en columna mediante absorción diferencial aplicada a espesores ópticos de aerosoles. 3^a Asamblea Hispano-Lusa de Geodesia y Geofísica. Editorial de la Universitat Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-297-8
- Díaz A.M, Díaz J.P., Expósito F.J., 2002. Identification and importance of the aerosols sources in the subtropical Northeast Atlantic region. 27th General assembly of the European Geophysical Society. ISSN:1029-7006.
- Díaz, A.M., García, O., Elmrissani, M., Díaz, J.P., Expósito, F.J. 2003. Inter annual variations in the TOMS AI values and the aerosols transport in the Subtropical. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly (EAE03)*. ISSN:1029-7006.
- Díaz, A.M., P. Hernández-Leal, J.P. Díaz and F.J. Expósito, 2003. Relation between TOMS-Al and air masses in the Northeast Atlantic free troposphere, *Advances in Space Research*, 32, 2263-2268.
- Díaz, A.M., García, O.E., Cerdeña, A., Díaz, J.P., Expósito, F.J. 2003. TOMS aerosol index and reflectivity variability in the Subtropical North Atlantic region. *Journal of Aerosol Science*, EAC'03, Vol. 2, 1117-1118. ISSN: 0021-8502.
- Díaz, A.M., García, O.E., Cerdeña, A., Díaz, J.P., Expósito, F.J. 2003. Estudio de dos estrategias para completar la serie de datos del AI-TOMS. *Ministerio de Medio Ambiente. Instituto Nacional de Meteorología.* ISBN 84-8320-251-4.
- Díaz, A.M., J.P. Díaz, F.J. Expósito, A. Cerdeña, J. Lorente, J., R. Pedrós, V. Cachorro, A. Labajo, A., B. de la Morena, B., L. Alados-Arboledas, M. Pujadas, H. Horvath, H., A.M. Silva, G. Pavese, J.A. Gonzalez, M. Arroniz. 2004. Intercomparación de Espectrofotómetros durante la campaña VELETA-2002. 4^a Asamblea Hispano-Portugesa de Geodesia y Geofísica. Vol: SO6.38. Ed. IGIDL, Portugal.
- Díaz, A.M., O. E. García, J. Gonzalez, C. Guirado, F.J. Expósito, J.P. Díaz and J.C. Guerra, 2005. Estructura vertical de las invasiones de polvo mineral sobre las Islas Canarias durante 2004. *Revista de Teledetección* (aceptado).
- Díaz, A.M., J.P. Díaz, F.J. Expósito, P.A. Hernández-Leal, D. Savoie and X. Querol, 2005. Air masses and aerosols chemical components in the Free Troposphere at the Subtropical Northeast Atlantic region. J. of Atmos. Chem. (aceptado).

- Díaz, J.P., F.J. Expósito, C.J. Torres, V. Carreño and A. Redondas, 2000. Simulation of mineral dust effects on UV radiation levels. J. Geophys. Res., (D4), 4979-4992.
- Díaz, J.P., F.J. Expósito, C.J. Torres, F. Herrera, J.M. Prospero and M.C. Romero, 2001. Radiative Properties of Aerosols in Saharan Dust Outbreaks Using Ground-based and Satellite Data: Applications to Radiative Forcing. J. Geophys. Res., 106 (D16), 18403-18417.
- Díaz, J.P., M. Arbelo, F.J. Exposito, G. Podesta, J.M. Prospero and R. Evans, 2001. Relationship between errors in AVHRR-derived sea surface temperature and the TOMS Aerosol Index. *Geophys. Res. Lett.*, 28 (10), 1989-1992.
- Díaz, J.P., F.J. Expósito, A. Redondas, V. Carreño, C. Torres and A.M. Díaz, 2004. "Irradiance absolute calibration of spectroradiometers in laboratory", en *The first Iberian UV-Visible instruments intercomparison. Final report.* Ministerio de Medio Ambiente. I.S.B.N. 84-8320-274-3. Madrid.
- Dorta, P., 1999. Las invasiones de aire sahariano en Canarias. *Consejería de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de Canarias y Caja Rural de Tenerife*, Santa Cruz de Tenerife.
- Dorta, P., M.D. Gelado, S. Mendoza, M.E. Torres, J.J. Hernández, C. Collado, V.F. Siruela, P. Cardona, M.J. Rodríguez and C. Criado, 2003. Selección de tipos de tiempo en Canarias. Un ejemplo: las invasiones de aire sahariano. 1^{er} Encuentro sobre Meteorología y Atmósfera de Canarias, Ministerio de Medio Ambiente, Santa Cruz de Tenerife, págs. 77-79.
- Draxler, R.R. and G.D. Hess, 1997. Description of the Hysplit_4 modeling system, NOAA Tech Memo ERL ARL-224, EE.UU., 24p.
- Dubovik, O., B.N. Holben., T.F. Eck, A. Smirnov, Y.J. Kaufman, M. King, D. Tanré and I. Slutsker, 2002. Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations. J. Atmos. Sci., 59, 590-608.
- Eck, T.F., B.N. Holben, J.S. Reid, O. Dubovik, N.T. O'Neill, I. Slutsker, and S. Kinne, 1999. Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban and desert dust aerosols. *J. Geophys. Res.*, 104, 31333-31349.
- EPA, 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA. Vol. 1. EE.UU.

- Estellés, V., M.P. Utrillas, J.A. Martínez-Lozano, A. Alcántara, L. Alados-Arboledas, F.J. Olmo, J. Lorente, X. de Cabo, V. Cachorro, H. Horvath, A. Labajo, J.M. Vilaplana, J.P. Díaz, A.M. Díaz, A.M. Silva, T. Elias, M. Pujadas, J.A. Rodríguez, J. Cañada and Y. García, 2005. Intercomparison of spectroradiometers and sunphotometers for the determination of the aerosol optical depth during the VELETA2002 field campaign. J. Geophys. Res., (aceptado).
- Font, I., 1956. El tiempo atmosférico en las Islas Canarias. Servicio Meteorológico Nacional INM, Serie A, No. 26. Madrid.
- Frederick, J.E., A.E. Koob, A.D. Alberts and E.C Weatherhead, 1993. Empirical studies of tropospheric transmission in the ultraviolet: Broadband measurements. *J. of Appl. Met.*, 32, 1883-1892.
- Fioletov, V.E., M.G., Kimlin, N. Krotkov, L.J.B. McArthur, J.B. Kerr, D.I. Wardle, J.R. Herman, R. Meltzer, T.W. Mathews and J. Kaurola, 2004. UV index climatology over the United States and Canada from ground-based and satellite estimates. J. of Geophys. Res., 109 (D22), 22308.
- García, O.E., Díaz, A.M., Torres, C.J., Fagundo, I., Díaz, J.P., Expósito, F.J.. 2003. Variations of the radiation levels detected by NOAA-AVHRR (channel1 and channel2) with the effective radius of mineral dust size distribution. EGS-AGU-EUG Joint Assembly (EAE03). ISSN:1029-7006.
- García, O.E., Díaz, A.M., Expósito, F.J., Díaz, J.P., Redondas, A., Carreño, V., Querol, X. 2003. UV energy variation during Saharan dust invasion *Journal of Aerosol Science*, EAC'03, Vol. 2, 1117-1118. ISSN: 0021-8502.
- García, O. E., Díaz, A. M., Díaz, J. P., Expósito, F.J., Redondas, A., Carreño, V. y X. Querol. 2003. Variación de energía UV durante Intrusiones de Polvo Mineral Sahariano. Ministerio de Medio Ambiente. Instituto Nacional de Meteorología. ISBN 84-8320-251-4.
- García, O.E., Díaz, A.M., Torres, C. J., Fagudo, I., Expósito, F.J. y J.P. Díaz. 2003. Cálculo del radio efectivo del polvo mineral a partir de datos AVHRR-NOAA. Ministerio de Medio Ambiente. Instituto Nacional de Meteorología. ISBN 84-8320-251-4.

- Gardiner, B.G. and T.J. Martin, 1997. "On measuring and modelling ultraviolet spectral irradiance", en IRS'96: Current Problems in Atmospheric Radiation, Smith, W.L. and Stamnes, K. (eds.), *Proceedings of the International Radiation Symposium, Fairbanks, Alaska.* 19-24 August 1996, Deepak Publishing, Hampton Virginia, EE.UU., pp. 917-920.
- Gelado-Caballero, M.D., P.J. Dorta, M.E. Torres, J.J. Hernández, C. Collado, V.F. Siruela, P. Cardona and M.J. Rodríguez, 2003. Caracterización del aerosol sahariano en Gran Canaria. *1er Encuentro sobre Meteorología y Atmósfera de Canarias*.
- Ginoux, P. and O. Torres, 2003. Empirical TOMS index for dust aerosol: Applications to model validation and source characterization. *J. of Geophys. Res.*, 108 (D17), 4534-4534.
- Glaccum, R.A. and J.M. Prospero, 1980. Saharan aerosols over the tropical North Atlantic Mineralogy. *Mar. Geol.*, 37, 295-321.
- Grassl, H., 1971. Determination of aerosol size distributions from spectral attenuation measurements. *Appl. Optics*, 10 (11), 2534.
- Gröbner, J., M. Blumthaler and W. Ambach, 1996. Experimental investigation of spectral global irradiance measurement errors due to a non-ideal cosine response. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2493-2496.
- Gröbner J., A. Albold, M. Blumthaler, T. Cabot, A. De la Casinière, J. Lenoble, T. Martin, D. Masserot, M. Müller, R. Philipona, T. Pichler, E. Pougatch, G. Rengarajan, D. Schmucki, G. Seckmeyer, C. Sergent, M.L. Touré, and P. Weihs, 2000. Variability of spectral solar ultraviolet irradiance in an Alpine environment. J. Geophys. Res., 105, 26991-27003.
- Gröbner, J., J. Schreder, S. Kazadzis, A.F. Bais, M. Blumthaler, P. Gorts, R. Tax, T. Koskela, G. Seckmeyer, A.R. Webb and D. Rembges, 2005. Traveling reference spectroradiometer for routine quality assurance of spectral solar ultraviolet irradiance measurements. *Applied Optics*, 44 (25), 5321-5331.
- Gröbner, J. and P. Sperfeld, 2005. Direct traceability of the portable QASUME irradiance scale to the primary irradiance standard of the PTB. *Metrologia*, 42 134-139.
- Harrison, R.M. and C. Pio, 1983. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment*, 17, 1733-1738.

- Harrison, R.M. and M. Jones, 1995. The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere. *The Science of the Total Environment*, 168, 195-214.
- Harrison, R.M. and A.M.N. Kito, 1990. Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment*, 24, 2633-2640.
- Haywood, J., P. Francis, S. Osborne, M. Glew, N. Loeb, E. Highwood, D. Tanre, G. Myhre, P. Formenti and E. Hirst, 2003. Radiative properties and direct radiative effect of Saharan dust measured by the C-130 aircraft during SHADE: 1. Solar spectrum. J. of Geophys. Res., 108 (D18), 8577-8577.
- Herman, J.R., P.K. Bhartia, J. Ziemke, Z. Ahmad and D. Larko, 1996. UV-B increases (1979-92) from decreases in total ozone. *Geophys. Res. Lett.*, 23 2117-2120.
- Herman, J.R. and E. Celarier, 1997. Earth's surface reflectivity climatology at 340-380 nm from TOMS data. J. Geophys. Res., 102, 28003-28012.
- Herman, J.R., P.K. Bhartia, O. Torres, C. Hsu, C. Seftor and E. Celarier, 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS. J. Geophys. Res., 102, 16911-16922.
- Holben, B.N., T.F. Eck, I. Slutsker, J.P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J.A. Reagan, Y. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak and A. Smirnov, 1998. AERONET – a federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Remote Sens. Environ.*, 66, 1-16.
- Hsu, N.C., J.R. Herman, O. Torres, B.N. Holben, D. Tanré, T.F. Eck, A. Smirnov,
 B. Chatenet and F. Lavenu, 1999. Comparisons of the TOMS aerosol index with Sun-photometer aerosol optical thickness: Results and applications. J. Geophys. Res., 104, 6269-6280.
- Hsu, N.C., C.J. Seftor, J.R. Herman, P.K. Bhartia and A.M. Thompson, 1997. Detection of biomass burning smoke and aerosols by TOMS. *Proceedings of the International Radiation Symposium, Fairbanks, Alaska.* 19-24 August 1996, Deepak Publishing, Hampton Virginia, EE.UU., pp. 877-880.
- Hsu, N.C., J.R. Herman and C. Weaver, 2000. Determination of radiative forcing of Saharan dust using combined TOMS and ERBE data. J. of Geophys. Res., 105 (D16), 20649-20661.

- IPCC, 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. IPCC. Cambridge University Press. EE.UU.
- Iqbal, M., 1983. An introduction to solar radiation, *Academic Press*, San Diego, CA, EE.UU.
- Jaenicke, R., 1980. "Natural Aerosols", en Aerosols: Anthropogenic and Natural, Sources and Transport. Kneip, T.J. and Lioy, P.J eds. *The New York Academy* of Sciences, 338. New York, EE.UU. pp 317-329.
- Jang, J.S., C.T. Sun and E. Mizutani, 1997. "Neuro-Fuzzy and Soft Computational Approach to Learning and Machine Intelligence", en Matlab Curriculum Series. *Prentice Hall*, Upper Saddle River, NJ07458, EE.UU.
- Jayaraman, A.D. Lubin, S. Ramachandran, V. Ramanathan, E. Woodbridge, W.D. Collins and K.S. Zalpuri, 1998. Direct observations of aerosol radiative forcing over the tropical Indian Ocean during the January-February 1996 pre-INDOEX cruise. J. of Geophys. Res., 103 (D12), 13827-13836.
- Karyampudi, M.V., S.P. Palm, J.A Reagen, H. Fang, W.B. Grant, R.M. Hoff, C. Moulin, H.F. Pierce, O. Torres, E.V. Browell and S.H. Melfi, 1999. Validation of the Saharan Dust Plume conceptual model using Lidar, Meteosat, and ECMWF data, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 80(6), 1045-1076.
- Kaufman, Y.J. and D. Tanré, 1998. Algorithm for remote sensing of troposheric aerosol from MODIS. [http://modis.gsfc.nasa.gov/].
- Kiehl, J.T. and B.P. Briegleb, 1993. The relative roles of surface aerosol and greenhouse gases in climate forcing. *Science*, 260, 311-314.
- King, M.D., Y. Kaufman, W. Menzel and D. Tanré, 1992. Remote sensing of cloud, aerosol, and water vapor properties from the Moderate Resolution Imaging Spectrometer (MODIS). *IEEE Trans. Geosc. Remote Sens.*, 30, 2-27.
- Krotkov, N.A., P.K. Bhartia, J.R. Herman, V. Fioletov and J. Kerr, 1998. Satellite estimation of spectral surface UV irradiance in the presence of tropospheric aerosols 1. Cloud-free case. *J. of Geophys. Res.*, 103 (D8), 8779-8793.
- Krzyscin, J.W., 2000. Total ozone influence on the surface UV-B radiation in the late spring-summer 1963-1997: An analysis of multiple timescales. *J. of Geophys. Res.*, 105 (D4), 4993-5000.

- Kylling, A., K. Stamnes and S.-C.Tsay, 1995. A reliable and efficient two-stream algorithm for spherical radiative transfer: documentation of accuracy in realistic layered media. *J. Atmos. Chem.*, 21, 115-150.
- Kylling, A., A.F. Bais, M. Blumthaler, J. Schreder, C.S. Zerefos and E. Kosmidis, 1998. Effect of aerosol on solar UV irradiances during tha photochemical activity and solar ultraviolet radiation campaign. J. Geophys. Res., 103, 26051-26060.
- Levy, R.C., L.A. Remer, D. Tanre, Y.J. Kaufman, C. Ichoku, B.N. Holben, J.M. Livingston, P.B. Russell and H. Maring, 2003. Evaluation of the Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) retrievals of dust aerosol over the ocean during PRIDE. J. of Geophys. Res., 108 (D19), 8594-8594.
- Li, F., A.M. Vogelmann and V. Ramanathan, 2004. Saharan dust aerosol radiative forcing measured from space. J. of Climate, 17 (13), 2558-2571.
- Lorente, J., A. Redaño and X. de Cabo, 1994. Influence of urban aerosol on spectral solar irradiance. J. Appl. Meteor., 33, 3, 406-415.
- MacQueen, J.B., 1967. Some Methods for Classification and Analysis of Multivariate Observations. Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 1, 281-297.
- Martínez-Lozano, J.A., M.P. Utrillas, F. Tena and V. Cachorro, 1998. The parametrization of the atmospheric aerosol optical depth using the Angstrom power law. *Solar Energy*, 63, 303-311.
- Martínez-Lozano, J.A., M.P. Utrillas and F. Tena, 1999. Retrieval of the aerosol size distribution from spectroradiometer measurements at a coastal site in the Mediterranean Sea, *Int. J. Remote Sens.*, 20, 2167-2182.
- Mayer, B., G. Seckmeyer and A. Kylling, 1997. Systematic long-term comparison of spectral UV measurements and UVESPC modelling results. *J. Geophys. Res.*, 102, 8755-8767.
- Mayer, B. and A. Kylling, 2005. Technical Note: The libRadtran software package for radiative transfer calculations: Description and examples of use. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1855-1877.
- McGovern, F.M., F. Raes, R. Van Dingenen and H. Maring, 1999. Anthropogenic influences on the chemical and physical properties of aerosols in the Atlantic

subtropical region during July 1994 and July 1995. J. Geophys. Res., 104 (D12), 14309-14319.

- Meloni, D., A. di Sarra, T. di Iorio and G. Fiocco, 2004. Direct radiative forcing of Saharan dust in the Mediterranean from measurements at Lampedusa Island and MISR space-borne observations. *J. Geophys. Res.*, 109 (D8), 8206-8206.
- Merill, J.T., 1994. Isentropic Airflow Probability Analysis. J. Geophys. Res., 99, D12, 25881-25889.
- Mészáros E. and L. Horváth, 1984. Concentration and dry deposition of atmospheric sulphur and nitrogen compounds in Hungary. *Atmos. Environ.*, 18, 1725-1730.
- Milankovitch, M., 1930. Mathematische Klimalehre und Astronomische Theorie der Klimaschwankungen, *Handbuch der Klimalogie*, Band 1 Teil A Borntrager, Berlin.
- Molina L.T. and M.J. Molina, 1986. Absolute absorption cross-sections of ozone in the 185-nm to 350-nm wavelength range. *J. Geophys. Res.*, 91 (D13), 14501-14508.
- Olmo, F.J., J. Vida and L. Alados-Arboledas, 1996. Análisis de la radiación solar de alta montaña y a nivel del mar. Un estudio cualitativo. *Avances en Geodesia y Geofísica*, 1, 265-288.
- Olmo, F.J., J. Tovar, L. Alados-Arboledas, O. Okulov and H.O. Ohvril, 1999. A comparison of ground level solar radiative effects of recent volcanic eruptions. *Atmos. Environ.*, 33 (28), 4589-4596.
- Pio, C.A. and D.A. Lopes, 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. J. of Geophys. Res., 103, 25263-25272.
- Prospero, J.M. and T.N. Carlson, 1972. Vertical and areal distribution of Saharan dust over the western equatorial North Atlantic Ocean. J. Geophys. Res., 77, 5255-5265.
- Prospero, J.M., 1999. Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the Southeastern United States: Implications for regional air quality. J. Geophys. Res., 104, D13, 15917-15927.
- Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres and S. Nicholson, 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the

NIMBUS7 TOMS absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics*, 40 (1), 2-1:2-27.

- Prospero, J.M. and P.J. Lamb, 2003. African droughts and dust transport to the Caribbean: Climate change implications. *Science*, 302 (5647), 1024-1027.
- Pszenny, A., D. Fischer, A. Mendez and M. Zetwo, 1993. Direct comparison of cellulose and quartz fiber filters for sampling submicrometer aerosols in the marine boundary layer, *Atmos. Environ.*, 27A, 281-284.
- Raes, F., R. Van Dingenen, E. Cuevas, P.F.J. Van Velthoven and J.M. Prospero, 1997. Observations of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical Northeast Atlantic: Discussion of processes determining their size distribution. J. Geophys. Res., 102, 21315-21328.
- Rajeev, K. and V. Ramanathan, 2001. Direct observations of clear-sky aerosol radiative forcing from space during the Indian Ocean Experiment. J. Geophys. Res., 106 (D15), 17221-17235.
- Redondas, A., J. Gröbner, J.P. Díaz, F.J. Expósito, C. Torres, V. Carreño and J.M. Vilaplana, 2004. "Intercomparison of solar UV measurements: spectral and broadband instruments", en *The first Iberian UV-Visible instruments intercomparison. Final report.* Ministerio de Medio Ambiente. I.S.B.N. 84-8320-274-3. Madrid.
- Reid, J.S., T.F. Eck, S.A. Christopher, T.B. Hobbs and B. Holben, 1999. Use of the Angström exponent to estimate the variability of optical and physical properties of aging smoke particles in Brazil. J. Geophys. Res., 104, 27473-27489.
- Remer, L.A., D. Tanre, Y.J. Kaufman, C. Ichoku, S. Mattoo, R. Levy, D.A. Chu, B. Holben, O. Dubovik, A. Smirnov, J.V. Martins, R.R. Li and Z. Ahmad, 2002. Validation of MODIS aerosol retrieval over ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (12), 1618.
- Remer, L.A., Y.J. Kaufman, D. Tanre, S. Mattoo, D.A. Chu, J.V. Martins, R.R. Li, C. Ichoku, R.C. Levy, R.G. Kleidman, T.F. Eck, E. Vermote and B.N. Holben, 2005. The MODIS aerosol algorithm, products, and validation. *J. of Atmos. Sci.*, 62 (4), 947-973.
- Reuder, J. and H. Schwander, 1999. Aerosol effects on UV radiation in nonurban regions. J. Geophys. Res., 104, 4065-4077.

- Salomonson, V.V., W.L. Barnes, P.W. Maymon, H.E. Montgomery and H. Ostrow, 1989. MODIS- advanced facility instrument for studies of the earth as a system. *IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens.*, 27 (2), 145-153.
- Sánchez, C., F.J. Olmo and L. Alados-Arboledas, 1999. Aerosol size distribution derived from combined ground based measurements of scattering and extinction. *J. of Aerosol Sci.*, 30 (1), 885-886.
- Sancho, P. and J. de la Cruz, 1992. A five-year climatology of back-trajectories for the Izaña baseline station, Tenerife, Canary Islands, *Atmos. Environ.*, 26, 1081-1096.
- Sauerzopf, H., W. Kaller, S. Seidl, C. Sánchez, F.J. Olmo, L. Alados-Arboledas and H. Horvarth, 1999. Horizontal extinction of urban aerosol in Viena and Granada and the influence of agriculture activities. *J. of Aerosol Sci.*, 30 (1), 633-634.
- Savoie, D. L., 1984. Nitrate and non-sea-salt sulfate aerosols over major regions of the World Ocean: Concentration, sources and fluxes, Ph.D. thesis, *University* of Miami, Florida, EE.UU., 432 pp.
- Schutz, L. and M. Sebert, 1987. Mineral aerosols and source identification. *Aerosol Science*, 18, 1-10.
- Seckmeyer, G., B. Mayer and G. Bernhard, 1998. The 1997 status of solar UV spectroradiometry in Germany. *Results from the national intercomparation of spectroradiometers*. Garmish-Partenkirchen, August 1997, Shaker, Aachen, Germany.
- Slaper, H., H.A.J.M. Reinen, M. Blumtaler, M. Huber and F. Kuik, 1995. Comparing ground level spectrally resolverd solar UV measurements using varios instruments: A technique resolving effect of wavelength shift and slit. *Geophys. Res. Lett.*, 22(20), 2721-2724.
- Slaper, H. and T. Koskela, 1997. Methodology of intercomparing spectral sky measurements, correcting for wavelength shifts, slit function differences and defining a spectral reference; The Nordic Intercomparison of ultraviolet and total ozone instruments at Izaña in October 1996. Final report, *Finnish Meteorological Institute*, No 36, 89-108, ISBN 951-697-475-9, Helsinki.
- Stamnes, K., S.C. Tsay, W. Wiscombe and K. Jayaweera, 1988. Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Opt.*, 27, 12, 2502-09.

- Stamnes, K., S.-C. Tsay, W. Wiscombe, and I. Laszlo, 2000. DISORT, a General-Purpose Fortran Program for Discrete-Ordinate-Method Radiative Transfer in Scattering and Emitting Layered Media: Documentation of Methodology, Tech. rep., Dept. of Physics and Engineering Physics, *Stevens Institute of Technology*, Hoboken, NJ 07030, EE.UU.
- Stolarsky, R.S., A.J. Krueger, M.R. Schoeberl, R.D. McPeters, P.A. Newman and J.C. Alpert, 1986. Nimbus-7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease. *Nature*, 322, 808-810.
- Taylor, K.E. and Penner, J.E., 1994. Response of climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases. *Nature*, 369, 734-737.
- Torres, O., P.K. Bhartia, J.R. Herman, Z. Ahmad and J. Gleason, 1998. Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis. J. Geophys. Res., 103, 17099-17110.
- Torres, O., J.R. Herman, P.K. Bhartia and A. Sinyuk, 2002. Aerosol properties from EP-TOMS near UV observations. *Adv. Space Res.*, in press, 2002a.
- Torres, O., P.K. Bhartia, J.R. Herman, A. Sinyuk and P. Ginoux, 2002. A long term record of aerosol optical depth from TOMS observations and comparison to AERONET measurements. *J. Atmos. Sci.*, 59 (3), 398-413, 2002b.
- Torres, C., E. Cuevas and J.C. Guerra, 2002. Characterization of the marine boundary layer and the free troposphere in the subtropical region over Canary Islands, 3rd Spanish-Portuguese Assembly of Geodesy and Geophysics, Valencia, Spain.
- Twomey, S., 1963. Determination of aerosol size distributions from diffusional decay measurements. *Journal of the Franklin Institute-Engineering and Applied Mathematics*, 275 (2), 121.
- Twomey, S., 1977. Atmospheric aerosols. Elsevier Press. New York. EE.UU
- Utrillas, M.P., R. Pedrós, J.A. Martínez-Lozano and F. Tena, 2000. A new method for detemining the Angstrom turbidity coefficient from broad-band filter measurements. *J. Applied Met.*, 39, 6, 863-874.
- Utrillas, M.P., J.A. Martínez-Lozano, F. Tena, J. Lorente and X. de Cabo, 2001. Estimación de la irradiancia espectral UV mediante el código de transferencia radiativa SMARTS2. *Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica*.

Comunicación S12-26. Ed. Instituto Geográfico Nacional. ISBN: 84-95172-10-0.

- Van de Hulst, H.C., 1957. Light Scattering by Small Particles, *Wiley*, New York, EE.UU.
- Wenny, B.N., J.S. Schafer, J.J. DeLuisi, V.K. Saxena, W.F. Barnard, I.V. Petropavlovski and A.J. Vergamin, 1998. A study of regional aerosol radiative properties and effects on ultraviolet-B radiation. *Geophys. Res. Lett.*, 103, 17083-17097.
- Wilson, W.E. and H.H. Suh, 1997. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies. J. of the Air and Waste management Association, 47 (12), 1238-1249.
- Wiscombe, W. J., 1980. Improved Mie scattering algorithms. *Appl. Opt.*, 19, 1505-1509.
- Woods, T.N., D.K. Prinz, G.J. Rottmann, J. London, P.C. Crane, R.P. Cebula, E. Hilsenrath, G.E. Brueckner, M.D. Andrews, O.R. White, M.E. Van Hoosier, L.E. Floyd, L.C. Herring, B.G. Knapp, C.K. Pankrantz and P.A. Reiser, 1996. Validation of the UARS solar ultraviolet irradiances: Comparison with the Atlas 1 and 2 measurements. J. Geophys. Res., 101, 9541-9569.

Zadeh, L., 1965. Fuzzy sets. Inf. Control, 8, 338-353.